

**Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»**

## Мембранные катализаторы Pt/анодный-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Азиев Р.В., Петухов Д.И.*

*студент 1 курса, студент 5 курса*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[ruslan-aziev@mail.ru](mailto:ruslan-aziev@mail.ru)

В настоящее время внимание многих ученых привлечено к исследованию мембран. Это связано с уникальными свойствами мембран селективно отделять одни вещества от других без значительных энергетических затрат. Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред уже сегодня заняли прочное место в арсенале промышленных технологических процессов. Но особенно интересны с точки зрения химиков мембраны, способные не только избирательно пропускать те или иные вещества, но и избирательно ускорять определенные химические процессы, то есть, одновременно служить и катализаторами. В связи с этим, важной задачей становится подбор материалов обладающих оптимальными свойствами для использования в качестве мембран-носителей для катализаторов – высокая газопроницаемость, низкая извилистость пор и возможность варьировать их диаметр, а также толщину мембраны.

Возможным вариантом искомого материала могут служить пленки на основе оксида алюминия, полученные анодным окислением и обладающие упорядоченной пористой структурой. Варьируя параметры анодирования, возможно получать пленки с необходимыми толщиной и диаметром пор. Кроме того, такие свойства пленок, как наличие цилиндрических пор, высокие термическая и химическая стабильности позволяют говорить о перспективности их использования в качестве носителей для мембранных катализаторов.

В работе были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия методом двухстадийного окисления металлического алюминия в 0,3 М растворе (COOH)<sub>2</sub> при постоянном напряжении 40 В. Удаления барьерного слоя проводили в 5%-ном растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 60°C. Также в рамках данной работы были синтезированы мембранные катализаторы Pt/анодный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом пропитки нагретой до 120°C мембраны анодного оксида 0,025 М раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с последующим восстановлением в атмосфере водорода при 300°C в течение часа.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что средний диаметр пор анодного оксида алюминия составляет 40 нм. Данные измерения газопроницаемости мембран на основе анодного оксида алюминия по индивидуальным газам (CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He) свидетельствуют о том, что основным механизмом проникновения газа через мембрану является кнудсеновская диффузия. Кроме того, измерения показали, что газопроницаемость мембран анодного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нанесения платинового катализатора заметно снижается, что является следствием частичного заполнения пор мембраны веществом катализатора. Также было выполнено измерение каталитической активности полученного мембранного катализатора на модельной реакции гидрирования пропилена. Полученные результаты позволяют утверждать, что при температурах выше 80°C происходит полная конверсия пропилена в пропан.

## Новый одностадийный метод синтеза гидрозолей серебра для функциональной микропечати проводящих дорожек

Алешин Г.Ю.

Студент 1го курса

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: [glebkms@gmail.com](mailto:glebkms@gmail.com)

Использование микропечати является бурно развивающимся современным методом формирования различных устройств гибкой электроники, имеющим близкие перспективы промышленного применения. К одной из основных проблем, связанных с развитием технологии микропечати, относится разработка фундаментальных подходов к технологиям получения расходных материалов («чернил») с необходимыми функциональными свойствами, а также тщательный физико-химический, морфологический, реологический и метрологический анализ полученных суспензий и стабильности. Эта проблема во многом сводится к синтезу и химической модификации разнообразных наночастиц с заданными химическим и фазовым составом и морфологией, а также к изучению поведения таких частиц в исходном растворе и при удалении растворителя из ограниченного объема микрокапли.

В ходе данной работы был предложен новый метод получения золь наночастиц серебра с использованием нитрата серебра как прекурсора, и полиэтиленimina (ПЭИ) как восстановителя и стабилизатора дисперсной системы. Преимущества разработанной методики заключается в том, что она позволяет получать высокостабильные гидрозоли серебра с управляемым размером частиц всего в одну стадию. Размер частиц в суспензиях может составлять от 5 нм до 2,5 мкм и зависит в первую очередь от концентрации прекурсора при фиксированной температуре 90°C и концентрации полиэтиленimina 0.1 масс. % (см. Таблицу 1, столбцы 1, 2).

Методом лазерной доплерометрии в электрофоретической ячейке были определены  $\zeta$ -потенциалы при различных значениях pH. Было показано, что в связи с протонированием оболочки из ПЭИ  $\zeta$ -потенциал возрастает при уменьшении pH вплоть до 3. На основании этих результатов было принято решение оптимизировать методику синтеза добавлением азотной кислоты к раствору прекурсора до pH 3. Полученные при помощи оптимизированной методики гидрозоли характеризовались размерами частиц от 5 до 500 нм и отличались более долговременной стабильностью (см. Таблицу 1, столбцы 3, 4).

Агрегативную устойчивость и размеры частиц определяли методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Оптические свойства суспензий изучали методом спектроскопии поглощения в УФ-видимой области. Золи с размерами частиц 5 – 7 нм в области 405 нм проявляли пик резонансного поглощения, связанный с возбуждением поверхностных плазмонов. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными для серебряных гидрозолей, синтезированных другими методами. Методом ИК-спектроскопии полного внутреннего отражения был проведен анализ состояния поверхностных групп.

Таблица 1. Зависимость размера частиц от концентрации прекурсора.

Без азотной кислоты (pH 7 – 8)		В присутствии азотной кислоты (pH 3)	
Концентрация AgNO <sub>3</sub> , моль/л	Размер частиц, нм	Концентрация AgNO <sub>3</sub> , моль/л	Размер частиц, нм
0,1	2500	0,1	500
0,05	600	0,05	280
0,01	5	0,01	5
0,005	33	0,005	68

## Химические методы синтеза фосфооливина $\text{LiFePO}_4$

*Астафьева К.И.*

*Студентка I года магистратуры*

*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

[a\\_ksen@mail.ru](mailto:a_ksen@mail.ru)

В последнее время фосфаты состава  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) со структурой оливина представляют существенный интерес в качестве активного материала для использования в перезаряжаемых литий-ионных батареях. Из них наибольший интерес представляет  $\text{LiFePO}_4$  благодаря достаточно высокой емкости, низкой стоимости реагентов, их экологической безопасности.

Для  $\text{LiFePO}_4$  потенциал разряда составляет около 3,4 В относительно  $\text{Li/Li}^+$ . Его теоретическая емкость равна 170 мАч/г, что выше достигаемой емкости ныне используемого  $\text{LiCoO}_2$ . Кроме того, он обладает наилучшими электрохимической, структурной и термической стабильностями среди соединений семейства  $\text{LiMPO}_4$ .

Однако существенным недостатком этой фазы является ее низкая электропроводность, из-за чего кинетика диффузии ионов лития через границу раздела  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  затруднена. Для решения этой проблемы существуют два подхода:

- электронную проводимость повышают либо покрывая частицы оливина электропроводящим слоем металла или углерода, либо допируя  $\text{LiFePO}_4$  другими катионами (замещение железа на медь, цирконий и т.п.);
- сокращают диффузионные пути для лития минимизированием размера частиц  $\text{LiFePO}_4$  за счет использования химических методов синтеза.

Поэтому целью нашей работы стала разработка химических методов получения субмикронных порошков фосфооливина и композита  $\text{LiFePO}_4/\text{углерод}$ .

При криохимическом методе синтеза и синтезе с использованием приема пиролиза аэрозоля фосфат лития-железа  $\text{LiFePO}_4$  образуется из кислого раствора прекурсоров ( $\text{pH} \approx 3,5$ ), который готовили, растворяя карбонильное железо в рассчитанном количестве азотной кислоты, добавляя затем в полученный раствор аскорбиновую кислоту (для стабилизации железа в двухвалентном состоянии) и стехиометрические количества карбоната лития и дигидрофосфата аммония. Аскорбиновая кислота в результате термического разложения прекурсоров в инертной атмосфере пиролизировалась с образованием аморфного углерода.

Напротив, при гидротермально-микроволновом синтезе, помимо природы компонентов смеси прекурсоров (изучены  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , аскорбат железа, соль Мора,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и их соотношения (от 1:1:1 до 3:1:1), на образование однофазного  $\text{LiFePO}_4$  влияет величина  $\text{pH}$  раствора. Однофазный продукт образуется лишь из растворов с близкой к нейтральной величине  $\text{pH}$ .

Фосфооливин железа химическим соосаждением получали в две стадии. На первой стадии был синтезирован аморфный фосфат железа  $\text{FePO}_4$  соосаждением из эквимольных растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , с использованием в качестве окислителя концентрированной перекиси водорода. На второй стадии проводили химическое литирование  $\text{FePO}_4$ , используя в качестве восстановителя йодид лития или смесь карбоната лития и щавелевой кислоты.

Образцы были охарактеризованы с использованием методов РФА, СЭМ, БЭТ и ТГА. Полученные всеми методами однофазные порошки  $\text{LiFePO}_4$  характеризуются размером частиц от 60 нм до одного микрона и удельной площадью поверхности от 10 до 90 м<sup>2</sup>/г. Также было исследовано электрохимическое поведение образцов. Наилучшими характеристиками обладают образцы, полученные методом соосаждения, емкость которых составляет порядка 70 мАч/г при плотности тока 20 мА/г.

## Влияние минеральных наполнителей на свойства политетрафторэтилена

Афанасьева Е.С., Григорьева В.П.

Студенты

Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова,

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

[4uka-87@mail.ru](mailto:4uka-87@mail.ru)

Целью работы было исследование влияния минеральных наполнителей - вермикулита и серпентинита месторождений Республики Саха на свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Физико-механические характеристики образцов композитов определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине «UTS-2». Триботехнические характеристики определяли при испытаниях по общепринятым методикам (ГОСТ 11629-75) на серийной машине трения СМЦ-2. Механическое активирование наполнителей проводили в планетарных мельницах АГО-2 (скорость вращения барабанов  $V=3000$  об/мин.) и «Пульверизетте 5» (скорость вращения барабанов  $V=300$  об/мин.) в течение 2 минут. Оценка дисперсности наполнителей до и после активации проведена с использованием микроскопа Olympus BH2, структурные исследования композитов – методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA Prima. Результаты исследований (см. табл.) показывают перспективность использования минеральных наполнителей в качестве наполнителей ПТФЭ. Дисперсность наполнителей до активации составляла в среднем около 50 мкм, после активации от 0,6 до 15 мкм. Наиболее оптимальный комплекс свойств композитов достигнут в результате активации наполнителей в «Пульверизетте-5».

Физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ

Композит	Время активации, мин	Прочность при разрыве $\Delta\sigma_p$ , МПа	Отн. Удл. при разрыве $\Delta\varepsilon_p$ , %	Модуль упругости при разрыве, Е, МПа	Массовый Износ $m$ , мг	Коэфф. трения $f$
ПТФЭ	-	21,3	351,4	479	375	0,04-0,2
ПТФЭ + 2 мас.% вермик	-	17,2	328,3	538	31,40	0,11
	2	16,6	365,8	702	22,4	0,14
ПТФЭ + 5 мас.% вермик.	-	11,3	129,5	650	9,11	0,13
	2	14,1	289,3	667	4,30	0,21
ПТФЭ + 2 мас.% серпент.	-	16,5	317,5	-	1,5	0,2
	2	20,3	320,1	630	2,5	0,18
ПТФЭ + 5 мас.% серпент.	-	14,5	207,2	-	0,03	0,2
	2	17,4	219,1	669	0,4	0,16

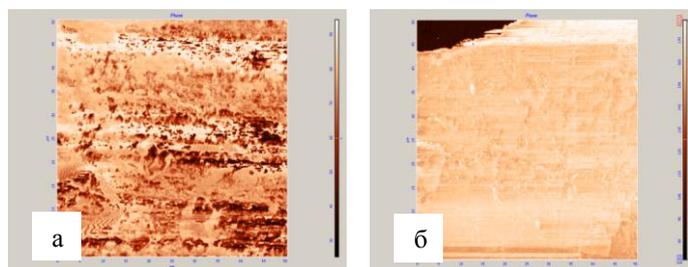


Рис. 1. Фазовые изображения ПТФЭ, содержащего (а) 5 мас. % вермикулита, и (б) и 5 мас. % серпентинита (50x50 мкм).

Исследование микроструктуры методом АСМ поверхности трения композитов показывает образование слоя наполнителя на поверхности образцов. Для получения фазового изображения поверхности трения (рис.) был использован метод модуляции силы. Светлые области соответствуют более высоким амплитудам колебаний кантилевера, т.е. областям с более высокой твердостью (наполнителю).

Очевидно, в процессе трения, в результате трибохимических реакций, активные частицы наполнителя локализуются на поверхностях трения. Этот слой выполняет роль защитного экрана, предохраняющего материал от изнашивания.

# Исследование вискеро́в на основе оксидов ванадия как перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов<sup>1</sup>

*Балахонов С.В.<sup>2</sup>*

*Магистрант 1 г/о*

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

*Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

[balakhonov@inorg.chem.msu.ru](mailto:balakhonov@inorg.chem.msu.ru)

Современное развитие молекулярной наноэлектроники проявляет тенденцию к уменьшению габаритов цифровых микроустройств, основным препятствием чему является сложность уменьшения размеров источников питания, без ухудшения при этом их электрохимических свойств. Решение проблемы следует искать в использовании «мертвых» объемов приборов. Обладая превосходными электрохимическими характеристиками, пленочные электроды нового поколения на основе  $V_2O_5$  способны заполнять «мертвые» пространства устройств за счет своих компактных размеров.

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза вискеро́в на основе оксидов ванадия гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами, а также исследование их физико-химических свойств.

В качестве прекурсора использовали ксерогели  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  и  $Ba_xV_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $x \approx 0.25$ ), которые далее подвергали ГТ обработке в автоклаве при температурах 200–250°C в течение 10–48 часов и ГТ-МВ обработке при давлении 10 атм. в течение 30 мин.

Методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии установлено, что вискеро́ы, синтезированные ГТ методом, представляли собой волокна с толщиной ~50–100 нм и длиной 3–4 мм (аспектное отношение достигало 40000/1). Вискеро́ы, полученные ГТ-МВ методом, обладали меньшей длиной и более узким распределением по ширине кристаллов, что связано с особенностями микроволнового воздействия на реакционную смесь.

По данным РСМА установлен состав вискеро́в. Метод РФЭС показал, что в незамещенном образце Н-вискеро́в присутствует ванадий только со степенью окисления 5+, однако наличие катионов  $Ba^{2+}$  в структуре прекурсора приводит к частичному восстановлению до формы  $V^{4+}$ .

Положения пиков на рентгенограммах вискеро́в, синтезированных ГТ методом, свидетельствует о том, что структура этих соединений различна.

Исследована термическая стабильность полученных образцов. Согласно данным ТГА и РФА установлено, что вплоть до температуры ~280°C происходит трансформация структуры вискеро́в с потерей кристаллизационной воды, после чего образуется фаза  $V_2O_5$ .

Характер зависимостей электросопротивления образцов Ва-замещенных и Н-вискеро́в от температуры, а также данные УФ-видимой спектроскопии, свидетельствуют о том, что эти кристаллы являются примесными полупроводниками.

Методами гальваностатического циклирования и вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства Ва-замещенных вискеро́в. Основным преимуществом данного объекта можно назвать стабильность при циклировании высокой величины разрядной емкости (~140 мАч/г).

Таким образом, синтезированные вискеро́ы являются перспективным электрохимическим материалом, который может быть использован в качестве катода в литий-ионных аккумуляторах нового поколения.

<sup>1</sup> Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-03-00654-а).

<sup>2</sup> Научный руководитель: д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.

## Наноразмерные низкопроцентные катализаторы окисления

*Бекмырза К.Ж.*

*Докторант PhD специальности Физика*

*Мусабек Д.*

*Студент естественно-технического факультета*

*Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан*

[kbtr@mail.ru](mailto:kbtr@mail.ru)

Одним из путей получения каталитических систем, обладающих высокой эффективностью за счет формирования наноразмерных частиц инкапсулированных в полимерную матрицу, рассматривается их закрепление на поверхности неорганических носителей.

Целью исследований является определение условий оптимальной адсорбции водорастворимых полимеров на неорганических носителях и введение солей железа и меди в систему для получения наноразмерных частиц металлов, закрепленных на твердой поверхности.

Описание поверхностных взаимодействий в неоднородных поверхностных молекулярных структурах представляет собой сложную задачу из-за необходимости учета динамики движения взаимодействующих молекул и их статистики, определяющей зависимость скорости процесса от степени покрытия. Применение методов компьютерного моделирования позволяет существенно дополнить экспериментальные данные об условиях образования молекулярных кластеров и влиянии их параметров.

Квантово-химические расчеты являются в настоящее время одним из наиболее важных инструментов физико-химических исследований. Более того, учитывая продолжающееся бурное развитие вычислительной техники, можно сказать, что это направление является магистральным [1,2].

В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера для стационарных состояний.

Анализ геометрии и межатомных расстояний в цепочке полимера ПЭГ

Рассчитанные геометрические параметры полимера

Параметр (в А и град.)	ММ	АМ1	РМ3	РМ5
С-С	1.537	1.514	1.52	1.526
С-Н	1.116	1.122	1.109	1.1
С-О	1.404	1.419	1.409	1.401
С-С-С	112.05	111.36	111.25	111.26
Н-С-Н	107.16	106.8	106.5	106.34

Молекулярная механика удовлетворительно рассчитывает геометрию исследуемых структур. Межатомные расстояния в рассчитанных структурах совпадают с табличными значениями.

Межатомное расстояние между кислородом полимера и цинком равно 1.670, между кислородом оксида и цинком равно 2.04.

Методами молекулярной механики смоделировано взаимодействие ZnO с полимером. При наложении полимера на оксид, основное взаимодействие происходит между атомами цинка с кислородом из структуры полимера. При этом структура полимера значительно меняется. Полимер на поверхности оксида принимает спиралевидную форму.

### Литература

1 Bertrand P., Jonas A., Laschewsky A., Legras R. (2000) Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties // *Macromol. Rapid Commun.* - V.21.- P.1-30.

2 Zhao B., Brittain W.J. (2000) Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules // *Prog. Polym. Sci.* - V.25. - P.677-710.

# Область существования, структура и проводимость VIGEVOX<sup>1</sup>

Белозерцева И.Ю.<sup>2</sup>

Студент химического факультета

Уральский государственный университет имени А.М. Горького, Екатеринбург,  
Россия

[lohmataya@el.ru](mailto:lohmataya@el.ru)

Висмутсодержащие составы, принадлежащие к семейству слоистых перовскитоподобных соединений (ВСПС), обладают сверхпроводящими характеристиками и сохраняют эти свойства в широком интервале температур. Твердые растворы на основе ванадата висмута являются перспективными материалами для газоразрядных мембран, кислородных сенсоров и топливных элементов.

Работа посвящена исследованию границ области существования, структуры и транспортных характеристик твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{11-0.5x}$ . Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии. С помощью РФА установлены области существования модификаций и последовательность фазообразования. На начальном этапе синтеза ( $600^\circ\text{C}$ ) остаются исходные оксиды, содержание которых постепенно уменьшается, что согласуется с литературными данными о температурных интервалах существования исследуемых модификаций. Рефлексы, относящиеся к  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , видны уже при  $700^\circ\text{C}$ , при этом образуется смесь различных модификаций VIMEVOX. Показано, что при любой концентрации допантов ( $x=0.025; 0.05\dots 0,2$ ) конечным продуктом является твердый раствор на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , кристаллизующийся в моноклинной  $\alpha$ -модификации.

Электропроводность VIGEVOX исследована методом импедансной спектроскопии (импедансметры Elins Z-350 и Z-2000) и на фиксированной частоте 1 КГц в интервале температур  $800 - 300^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения. Форма годографов меняется при изменении температуры. При относительно низких температурах на годографе виден небольшой полукруг, отвечающий сопротивлению границ зерен, переходящий в линию, являющуюся началом следующего, большого полукруга. Этот деформированный полукруг виден только при относительно высоких температурах; он состоит, в свою очередь, из нескольких полуокружностей и отвечает электродным процессам. При повышении температуры высокочастотный полукруг исчезает, поэтому разделить объемную и зернограничную составляющую импеданса при высоких температурах не удается. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости твердых растворов, для чего использовали значения объемного сопротивления, т.е. сумму объемного и зернограничного импеданса. Отмечены особенности температурных зависимостей электропроводности для составов с различным содержанием допанта. Методом импедансной спектроскопии показано также, что для исследованных образцов нет зависимости сопротивления от частоты в области 1КГц, и кривые практически совпали. Это позволило выполнять измерения проводимости на фиксированной частоте.

Установлено, что максимальной проводимостью среди исследованных твердых оксидов обладает система с содержанием допанта  $x = 0,125$ , что хорошо коррелирует с исследованиями твердых растворов VIMEVOX с другими допантами.

<sup>1</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ проекта 07-03-00446)

<sup>2</sup> Автор выражает признательность аспиранту Морозовой М.В. за помощь в проведении эксперимента.

# Исследование оптических свойств наноразмерных пленок триоксида вольфрама при термическом воздействии<sup>1</sup>

**Бин С.В.**

аспирант

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

[epsur@kemsu.ru](mailto:epsur@kemsu.ru)

Плёнки триоксида вольфрама являются основой разрабатываемых систем отображения информации (электрохромных и фотохромных дисплеев), термодатчиков, электрохромных зеркал (устройств, позволяющих управлять коэффициентом отражения).

В настоящей работе представлены результаты исследований природы и закономерности процессов происходящих в пленках  $WO_3$  при тепловом воздействии.

Образцы для исследований получали методом термического испарения в вакууме ( $2 \times 10^{-3}$  Па). В качестве подложек использовались стеклянные пластины. Тепловую обработку образцов осуществляли в муфельной печи «Тулячка-3П» в интервале температур 673 - 873 К в течение 1–90 минут. Спектры поглощения и отражения пленок  $WO_3$  (толщиной 8 - 85 нм) до и после термической обработки регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700».

Обнаружено, что спектры поглощения и отражения зависят от толщины пленок  $WO_3$ . Край полосы поглощения пленок  $WO_3$  оценивали по формулам [1], используя спектры поглощения и отражения образцов, подвергнутых предварительной термической обработке. Установлено, что край полосы поглощения слоев  $WO_3$  находится при  $\lambda = 320$  нм. В процессе термообработки при заданных температурах оптические свойства пленок  $WO_3$  претерпевают значительные изменения. При тепловом воздействии в интервале температур 673 - 873 К наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 300 - 350$  нм (что приводит к смещению края полосы поглощения слоев  $WO_3$  в коротковолновую область  $\lambda < 330$  нм) и увеличение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 350 - 1100$  нм. При этом в области  $\lambda = 400 - 420$  нм формируется максимум поглощения. По мере увеличения температуры и времени термообработки, а также толщины пленок  $WO_3$  наблюдается возрастание максимума поглощения в интервале  $\lambda = 400 - 420$  нм. Необходимо отметить, что при увеличении толщины исследуемых объектов и температуры воздействия (до 873 К) происходит смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра  $\lambda > 330$  нм. В целом при одинаковой исходной толщине пленок  $WO_3$  с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности.

Используя результаты измерений спектров поглощения пленок  $WO_3$  разной толщины до и после термической обработки образцов, были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения  $\alpha = f(\tau)$  и выявлена их зависимость от толщины пленок и температуры воздействия. Установлено что по мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок  $WO_3$  возрастает. По мере уменьшения толщины пленок  $WO_3$  (при постоянном времени термовоздействия) степень превращения в исследованном интервале температур возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок  $WO_3$ ) приводит к возрастанию скорости термического превращения.

## Литература

1. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.

---

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ ВНШ – 00-15-97368.

**Создание тонкопленочного композита с повышенной токонесущей способностью на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и наноструктурированных включений**

**Бойцова О.В.**

аспирантка

Факультет наук о материалах

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

[boytsova@inorg.chem.msu.ru](mailto:boytsova@inorg.chem.msu.ru)

Химические методы осаждения активно применяются в современной технологии нанесения покрытий высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В данной работе представлены новые возможности активно развивающегося химического метода - осаждения из паровой фазы (Metal-organic chemical vapor deposition = МОСVD). Для решения задач по усилению токонесущей способности сверхпроводящего длинномерного материала были проведены серии экспериментов, основанных на внедрении искусственных центров пининга в толщу сверхпроводника.

В качестве матрицы композитных пленок использовалось соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , которое является наиболее перспективным материалом токонесущего слоя в длинномерных ВТСП-проводах II поколения. Такие провода представляют собой текстурированные металлические ленты (из сплавов на основе Ni) с нанесенным на них буферным слоем и эпитаксиальным слоем сверхпроводника. Для практических применений важно как высокое значение транспортного тока (плотность критического тока  $j_c$  порядка  $10^6$  А/см<sup>2</sup> и более), так и устойчивость криттока в высоких магнитных полях (более 1 Тл). Введение частиц, центров пининга, в матрицу сверхпроводника – один из эффективных способов повышения устойчивости критического тока к магнитному полю. Включения образуют дефекты, на которых закрепляются магнитные вихри, таким образом, значительно сокращаются потери энергии. Для включений существует ряд простых требований: они не должны вступать во взаимодействие с матрицей и препятствовать ее ориентированному росту. Желательный размер включений (линейные размеры, диаметр) составляет 5-20 нм.

В данной работе обсуждаются структурные особенности композитных материалов на основе сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с включениями  $BaZrO_3$  и  $BaCeO_3$ . С помощью техник рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии и дифракции обратно отраженных электронов подробно охарактеризованы ориентация, размер и распределение включений в матрице. Колончатые включения растут в ориентации 001 вдоль направления роста матрицы. Впервые показано, что введение ориентированных включений  $BaCeO_3$  не приводит, в отличие от цирконата и станната, к понижению  $T_c$  (YBCO). Исследованы сверхпроводящие свойства тонкопленочных композитов. При 77К критический ток понижается от 2МА/см<sup>2</sup> в собственном магнитном поле до 0.3 МА/см<sup>2</sup> при 1 Тл.

Работа поддержана РФФИ (07-03-92115)

## Разработка полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена и наноксидов алюминия и магния<sup>1</sup>

*Бочкарева Т.А.<sup>а</sup>, Парникова А.Г.<sup>б,2</sup>*

*<sup>а</sup>Студент 4 курса, <sup>б</sup>аспирант*

*<sup>а</sup>Якутский государственный университет им. М.К. Амосова, Якутск, Россия*

*<sup>б</sup>Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия*

*[parnikova@inbox.ru](mailto:parnikova@inbox.ru)*

Наиболее перспективными материалами для узлов трения являются полимерные композиционные материалы. Однако подобные материалы не всегда удовлетворяют эксплуатационным требованиям, которые предполагают наличие в материалах совершенно специфического комплекса свойств. Одним из решений данной проблемы является замена традиционных полимерных композитов на наноматериалы, содержащие в своем составе наноконпоненты с различными механизмами действия на полимерную матрицу, обуславливающие приспособляемость материалов к внешним воздействиям и обеспечивающие оптимальные служебные характеристики.

В качестве модификаторов были использованы нанопорошки волокнистого оксида алюминия и смеси оксидов алюминия и магния (алюмаг) в двух фазовых состояниях:  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы, с размерами кристаллитов 40-50 нм и 9-11 нм, соответственно.

Показано, что модификация политетрафторэтилена (ПТФЭ) этим наполнителем приводит к существенному улучшению свойств нанокомпозита: прочность увеличивается на 10-35%, относительное удлинение увеличивается в 1,5 раза, износостойкость увеличивается в 200 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Зарегистрировано неординарное проявление свойств ПТФЭ, модифицированного наноразмерным оксидом алюминия: уменьшение коэффициента трения композита с увеличением концентрации наномодификатора. Это свидетельствует о пластифицирующем действии нанонаполнителя при трении и изнашивании композита.

Исследование фазового состава наполнителей выявило преимущество использования  $\gamma$ -фазы. Использование алюмага в качестве наномодификатора даже при содержании 0,1 мас.% приводит к резкому повышению износостойкости (в 30 раз).

Результаты исследований термодинамических свойств свидетельствуют о том, что введение наномодификатора сопровождается уменьшением энтальпии плавления и кристаллизации, что говорит о снижении степени кристалличности.

Методами растровой электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии показано образование непрерывной "сетки" из нановолокон, идентифицированная как кластерная структура. Возникновение неоднородной структуры в форме кластеров приводит к существенному повышению износостойкости композитов при сохранении присущих исследованным полимерам прочности, эластичности и химической стойкости. При этом нанонаполнитель в объеме полимерной матрицы распределяется равномерно, а с увеличением содержания наномодификатора в полимерной матрице уменьшаются и уплотняются размеры сферолитов.

Показано, что модификация ПТФЭ этими наполнителями приводит к существенному улучшению всего комплекса свойств нанокомпозита при малых добавках, связанное с особыми поверхностными свойствами нанометровых частиц. Разработаны рецептуры композитов триботехнического назначения с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502 а).

<sup>2</sup> Авторы выражает признательность профессору, д.т.н. Охлопковой А.А. за помощь в подготовке тезисов.

# Структура фотонных кристаллов на основе монодисперсных полимерных частиц<sup>1</sup>

**Бугаков И.В.<sup>2</sup>, Шевченко Н.Н.**

*аспирант; научный сотрудник, к.х.н.*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

[marlborn@gmail.com](mailto:marlborn@gmail.com)

Периодические диэлектрические структуры с периодом решетки, соизмеримым с длиной волны видимого света, представляют большой интерес в качестве элементов ряда оптоэлектронных и оптосенсорных устройств. Такие структуры, получившие название фотонных кристаллов (ФК), характеризуются фотонной запрещенной зоной – диапазоном частот, в котором распространение света внутри ФК подавлено в определенном или во всех направлениях. Перспективным методом формирования ФК является самосборка из дисперсий однородных по размеру неорганических или полимерных микро- и наносфер с последующим удалением дисперсионной среды. Меньшая плотность полимерных частиц обеспечивает меньшую скорость их седиментации в дисперсиях и более совершенную кристаллическую упаковку. Вместе с тем, диэлектрический контраст полимерного ФК существенно ниже, чем может быть создан на границе воздух/полупроводник ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ). Кроме того, не все полупроводниковые материалы могут быть получены в виде однородных по размеру и форме частиц, проявляющих способность к самосборке. Поэтому для обеспечения высокого диэлектрического контраста при низкой дефектности решетки ФК целесообразно применение полимерных фотонно-кристаллических темплатов для получения полупроводниковых ФК инверсной структуры.

В данной работе исходные полимерные ФК, которые предполагалось использовать в качестве темплатов, получали самосборкой монодисперсных субмикронных сферических частиц сополимеров стирола с метакриловой кислотой. Отрицательный заряд их поверхности в водной и спиртовой среде обеспечивал их агрегативную устойчивость в дисперсиях и самоорганизацию частиц при испарении дисперсионной среды в трехмерно упорядоченные тонкие пленки. Их структура была подтверждена методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Показано, что положение фотонной запрещенной зоны формируемых пленок можно варьировать в видимом спектральном диапазоне, изменяя диаметр полимерных частиц.

Полученные пленки были использованы для инфильтрации в их межчастичное пространство спиртового раствора тетрабутоксид титана, который затем превращали в диоксид титана посредством гидролиза. Найдены условия инфильтрации, позволяющие достичь равномерного заполнения межчастичного пространства тетрабутоксидом титана и избежать его преждевременного гидролиза на стадии инфильтрации. После проведения гидролиза и образования диоксида титана в межчастичном пространстве фотонно-кристаллических пленок, их подвергали термообработке, градиентно поднимая температуру до  $450^\circ\text{C}$  в течение 5 часов и поддерживая ее еще 3 часа. При этом происходила деструкция и испарение полимерного материала при одновременной кристаллизации диоксида титана. В результате, были получены построенные из диоксида титана инверсные пленочные структуры. Данные электронной микроскопии подтверждают сохранение их трехмерно упорядоченной решетки с пустотами на месте полимерных частиц. Оптические свойства этих пленок в настоящее время изучаются.

---

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», Научной программы СПбНЦ РАН на 2009 г. и гранта РФФИ 09-03-00403.

<sup>2</sup> Авторы выражают признательность д.х.н. Якиманскому А.В. и д.х.н. Меньшиковой А.Ю. за помощь в подготовке тезисов.

## Высокопроницаемые газоселективные мембраны на основе анодного оксида алюминия

**Булдаков Д.А., Петухов Д.И.**

*студент 2 курса*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[buldakov.da@gmail.com](mailto:buldakov.da@gmail.com)

На данный момент одной из важнейших проблем современной технологии является селективное разделение газовых и жидкостных смесей, а также разработка методов очистки их от примесей. Для этого могут использоваться различные типы мембраны, среди которых особо выделяются керамические и полимерные. Однако керамические мембраны обладают рядом определенных преимуществ по сравнению с полимерными: более широкий диапазон рабочих температур (до 800°C, когда полимерные мембраны способны функционировать только до 250-300°C), химическая инертность, механическая прочность. Керамические мембраны могут быть получены разными способами: золь-гель методом, спеканием порошков (керамический метод), осаждением из газовой фазы. Но эти методы и их комбинации не позволяют получать мембраны с заданными параметрами, такими как диаметр пор и распределение пор по размеру. Кроме того, поры в таких мембранах обладают большой извилистостью, что не позволяет получать высокие значения проницаемости. В связи с этим, наибольший интерес представляют пленки, полученные анодным окислением алюминия. Они обладают рядом уникальных свойств: низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размерам, высокая термическая стабильность и возможность, варьируя параметры окисления (напряжение, электролит, температура, pH) получать пленки с необходимыми значениями диаметра пор и толщины.

В работе были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия двумя методами окисления металлического алюминия – двухстадийным окислением при постоянном напряжении 40V и методом «hard anodization» в 0,3M растворе H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в смеси 4:1 H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при напряжениях 130-160V температуре -14°C. Травление барьерного слоя осуществлялось в 5%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В рамках работы было проведено исследование газопроницаемости полученных образцов. Была измерена проницаемость для индивидуальных газов (H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>). Было установлено, что диффузия газа через мембрану осуществляется по механизму Кнудсена, поскольку в ходе измерений было установлено, что проницаемость обратно пропорционально квадратному корню из молекулярной массы пропускаемого через мембрану газа. Кроме того, проницаемость обратно пропорционально и квадратному корню из температуры и уменьшается с увеличением температуры пропускаемого газа. Следует отметить, что проницаемость мембраны, полученной двухстадийным анодированием при 40V, оказалась существенно ниже (для гелия проницаемость мембраны составила 45 м<sup>3</sup>/(атм·м<sup>2</sup>·ч) при диаметре пор 43±6 нм) по сравнению с образцами, полученными по методике «hard anodization», что объясняется разницей в значениях диаметров пор. Максимальное значение газопроницаемости наблюдается на мембране, полученной анодированием при напряжении 160V (для гелия проницаемость мембраны составила 407,5 м<sup>3</sup>/(атм·м<sup>2</sup>·ч) при диаметре пор 170±12 нм). Реализация механизма Кнудсена при диффузировании газа через мембрану позволяет достаточно селективно делить на мембране промышленно важные смеси легких и тяжелых газов, к примеру, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO, H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

## Особенности микроструктуры цементной матрицы ячеистого композита модифицированного нанокристаллическими добавками.

*Бухало А. Б., Клочков А.А.*

*Аспирант, студент*

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

[\*kireeva\\_anna@list.ru\*](mailto:kireeva_anna@list.ru)

Снижение усадочных деформаций массива является особенно актуальным в теплоизоляционных неавтоклавных ячеистых бетонах. Известно, что в таких бетонах за прочностные характеристики всего массива отвечает межпоровая перегородка состоящая из вяжущего. В данной работе в качестве вяжущего использовали ЦЕМ I 42,5 Н.

Основная прочность цементного вяжущего обеспечивается кристаллами и сростками кристаллов, образующихся гидратных новообразований. В промежутках между кристаллами размещаются продукты гидратации. Они закупоривают свободное пространство, «склеивают» все новообразования воедино. Результат этого «склеивания» двоякий. Учитывая непрерывность гидратационных процессов, накопление мелких субмикрочристаллов, необходимо помнить о метастабильности образующейся структуры. В такой твердеющей системе отмечаются два процесса: создание структуры и ее разрушение с последующим «залечиванием».

Использование уже известных знаний о гидратационных процессах и связанных с ними процессах структурообразования на наноуровне, влияние различных модификаторов открывает возможность «легирования» цементосодержащих систем.

В данной работе в цементное вяжущее при помоле добавляли нанокристаллический корунд. Проведенные исследования показали, что нанокристаллический корунд, при введении его до 1% в цементное вяжущее, структурирует его, являясь своеобразным центром кристаллизации этtringита и синегита. При этом сосредоточение игольчатых кристаллов, заполнивших контракционные поры, сопротивляется усадке цементного камня в момент его перехода из пластичного в упругое состояние, что снижает усадочные деформации всего массива.

Для получения информации о минеральных новообразованиях в цементном камне, после введения в минеральную композицию портландцементного клинкера наноразмерного корунда были получены рентгенограммы образцов (в исходном состоянии и с добавками) в возрасте 7 суток. Анализ влияния добавок-модификаторов на процессы гидратации цементного камня с помощью рентгенофазового анализа показал, что все использованные добавки замедляют гидратацию основных фаз – алита и белита в ранние сроки твердения. В их присутствии затруднена кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это связано с образованием в системе новых фаз состава С–А–S–Н. Детализация этих новообразований является отдельной задачей и будет реализована в дальнейших исследованиях.

Проведенные исследования показали, что нанокристаллический корунд, при введении его до 1% позволяет снизить усадочные деформации всего массива теплоизоляционного неавтоклавного ячеистого бетона, повысить прочностные и теплоизоляционные характеристики материала.

## Исследование характеристик электролюминесценции тонкопленочных источников на базе нанокompозитных пленок ZnSe<sup>1</sup>

Валеев Р. Г.<sup>2</sup>

Ученый секретарь, научный сотрудник  
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

[valeev@lasas.fti.udm.ru](mailto:valeev@lasas.fti.udm.ru)

На современном этапе развития электроники тенденции миниатюризации становятся актуальными и для оптоэлектронных приборов, поскольку их доля в качестве элементов электронных схем увеличивается с каждым годом. Все более активное использование оптических волноводов для обмена информацией между отдельными элементами схем создает необходимость уменьшения размеров как самих волноводов, так и устройств приема-передачи информации, что актуально для создания современных электронных компонентов для компьютеров, дисплеев, устройств хранения информации и др. [1, 2].

В ходе работы были изготовлены образцы электролюминесцентных излучателей, так называемые тонкопленочные электролюминесцентные излучатели (ТПЭЛИ). В качестве рабочего слоя (электролюминофора) использовались аморфно-кристаллические нанокompозитные пленки селенида цинка, полученные методом взрывного испарения порошка материала в сверхвысоком вакууме. Такая структура позволяет обходиться без легирования активаторами, что применяется при изготовлении «классических» ТПЭЛИ для создания гетеропереходов. В случае нанокompозита создается гетеропереход типа узкозонный полупроводник (нанокристаллит) – широкозонный полупроводник (аморфная матрица). В зависимости от количества и размера нанокристаллитов в аморфной матрице можно получить различное количество гетеропереходов и, следовательно, эффективность работы.

При создании ТПЭЛИ использовалась схема с двумя диэлектрическими слоями, формируемыми методом магнетронного распыления оксида кремния SiO<sub>2</sub>. Прозрачный токопроводящий слой получен магнетронным распылением мишени сплава In<sub>5</sub>Sn<sub>95</sub>, верхний непрозрачный – из никеля.

Были проведены исследования зависимости импеданса от частоты подаваемого на ТПЭЛИ электрического поля, вольтамперных характеристик и характеристик излучения. По данным исследования была определена частота, соответствующая максимуму электролюминесценции, она составила 212 Гц, что соответствует литературным данным [3]. Полученные ТПЭЛИ характеризуются широким спектром излучения, находящимся в диапазоне от УФ до синей областей спектра. Была определена длина волны, соответствующая максимуму излучения,  $\lambda=335$  нм, что соответствует УФ области спектра. Так же наблюдались дополнительные пики с длинами волн 315 и 325 нм. Это может говорить о том, что в массиве образца имеются переходы между структурами с различной шириной запрещенной зоны, что требует дополнительных, более тщательных исследований.

[1] H. Babucke, P. Thiele, T. Prasse, *et all.* ZnSe-based electro-optic waveguide modulators for the blue-green spectral range *Semiconductor Science and Technology*, 13 (1998), 200-206;

[2] D.-K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, and S.-J. Park. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005), 222101;

[3] М.М. Сычев, Е.В. Комаров, Л.В. Григорьев и др. Гамма- и электронно-лучевое модифицирование цинксульфидных люминофоров. // ФТП, Т.40, вып.9, 2006 г., стр. 1042-1046.

<sup>1</sup> Работа выполнялась в рамках проекта по программе Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

<sup>2</sup> Автор выражает признательность Романову Эдуарду Аркадьевичу (УдГУ, Ижевск) за совместные работы по получению образцов и Елисееву Андрею Анатольевичу (ФНМ МГУ, Москва) за совместные исследования.

## Синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub> с высокой удельной площадью поверхности

Варечкина Е. Н.

студент III курса Факультета наук о материалах

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[helenav@mail.ru](mailto:helenav@mail.ru)

Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа основан на изменении электрофизических свойств чувствительного материала в присутствии молекул газов: окислителей и восстановителей. Механизм взаимодействия твердое тело – газ включает следующие основные процессы: адсорбцию, химические реакции на поверхности твердого тела, электронный транспорт, десорбцию продуктов реакции. В том случае, когда чувствительным материалом является полупроводниковый оксид (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO), величина сенсорного сигнала зависит от удельной площади поверхности порошка. В приведенной работе был опробован метод синтеза нанокристаллического порошка SnO<sub>2</sub> с высокой удельной площадью поверхности, устойчивой к действию температур порядка 700°C.

Синтез SnO<sub>2</sub> проводили путем осаждения геля SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O из раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака (S<sub>1</sub>) или гидрата гидразина<sup>1</sup> (S<sub>2</sub>). Полученный гель в обоих случаях был высушен при 100°C и затем отожжен при температурах 300, 500 или 700°C в течение 24 часов.

Методом РФА показано, что все образцы содержат фазу SnO<sub>2</sub> касситерит. Из уширения рефлексов на дифрактограммах оценены средние размеры кристаллических зерен  $d_{XRD}$  (таб. 1). Полученные оценки согласуются с результатами прямых измерений размеров частиц методом ПЭМ (рис. 1).

Обнаружена высокая стабильность SnO<sub>2</sub>, полученного методом S<sub>2</sub>, к высокотемпературной обработке.

Результаты термопрограммируемого восстановления водородом, РФЭС и ИК-спектроскопии показали наличие адсорбированного кислорода, прочно связанного с поверхностью SnO<sub>2</sub>. Это может быть связано с тем, что при использовании гидразина в качестве осадителя на поверхности частиц SnO<sub>2</sub> образуется большое количество дефектов, вакансий кислорода, на которых происходит хемосорбция O<sub>2</sub> из атмосферы. Предполагается, что именно наличие прочно связанного поверхностного кислорода обуславливает устойчивость морфологии порошка к высокотемпературному воздействию.

Таблица 1. Микроструктура образцов.

$T_{отж.}, ^\circ C$	$d_{XRD}, нм$		$S_{уд.}, м^2/г$	
	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
100	< 3	3	–	221
300	4	3	109	188
500	13	3	22	170
700	20	3	10	130

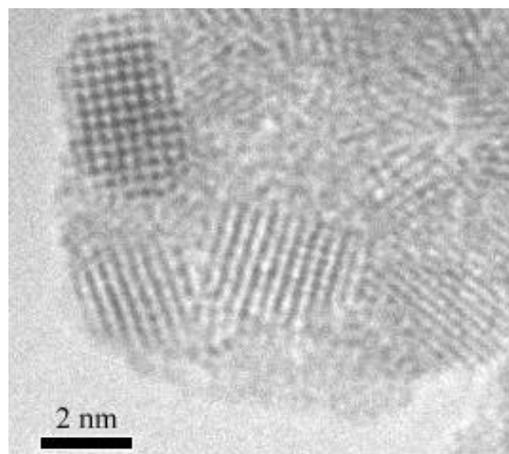


Рис. 1. Микрофотография образца, отожженного при 300 °C.

<sup>1</sup> N. Sergent, P. Gelin, L. Perier-Camby, H. Praliaud, G. Thomas. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties// Sens. Actuators B, 2002, V. 84, p. 176–188.

## Формирование магнеторезистивных материалов на основе манганита лантана-стронция в процессе термической обработки аморфного материала<sup>1</sup>

*Васильев А.В.*

*аспирант*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru](mailto:a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru)

Разработчики вычислительных машин и персональных компьютеров, в последнее время ставят перед материаловедомы задачи по улучшению характеристик ферромагнитных материалов используемых для изготовления носителей и считывателей информации. Известно, что материалом для производства магнитной части пластин винчестеров является сплав CoPtCrB, а в качестве чувствительного материала считывающей головки используют сплав пермаллой. Однако у этих веществ есть ряд недостатков, например средний размер магнитных частиц CoPtCrB составляет порядка 15 нм, а разница магнетосопротивлений пермаллоевой ячейки считывающей головки в состояниях «0» и «1» не превышает 6 %.

Путем решения проблемы недостаточной магниточувствительности пермаллоя может быть применение композитов на основе манганита. Манганит обладает собственным магнетосопротивлением, а на границах раздела частиц манганита наблюдается туннельное магнетосопротивление. При этом величину магнетосопротивления можно увеличить за счет контроля толщины диэлектрической прослойки между проводящими ферромагнитными частицами. Не в последнюю очередь на величину магнетосопротивления влияет размер частиц манганита. Так можно варьировать зависимость магнетосопротивления от приложенного магнитного поля в композите в широком интервале величин, изменяя размер кристаллитов. В ряде работ исследовали процессы формирования манганита при кристаллизации оксидного стекла, с целью получения магнеторезистивных композитов.

Для этого были синтезированы образцы номинальных составов:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta+n}\text{SrB}_2\text{O}_4$  (где  $n$  от 0,32 до 1,95) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta+n}(2\text{LaBO}_3+\text{SrB}_2\text{O}_4)$ . Исходную механическую смесь оксидов после предварительного отжига плавляли плазменной дуговой горелкой, капли расплава закалялись между вращающимися металлическими волками. Далее образцы были подвергнуты термической обработке при температурах 850 - 1000°C.

Полученные образцы стеклокерамики были исследованы методами рентгенофазового анализа, магнитометрии (на весах Фарадея), сканирующей электронной микроскопии, так же было исследовано относительное магнетосопротивление при различных полях и температурах.

Намагниченность образцов закономерно увеличивается с содержанием манганита лантана-стронция, достигая величин в 50 э.м.е./г. Относительное магнетосопротивление, измеренное при комнатной температуре, увеличивается с увеличением содержания манганита в композите, достигая величин до 6,2% при 0,1 Тл. Тогда как измеренное при 77К увеличивается с уменьшением содержания манганита, достигая величин до 15,9% при 0,2 Тл. Такого рода магнеторезистивные композиты позволяют использовать их в различных устройствах, такие как считывающие головки для магнитной записи высокой плотности, металлодетекторы, компасы, датчики линейных и угловых перемещений, температуры, болометры, при различных температурах

---

<sup>1</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 09-03-00883-а).

## Магнитные композиты в матрице коллоидных кристаллов<sup>1</sup>

**Визгалов В.А., Васильев А.В.**

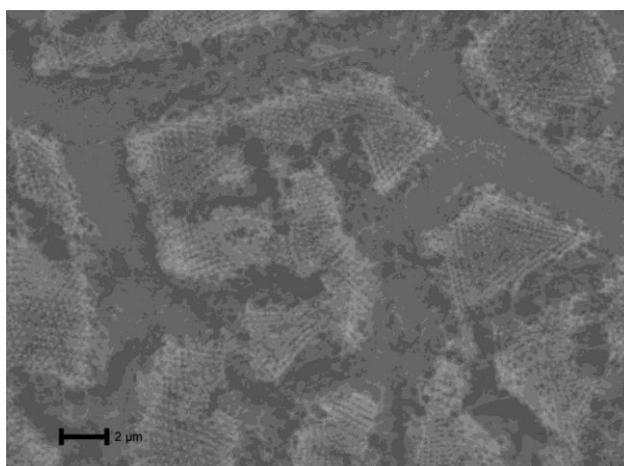
*студент, аспирант*

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

[victorvizgalov@gmail.com](mailto:victorvizgalov@gmail.com)

Многие научные коллективы занимаются решением проблемы надежного и в то же время компактного хранения цифровой информации. На данный момент в качестве материала для изготовления поверхности для магнитной записи в современных жестких дисках используют  $\text{CoCrTa}$ ,  $\text{CoCrPt}$   $\text{CoCrPtB}$ , которые характеризуются низкими значениями коэрцитивной силы (не более 3500 Э) по сравнению с гексаферритом стронция (до 7000 Э). Существенно повысить надежность хранения информации, при этом сохранив компактность ее хранения, можно используя высококоэрцитивные структурированные магнитные композита на основе коллоидных кристаллов, инвертированных гексаферритом стронция.

В ходе выполнения работы были получены образцы пленок коллоидного кристалла, инвертированного гексаферритом стронция ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), на подложках из монокристалла  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На первом этапе методом контролируемой полимеризации был получен коллоидный раствор полистирольных микросфер со средним диаметром 450 нм. Затем методом вертикального осаждения из раствора были получены образцы пленок коллоидных кристаллов. После этого полученные пленки под действием капиллярных сил пропитывались спиртовым (30%) насыщенным раствором  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Далее проводилась термообработка полученных пленок при температуре 800 – 1300 °С.



*Микрофотография образца пленки коллоидного кристалла, инвертированного  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$*

В ходе работы для охарактеризации образцов на всех стадиях получения, включая конечную, были использованы методы рентгенофазового анализа, магнитометрии, сканирующей электронной микроскопии, динамического светорассеяния.

Данные РФА образца пропитанного нитратами железа и стронция и отожженного при 900 °С в течение 10 часов позволяют сделать вывод, что в образце содержатся две магнитные фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В то же время сканирующая электронная микроскопия для того же образца показала, что он представляет собой инвертированный коллоидный кристалл, претерпевший усадку (период кристалла уменьшился в 2 раза), что связано с неполной пропиткой коллоидного кристалла раствором солей. Петли магнитного гистерезиса полученных образцов имеют характерную для ферромагнетиках форму.

<sup>1</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках работы выполненной при поддержке Роснауки (Государственный контракт № 02.513.11.3385)

## **Влияние истирающей обработки оксидов металлов (II) на скорость схватывания вяжущих композиций с их участием.**

**Виноградова Л.А.<sup>1</sup>**

*Аспирантка факультета неорганической химии и технологии  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия*

[lavi@isuct.ru](mailto:lavi@isuct.ru)

Измельчение твердых тел широко применяется для интенсификации гетерогенных процессов. В наибольшей степени это относится к ударным способам обработки (дезинтегратор, вибрационная, планетарная, шаровая мельницы и т.п.), под действием которых изменяется структура материала, причем многократно повторяющиеся деформации образуют систему дефектов. Ранее было установлено, что истирание оксида магния приводит к замедлению процесса растворения MgO в воде.

В данной работе представлены результаты сравнительного изучения поведения вяжущих систем, включающих оксиды магния, кальция, кадмия и цинка и растворы некоторых солей (хлоридов, нитратов, сульфатов) как затворителя. Количественным показателем были выбраны сроки схватывания композиций. Для исходного высокоактивного оксида кальция при использовании в качестве жидкости затворения раствора хлорида (5-10 %) начало схватывания установить не удалось из-за бурного протекания реакции. Истирающая обработка CaO приводит к значительному замедлению процесса схватывания композиции, отодвигая его начало с практически мгновенного до 25-29 с. Для композиций на основе обработанного оксида магния эффект пассивации проявляется в большей степени, увеличивая время начала схватывания с 21 мин до 3 ч (для водного раствора нитрата магния). В случае с CdO также наблюдается замедление скорости схватывания. Снижение реакционной способности оксидов магния, кальция и кадмия, кристаллизующихся по типу галита NaCl, можно связать с изменением состояния поверхностных слоев поликристаллитов: образование менее дефектной относительно плоской поверхности. Все это приводит к большей упорядоченности структуры наружных слоев и уменьшению удельной поверхности обработанных порошков, а следовательно, и к снижению химической активности данных оксидов. Схватывание композиции на основе оксида цинка (структурный тип вюртцита) отмечается практически неизменными сроками схватывания. Полученные результаты можно связать с тем, что истирание ZnO не приводит к изменению характера очертаний кристаллитов оксида (дополнительной упорядоченности микроструктуры), что соответствует постоянной его химической активности. С повышением концентрации затворителя эффект пассивации оксидов магния и кальция сглаживается, т. к. высокая концентрация солевого раствора существенно ускоряет скорость схватывания. Вид затворителя не оказывает существенного влияния на данные процессы. Подтверждением выявленных закономерностей может служить и значительное замедление скорости взаимодействия аналогичных композиций с водой. Таким образом, механическая обработка истирающего типа соединений, кристаллизующихся по типу галита, действительно позволяет понижать реакционную способность оксидов такого вида в достаточно широких пределах. Полученные результаты позволяют модифицировать вяжущие системы типа магнезиальных на основе этих оксидов.

### **Литература**

Косенко, Н.Ф., Виноградова, Л.А., Смирнова, М.А. (2008 г.) Влияние механической обработки MgO на скорость его растворения // Неорганические материалы, № 44(8) с. 954-957.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Косенко Н.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

## Наноразмерное сырье для производства эффективных ячеистых бетонов

*Володченко А. А.*

*студент*

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

[volodchenko@intbel.ru](mailto:volodchenko@intbel.ru)

В настоящее время автоклавные силикатные материалы производятся на основе специально разрабатываемых для этих целей месторождений кварцевого песка, запасы которого ограничены. Анализ данных по исследованию сырьевой базы материалов автоклавного твердения позволил предположить возможность использования для этих целей глинистых пород незавершенной фазы процессов глинообразования – природного наноразмерного сырья.

Природное наноразмерное сырье, в частности глинистые породы, широко распространены, а также в больших количествах попутно извлекаются при добыче рудных полезных ископаемых. Например, на железорудных месторождениях Курской магнитной аномалии (КМА) в зону горных работ попали сотни миллионов тонн нетрадиционных для промышленности строительных материалов глинистых пород, спецификой которых является незавершенность процессов глинообразования. Исходные материнские породы разрушились, за счет их минералов образовались термодинамически неустойчивые соединения, такие как смешанослойные образования, несовершенная гидрослюда, Са<sup>2+</sup>-монтмориллонит, неупорядоченный каолинит, тонкодисперсный неокатанный кварц и др.

Цель настоящей работы – изучение структурообразования в системе глинистые минералы–известь и повышение эффективности производства ячеистых бетонов автоклавного твердения за счет использования наноразмерного сырья на примере месторождений эолово-элювиально-делювиальных глинистых пород четвертичного возраста КМА.

Образцы автоклавных ячеистых бетонов изготавливали по разработанной нами методике. Для оптимизации технологических параметров получения изделий исследования проводили с использованием метода математического планирования эксперимента.

Установлено, что породообразующие минералы наноразмерного сырья изменяют морфологию кристаллических новообразований, что обеспечивает оптимизацию структуры цементирующего соединения и, соответственно, улучшают физико-механические характеристики автоклавных ячеистых бетонов.

Получена математическая модель, позволяющая определить рациональные составы сырьевых смесей, обеспечивающие получение теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного ячеистого бетона, отвечающего требованиям нормативных документов.

\*\*\*

Таким образом, на основе природного наноразмерного сырья получен ячеистый бетон, удовлетворяющий требованиям теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного, не уступающий по своим характеристикам бетонам на традиционном сырье. Теплопроводность ячеистого бетона в зависимости от средней плотности находится в пределах 0,08–0,12 Вт/(м·К), морозостойкость составляет не менее 25 циклов.

Предложена технология изготовления ячеистобетонных блоков на основе глинистых пород КМА. За счет исключения предварительного помола кремнеземистого компонента, а также высокой реакционной способности породообразующих минералов наноразмерного сырья энергозатраты на производство сокращаются на 30–35% в сравнении с традиционной технологией.

## Окисление поверхности халькогенидов олова молекулярным кислородом

*Волыхов А. А.*

*Аспирант*

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

[andyvolykhov@yandex.ru](mailto:andyvolykhov@yandex.ru)

Важной проблемой полупроводникового материаловедения является изучение механизма реакции окисления поверхности. В настоящей работе экспериментально исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, дифракции медленных электронов чистые и окисленные поверхности и проведено квантово-химическое моделирование окисления халькогенидов олова. Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения получены с использованием синхротронного излучения в центре синхротронных исследований BESSY II. Расчёт производился в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP при использовании псевдопотенциала LanL2 с соответствующим двухэкспонентным базисом, дополненным поляризуемыми  $d$ -АО. Для вычислений использовался пакет программ Gaussian2003 и вычислительные ресурсы Свободного университета Берлина.

Для поверхностей халькогенидов олова существенны два фактора, которые могут быть охарактеризованы при помощи представлений о вкладах различных типов химической связи. С одной стороны, это уменьшение ионности связи в ряду SnS – SnSe – SnTe, что влияет на характер взаимодействия с газами, с другой стороны – уменьшение ковалентности связи в том же ряду, что приводит к наличию различных структур (SnTe обладает кубической структурой, а SnS и SnSe – ромбической, слоистой).

Сравнительная реакционная способность оценивалась при помощи моделирования присоединения молекулы кислорода к 8-атомным кластерам  $(\text{SnX})_4$ . Найдено, что реакционная способность увеличивается в ряду SnS – SnSe – SnTe, что подтверждается экспериментально.

Механизм реакции исследовался при помощи рассмотрения больших кластеров  $(\text{SnX})_{34}$ , моделирующих поверхность кристалла. Химические сдвиги в фотоэлектронных спектрах сопоставлялись с расчётными значениями в приближении начального состояния, которые моделировались при помощи изменений электростатического потенциала на атомах, участвующих в реакции.

Для окисления поверхности (001) теллурида олова выявлена начальная стадия – присоединение молекулы кислорода к поверхностным атомам олова. При более высоких экспозициях теллур поверхностного слоя переходит в степень окисления 0, олово – в степень окисления +4. На следующей стадии появляются состояния теллура в степени окисления +4 (связь с тремя атомами кислорода), что свидетельствует о проникновении кислорода вглубь кристалла, нолевалентный теллур сохраняется на границе раздела окисленного и неокисленного слоя. Присоединение большего числа атомов кислорода является невыгодным.

Для селенида и сульфида олова пероксидоподобные состояния являются менее выгодными, чем для теллурида. Механизм реакции, по-видимому, является более простым. На поверхности обнаружен селен в степени окисления 0 и олово в степени окисления +4, следовательно, экранирование атомов халькогена атомами олова не происходит. Проникновение атомов кислорода к следующим слоям экспериментально не выявлено. Вероятно, оно происходит лишь при наличии дефектов (в частности, ступеней), концентрация которых в исследуемых образцах мала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00991-а.

## Гидротермальный синтез одномерных наноструктур ZnO на подложке из металлического цинка<sup>1</sup>

*Гаврилов А.И*

*магистрант 2 г.о.*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[gavrilov@inorg.chem.msu.ru](mailto:gavrilov@inorg.chem.msu.ru)

В последнее десятилетие большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это, безусловно, относится и к материалам на основе оксида цинка: было показано, что управление структурой оксида цинка на наноуровне может приводить к значительному улучшению функциональных свойств. Одним из наиболее перспективных и в тоже время малоизученных методов получения наноструктурного оксида цинка является гидротермальный синтез на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. Предполагается, что использование подобного подхода позволит синтезировать упорядоченные полупроводниковые наноструктуры на проводящей металлической подложке; получаемые нанокompозитные материалы могут найти применение в перспективных оптоэлектронных устройствах. В связи с этим, цель настоящей работы - получение одномерных наноструктур ZnO гидротермальным методом и установление взаимосвязи между параметрами синтеза, микроморфологией и оптическими характеристиками конечных материалов.

Для проведения гидротермального синтеза использовали цинковые пластины толщиной 0.25 мм. Реагентами служили растворы этилендиамина (ЭДА) в воде с концентрацией 1 (0.15 М), 3 (0.45 М), 30 (4.5 М) и 60 об. %. (9 М) и КОН (4.5 М, 1М и 0.45 М). Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температурах 140, 180 и 220°C и продолжительности процесса 3, 6 и 24 часа. Синтезированные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ).

Гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка. Изучено влияние температуры синтеза и времени синтеза, а также концентрация этилендиамина на морфологию и фотолюминесцентные свойства конечных образцов. Установлено, что уменьшение концентрации ЭДА до 30% способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Контрольные эксперименты свидетельствуют, что гидротермальный синтез без добавления органических реагентов не приводит к формированию наноструктур.

При укрывании образцов от конвекционных потоков в ячейке направление роста стержней определяется текстурой зерен фольги.

При формировании наностержней при малых пересыщениях (в отсутствие конвекционных потоков) в них возникает нестехиометрия по кислороду, которая проявляется в спектрах фотолюминесценции в виде возрастания интенсивности пика в зеленой области спектра.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00654-а).

# **Исследование механизмов формирования и функционирования нанокompозитов с управляемыми и адаптивными к условиям эксплуатации свойствами<sup>1</sup>**

**Гоголева О.В., Петрова П.Н., Федоров А.Л.**

*М.н.с., в.н.с., аспирант*

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

[oli-gogoleva@yandex.ru](mailto:oli-gogoleva@yandex.ru)

Изучение закономерностей влияния нанонаполнителей на процессы формирования композитов, их физико-механические и триботехнические характеристики позволит управлять служебными свойствами материалов, что является одной из важных проблем современного материаловедения.

В данной работе исследование влияния сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф-4МБ) на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и нанодисперсных порошков шпинели магния (НН).

На основании термодинамических исследований установлено, что полимер Ф-4МБ усиливает межфазное взаимодействие между компонентами композита, тем самым инициирует процессы кристаллизации ПТФЭ в присутствии структурно-активных наночастиц наполнителя. Это сопровождается повышением прочностных и триботехнических характеристик ПКМ.

Для подтверждения изменения механизма кристаллизации ПТФЭ, обусловленного участием частиц НН в структурообразование связующего, проведены исследования топографии и изображений фазового контраста поверхностей трения образцов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что микрогеометрическая развитость поверхности ПКМ возрастает при наполнении смеси полимеров нанонаполнителем. На изображении фазового контраста смеси полимеров, содержащего 2 мас.% НН, зарегистрированы контрастные упорядоченные структуры, отсутствующие в исходном полимере. Изменение фазы колебаний соответствует повышению контактной адгезии на локальных участках поверхности ПКМ. Уровень максимального изменения значения фазы колебаний характеризует максимальное изменения в структуре, увеличение плотности упаковки структурных элементов, что приводит к изменению свойств материала.

Одним из факторов, определяющих механизмы трения и изнашивания полимерных систем, является структура поверхностных слоев контактирующих тел, формирующаяся в процессе эксплуатации. Установлена повышенная концентрация частиц наполнителей на поверхности трения и ориентация поверхностных слоев по направлению скольжения, что приводит к существенному повышению износостойкости и снижению коэффициента трения ПКМ.

Установлены факторы, определяющие механизм изнашивания ПКМ, модифицированных нанонаполнителями: 1) частицы НН участвуют в формировании износостойкого поверхностного слоя ПКМ с повышенной сопротивляемостью контактными деформациям; 2) частицы НН повышают адгезионное взаимодействие в межфазных границах системы и участвуют в формировании межфазных слоев, которые обеспечивают лабильность и приспособляемость поверхностных слоев ПКМ к сдвиговым деформациям; 3) частицы НН усиливают адгезионное взаимодействие пленки переноса к контртелу.

Разработанные материалы характеризуются стабильными значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р\_восток\_a).

## Регулирование структурно-реологических свойств электропроводных цементных паст с помощью суперпластификаторов<sup>1</sup>

*Голубцова Т.С., Кветка М.С., Цапков С.А., Кальчев Д.Н.*

*студенты*

*Белгородский Государственный Технологический Университет им. В. Г. Шухова,*

*Инженерно-экологический институт, Белгород, Россия*

[golubtcovatatiana@rambler.ru](mailto:golubtcovatatiana@rambler.ru)

Разработка технологии производства электропроводящих композиционных материалов с заданными функциональными свойствами – актуальная задача строительного материаловедения, так как дает возможность для создания и внедрения энергосберегающих систем инфракрасного отопления и обеспечения безопасных и комфортных условий жизнедеятельности человека. Эффективность работы электропроводящих композиционных материалов в системах инфракрасного отопления определяется стабильностью электрофизических параметров цементно-углеродных композитов, формирование которых происходит на стадии приготовления формовочной смеси и зависит от равномерности распределения электропроводного компонента по объему, степени уплотнения смеси и водокомпозиционного отношения. Основными методами управления уровнем энергии и силой взаимодействия частиц дисперсных фаз в местах их контакта в технологии электропроводных бетонов до настоящего времени остаются механические воздействия.

Регулирование реологических свойств и управление процессами структурообразования в электропроводящих композиционных системах должно быть основано на сочетании механических воздействий с физико-химическим управлением прочностью сцепления в контактах между частицами путем изменения природы поверхности частиц, в частности, с помощью модифицирования адсорбирующимися на этой поверхности добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В работе изучена возможность регулирования электрофизических и прочностных свойств электропроводных композитов путем управления структурообразованием в системе цемент-углерод-вода с помощью эффективных пластифицирующих добавок – эфиров поликарбоксилатов. При введении суперпластификаторов в оптимальных количествах наблюдается высокая степень обратимого разрушения коагуляционных структур в исследуемых суспензиях, вследствие чего происходит снижение величины предельного напряжения сдвига и пластической вязкости. Длинные молекулярные цепи в структуре эфиров поликарбоксилатов обуславливают помимо адсорбционного и электростатического эффектов также и стерический (пространственный) эффект отталкивания между частицами цемента и графита, увеличивая подвижность электропроводящих цементных паст. Снижение эффективной пластической вязкости цементно-углеродных паст с добавками пластификаторов дает возможность уменьшить водокомпозиционное отношение на 30-40 %. Таким образом, решается проблема снижения водосодержания формовочной смеси и получения электропроводящего композиционного материала с повышенной плотностью, прочностью, низкой пористостью, стабильными электрическими характеристиками.

### Литература

1. Shoukai Wang Resistance heating using electrically conductive cements / Shoukai Wang, Sihai Wen, D.D.L. Chung // Adv. Cem. Res. – 2004. – Vol. 16, №4. – P. 161–166.
2. Пугачев Г.А. Технология производства изделий из электропроводных бетонов / Г.А. Пугачев: отв. ред. В.Е. Накоряков. – Новосибирск, Институт теплофизики АН СССР, 1988. – 198 с.

<sup>1</sup> Авторы выражают признательность проф., д.т.н. Лопанову А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

# Кристаллизация гексаферрита стронция при отжиге стекла состава $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$

Гордеева К.С.

студентка

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

[ornellagord@gmail.com](mailto:ornellagord@gmail.com)

Материалы на основе гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов и в качестве высокочастотных устройств. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферритов, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявляют суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров. Помимо этого гексаферриты стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью.

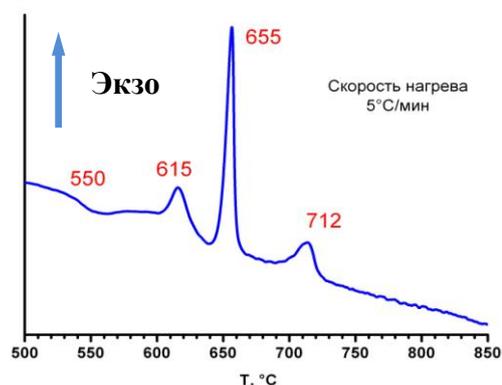
Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является кристаллизация оксидных стекол при их термической обработке. Этот способ позволяет путем варьирования составов исходных стекол и условий их термообработки получать кристаллиты гексаферритов требуемых размеров, формы, а также проводить легирование.

Исходными реагентами были:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Их плавляли в платиновом тигле при  $1250^\circ\text{C}$ , после чего следовала закалка расплава между вращающимися стальными валками. Было получено стекло состава  $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ . Оно является рентгеноаморфным и парамагнитным. Образцы были отожжены со скоростью нагрева  $5\text{K}/\text{мин}$ . По результатам ДТА при  $550^\circ\text{C}$  наблюдается пик стеклования. Образец, отожженный при  $580^\circ\text{C}$ , рентгеноаморфен и парамагнитен.

При  $615^\circ\text{C}$  происходит частичная кристаллизация гексаферрита и бората стронция  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (PCPDF 33-1321). На дифрактограмме образца, отожженного при  $630^\circ\text{C}$ , присутствует небольшие пики гексаферрита ( $d=42\pm 11$  нм) и бората. Этот образец является мягким ферромагнетиком с намагниченностью насыщения ( $M_s$ ) около  $4$  эме/г.

При  $655^\circ\text{C}$  на кривой ДТА наблюдается экзотермический пик, который соответствует совместной кристаллизации гексаферрита и бората стронция. На дифрактограмме образца, отожженного при  $680^\circ\text{C}$ , присутствует четкие пики гексаферрита ( $d=46\pm 11$  нм) и бората стронция. Образец является твердым ферромагнетиком с  $H_c\approx 4000$  Э и  $M_s\approx 18$  эме/г.

Экзотермический пик при  $712^\circ\text{C}$  соответствует рекристаллизации бората стронция, сопровождающейся образованием двух других боратов стронция  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (PCPDF 15-0779) и  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . На дифрактограмме образца, отожженного при  $740^\circ\text{C}$ , присутствует все три кристаллические фазы. К этому моменту закристаллизовался весь гексаферрит ( $d=60\pm 20$  нм). Образец является твердым ферромагнетиком с  $H_c\approx 4600$  Э и  $M_s\approx 24$  эме/г. В образцах, полученных при  $850$  и  $950^\circ\text{C}$ , размер частиц резко увеличивается ( $d=270\pm 140$  нм и  $d=360\pm 120$  нм). При этом распределение становится все более равномерным, что говорит о частичной рекристаллизации гексаферрита стронция. Коэрцитивные силы равны  $5000$  Э и  $6000$  Э соответственно.



ДТА образца стекла

## Исследование структуры сверхрешеток из нанокристаллов CdSe методом трехмерной реконструкции обратного пространства

Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А.

*Студент магистратуры 2 г.о.*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[gorozhankin@inorg.chem.msu.ru](mailto:gorozhankin@inorg.chem.msu.ru)

Трехмерные сверхрешетки, исследованные в работе, геометрически подобны кристаллической решетке, в которой роль атомов играют отдельные нанокристаллы селенида кадмия диаметром 3-6 нм, покрытые оболочкой из олеиновой кислоты.

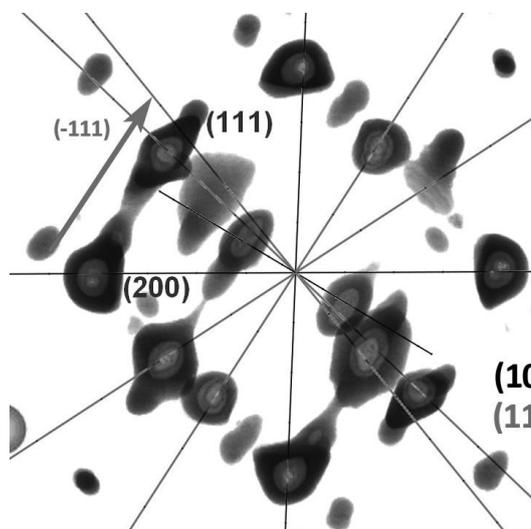
Синтез сверхрешеток, основанный на подходе, предложенном в [1], включает два этапа: на первом получают наночастицы CdSe в результате реакции олеата кадмия с триоктилфосфинселенидом в атмосфере аргона при температурах 120-210 °С с последующим высаживанием ацетоном. Затем наночастицы редуцируют в смеси толуол-олеиновая кислота и выпаривают из этой смеси неполярный растворитель в течение нескольких суток. В результате формируются «монокристаллы» сверхрешеток CdSe размером до 100 микрон, имеющих характерную огранку.

Структуру сверхрешеток исследовали методом дифракцией рентгеновского излучения на синхротронном источнике ESRF, Гренобль, на линии BM-01A. Для измерений было использовано излучение с длиной волны 0,71668 Å; в качестве детектора излучения использовался двухкоординатный детектор Mag 345. Для получения картины полного обратного пространства держатель с образцом вращали вокруг вертикальной оси на 180° с шагом 1 градус. Регистрируемые при этом дифракционные изображения соответствуют сечениям обратного пространства под тем же углом.

Экспериментальные данные обрабатывали в специальном приложении, разработанном автором в среде MathCad, в котором из массива дифракционных картин формируется единое трехмерное поле данных, в которых каждая точка характеризуется (x,y,z) координатами в обратном пространстве и интенсивностью.

Такой подход позволил установить, что сверхрешетки, как правило, имеют структуру типа fcc с большим количеством дефектов упаковки отдельных нанокристаллов. В ряде кристаллов были обнаружены плоские дефекты типа  $1/3 [111]$  в направлении роста сверхрешетки. В обратном пространстве это соответствует протяженным рефлексам («стержням») (рис.1).

Таким образом, предложенный метод позволил сделать ряд уникальных выводов о структуре сверхрешеток. Отметим, что разработанный подход достаточно универсален, и может быть использован, например, при исследовании структуры фотонных кристаллов.



*Рис. 1. Обратное пространство сверхрешетки из нанокристаллов CdSe*

### Литература

1. F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, Nature. 423 (2003), 968.

## Исследование механизма формирования твердых растворов на основе $ZrO_2$ .

Дзубан А.В.

студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук  
о материалах, Москва, Россия

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

[alex.dzuban@gmail.com](mailto:alex.dzuban@gmail.com)

Аморфный и нанокристаллический диоксид циркония находит широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. В частности, диоксид циркония является ключевым компонентом сорбентов, сенсоров, катализаторов и носителей для катализаторов, твердых электролитов в твердотельных оксидных топливных элементах и др.. Нанокompозитные материалы на основе мезопористого диоксида циркония на сегодняшний день нашли наиболее широкое применение при производстве электрохромных покрытий и устройств на их основе, при этом в качестве матрицы обычно используется аморфный  $ZrO_2$ , а в качестве активного компонента – нанокристаллический диоксид церия.

Большинство современных методов синтеза диоксида циркония основано на гидролизе цирконийсодержащих соединений (обычно солей цирконила) и последующей термической обработке гидратированного диоксида циркония в строго контролируемых условиях, при этом микроморфология и структурно-чувствительные свойства получаемых материалов в существенной степени зависят от условий проведения гидролиза и последующей термообработки.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния условий осаждения и термической обработки на состав и микроморфологию порошков  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и твердых растворов  $ZrO_2/CeO_2$ .

Для получения образцов ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$  (или нанокompозитов  $ZrO_2/CeO_2$ ) к 0.25М водному раствору  $ZrO(NO_3)_2$  (или  $ZrO(NO_3)_2$  (0.25М) и  $Ce(NO_3)_3$  (0.08М)) при перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака (2.7М) вплоть до достижения заданного значения pH (6, 7, 8, 9).

Согласно данным элементного анализа, массовое содержание циркония в полученных аморфных образцах ксерогелей составляет от 45.5 до 50.5%. Данные РФА образцов ксерогелей свидетельствуют о том, что все образцы являются полностью аморфными.

Термическая обработка ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  при температурах 500 и 600°C в течение 2 ч приводит к формированию тетрагональной модификации  $ZrO_2$ . При увеличении температуры термолиза до 700°C и выше наблюдается формирование моноклинной модификации кристаллического диоксида циркония в нанодисперсном состоянии. Кроме того, у образца ксерогеля, осажденного при pH8, наблюдается более высокая скорость тетра-моно перехода (после термолиза при температуре 700°C и выше у образцов, осажденных при pH7 и 9, соотношение m- $ZrO_2$ /t- $ZrO_2$  ниже, чем у образца, осажденного при pH8).

В результате термической обработки нанокompозитов  $ZrO_2/CeO_2$  при температурах от 500°C и выше образуются однофазные продукты, структура которых соответствует тетрагональной модификации  $ZrO_2$ . Полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда позволил определить параметры кристаллической структуры полученных твердых растворов. Сравнение полученных данных с результатами элементного анализа (EDX) свидетельствует о том, что зависимость параметров элементарной ячейки от состава образцов подчиняется закону Вегарда.

## Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe<sup>1</sup>

Дирин Д.Н.

Аспирант 1 г/о

Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[ddirin@gmail.com](mailto:ddirin@gmail.com)

Дизайн электронного и геометрического строения многокомпонентных полупроводниковых наногетероструктур предоставляет интересную возможность по управлению электронно-оптическими свойствами материала: позволяет варьировать в широких пределах эффективную ширину запрещенной зоны, управлять локализацией электрон-дырочной пары, получать структуры с пространственно-разделенными носителями заряда [1]. Возможность разделения электрона и дырки между различными частями нанокристалла была ранее продемонстрирована для сферических квантовых точек [2] и нанопалочек [3]. В данной работе мы изучаем разветвленные полупроводниковые наногетероструктуры с симметрией тетраэдра – тетраподы – которые могут быть представлены как система из четырех связанных нанопалочек.

Тетраподы CdTe получены коллоидным методом исходя из олеата кадмия и триоктилфосфинтеллурида. На их основе в режиме низкого пересыщения по прекурсорам получены нанокристаллы типа ядро/оболочка CdTe/CdSe и CdTe/CdS. Размеры и морфология нанокристаллов изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изменение оптических свойств при увеличении толщины оболочки исследовано методами спектроскопии поглощения и люминесценции.

По данным ПЭМ тетраподы CdTe имели размер лучей  $2.9 \pm 0.4$  нм в толщину и  $8.3 \pm 1.3$  нм в длину. Полученные на их основе наногетероструктуры сохранили тетраподоподобную форму и представляли собой тетрапод CdTe с лучами, покрытыми оболочкой CdSe или CdS. Максимальная толщина оболочки достигала 1 нм для CdTe/CdSe и 1.2 нм для CdTe/CdS. Исследованы особенности роста и морфология нанокристаллов. Анализируется изменение спектров поглощения и люминесценции при увеличении толщины оболочки CdSe (CdS). Показано, что оптические свойства полученных наногетероструктур соответствуют типу II пространственной локализации носителей заряда.

### Литература

1. Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I. (2004) Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime // *J.Phys.Chem.B.*, v.108., №30. p.10625-10629.
2. Kim S., Fisher B., Eisler H.-J., Bawendi M. (2003) Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures // *J.Am.Chem.Soc.*, v.125., p.11466-11467.
3. Scholes G.D., Jones M., Kumar S. (2007) Energetics of Photoinduced Electron-Transfer Reactions Decided by Quantum Confinement // *J. Phys. Chem. C*, v.111, p.13777-13785.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-00843-а.

## **Исследование системы «Глинистые минералы – известь – цемент – вода»**

**Дмитриева Т.В.**

*Аспирант кафедры «Строительное материаловедение, изделия и конструкции»  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
Белгород, Россия*

[tdmitrieva-bel@yandex.ru](mailto:tdmitrieva-bel@yandex.ru)

Исследование системы «глинистые минералы – известь – вода» показало, что применение извести в качестве вяжущего компонента грунтобетона позволяет не только уменьшить емкость поглощения грунтов, активизируя процессы гидролиза и гидратации клинкерных минералов, но и сформировать зародыши кристаллизационной структуры, которые впоследствии могут являться центрами кристаллизации.

В период длительного твердения установлено наличие глобулярных новообразований с явно выраженными оолитоподобными составными частями, соединенными между собой в виде цепочек. В начальные сроки твердения происходят не только физико-механические процессы, но и химическое взаимодействие с формированием зародышевых фаз, что приводит к переходу конденсационной структуры смеси в конденсационно-кристаллизационную структуру композита.

На зарождение новообразований в грунтобетоне оказывают влияние поверхности глинистых минералов, соприкасающиеся с жидкой фазой, и сетки сформированного скелета новообразований. Отдельные участки неоднородной поверхности по отношению к процессу образования фазы обладают различной активностью, которая определяется физико-химической природой участка.

При введении в грунто-известковую массу цемента происходит разрыв сплошности новообразованных каркасов, возникновение дефектов поверхности, т.е. наиболее активных участков всей грунто-известковой системы, которые также будут участвовать в реакциях, приводящих к синтезу новообразований, и упрочнению структуры. Поглощение  $\text{Ca}^{2+}$  приводят к образованию новых нерастворимых в воде веществ. Цементирующее действие новообразований обуславливает уменьшение дисперсности, рост агрегированности, упрочнение структуры образцов. При этом происходит химическое разрушение кристаллической решетки минералов, наиболее проявляющееся у каолинита. В результате взаимодействия компонентов смеси, состоящей из глинистых минералов, извести и цемента, в период ее твердения возникают новообразования кристаллического характера, образующие разветвленный, жесткий водоустойчивый каркас, наличие которого меняет первоначальную структуру грунта и грунто-известкового композита.

Материал, имеющий жесткий каркас новообразований, пористое пространство которого заполнено частицами грунта, является наиболее эффективным, однако, экономически невыгодным. С учетом экономической эффективности системы оптимальная структура композита предполагает заполнение пустот между частицами глинистых минералов жестким каркасом новообразований, придавая дополнительную прочность синтезируемому материалу.

Таким образом, исследуемая модель «глинистые минералы – известь – цемент – вода» позволяет прогнозировать возникновение определенных структур в грунтобетоне в эксплуатационный период и, следовательно, регулировать свойства получаемого дорожно-строительного материала.

## Получение стабильных коллоидных растворов на основе магнитных наночастиц $\gamma$ – $Fe_2O_3$ с использованием гуминовых кислот

Дубов А. Л.

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

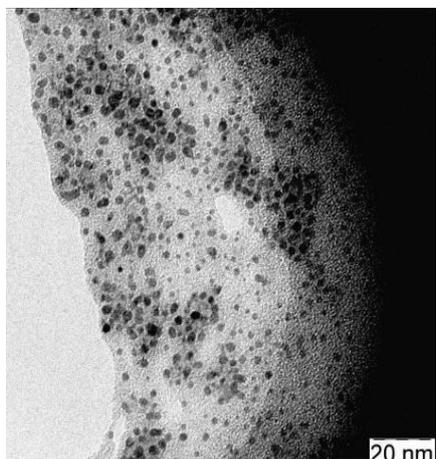
Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

[alexander.dubov@gmail.com](mailto:alexander.dubov@gmail.com)

На сегодняшний день большое внимание ученых привлекают к себе биосовместимые магнитные наночастицы на основе оксидов железа. Одной из причин, вызывающих этот интерес, является их возможное использование в медицине для диагностики и лечения различных заболеваний. Некоторыми из областей применения таких частиц являются гипертермия, магнитная сепарация белков, использование в качестве контрастных агентов для получения изображений методом магнитно-резонансной томографии, направленный транспорт лекарств и др.

Основными факторами, которые необходимо учитывать при выборе методики синтеза магнитных наночастиц, являются химический состав, размер, анизотропия и различные морфологические особенности. Эти факторы определяют физические свойства частиц, такие как: температура Кюри, намагниченность насыщения, величина магнетокалорического эффекта – а следовательно, и медико-биологическую эффективность их использования. Однако у большинства из существующих на сегодняшний день методик синтеза магнитных наночастиц с заданными свойствами, в том числе и для биомедицинского применения, однако при этом существует целый ряд недостатков, к основным из которых относятся проблемы получения и хранения этих частиц в неагрегированном состоянии и быстрого перевода их в раствор.

В настоящей работе нами была разработана методика синтеза магнитных частиц  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  с использованием метода пиролиза аэрозолей, определены условия получения метастабильных магнитных фаз, обладающих необходимой магнитной структурой.



**Рис.** Данные ПЭМ для наночастиц  $\gamma$  –  $Fe_2O_3$ , стабилизированных

Для предотвращения возможной агрегации частиц магнитной фазы были получены композиты магнитных частиц в водорастворимой соляной матрице из NaCl. Данный метод позволяет получать микрокапсулы данного композита размером 0,1-2 мкм, размер наночастиц магнитной фазы при этом составляет 15-20 нм. Для стабилизации наночастиц в водном растворе после растворения солевой матрицы использовали раствор гуминовых кислот. Гуминовые кислоты обладают набором преимуществ по сравнению с используемыми на сегодняшний день поверхностно-активными веществами, такими как нетоксичность, устойчивость к разложению в условиях физиологической среды, наличие большого количество функциональных групп и четкий контроль размеров и др. При растворении, полученных микросфер в растворе гуминовых кислот образовывался стабильный в течение длительного времени коллоидный раствор.

Полученные образцы были охарактеризованы с использованием методов РФА, СЭМ, ПЭМ, DLS, с мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

## Получение высокопористых углеродных материалов на основе оксида графита с нанесенными наночастицами платины

*Дунаев А.В., Бельмесов А.А.*

*Аспирант*

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

[\*dunaevav@yandex.ru\*](mailto:dunaevav@yandex.ru)

Если бы мы могли расщепить кристалл графита на индивидуальные слои, поверхность такого материала составила бы порядка  $2600 \text{ м}^2/\text{г}$ , что более чем в два раза больше площади поверхности таких высокопористых углеродных материалов как сажи и активированные угли. Хотя в действительности графеновые слои нестабильны и колапсируют, образуя углеродные наноструктуры (нанотрубки, фуллерены и т.д.), в отдельных случаях природу удастся обмануть. Так, например, используя процесс интеркаляции, мы можем заполнить все межслоевые промежутки в структуре графита, то есть фактически получить доступ ко всей поверхности графеновых листов. Данный подход, в частности, использовался многими учеными для стабилизации частиц металлов в нанометровом состоянии. Однако, не смотря на интенсивные исследования, стабильные частицы размером менее 10 нм расположенные в графитовой матрице получить так и не удалось. Основной проблемой явилось отсутствие связей между графеновым слоем и наночастицей, что приводило к их мигрированию под действием температуры и слипанию в более термодинамически выгодные кластеры большего размера. В настоящей работе было решено провести стабилизацию наночастиц металла в окисленной графитовой матрице. Согласно литературным данным функциональные группы связывают частицы металла и препятствуют их свободному передвижению по поверхности графена, поэтому ожидалось, что таким образом нам удастся получить углеродный материал, содержащий наночастицы металла.

Нами было проведено исследование процесса получения углерод-платинового материала путем термического восстановления интеркалированных соединений оксида графита с аммиачными комплексами платины. Первоначально установлено, что термическое разложение окисленной графитовой матрицы носит сложный ступенчатый и завершается полностью только при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Образование металлической платины наблюдается уже при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Таким образом, умеренная термическая обработка позволяет нам получить частично окисленный углеродный материал, содержащий частицы платины имеющие, не смотря на высокое содержание металла в материале, нанометровый размер. Различными методами показано, что образующаяся высокопористая структура ( $650 \text{ м}^2/\text{г}$ ) состоит из турбостратных графитовых фрагментов, соединенных между собой  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что углеродная структура содержит 20 массовых % кислорода, преимущественно находящегося в форме карбонильных групп. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что частицы платины стабилизируются в матрице и, несмотря на высокую температуру получения, имеют размер 2-4 нм.

## Воздействие ультразвука на деформационно-прочностные характеристики политетрафторэтилена и композитов на его основе<sup>1</sup>

Егоров В.В.<sup>2</sup>

Студент биолого-географического факультета химического отделения  
Якутского государственного университета им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

[Insandio@yandex.ru](mailto:Insandio@yandex.ru)

Одним из перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет является получение полимерных материалов, обладающих комплексом улучшенных или новых свойств. Для достижения заданных свойств полимерных материалов используют различные способы повышения активности используемых наполнителей, таких как поверхностная модификация.

В данной работе рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на порошковые композиции политетрафторэтилена (ПТФЭ) и композитов на его основе на их деформационно-прочностные характеристики.

Ультразвук представляет собой волнообразно распространяющееся колебательное движение частиц среды. Частота ультразвука превышает 15-20 кГц. Метод ультразвукового воздействия позволяет обрабатывать очень твердые и хрупкие материалы. Приготовление смесей с помощью ультразвука применяется для приготовления однородных смесей (гомогенизации).

Объектами исследования являются ПТФЭ марки Ф-4 и композиты на его основе, содержащие в качестве наполнителя фторопласт марки Ф-4НТД-2. Содержание Ф-4НТД-2 в композите соответствовало до 3 мас. %.

Образцы для испытаний изготавливали: 1) по стандартным методикам (ГОСТ 10007-80); 2) подвергали порошковые композиции ультразвуковому воздействию в ультразвуковой ванне фирмы «Fritsch» в течение 10 мин, после чего из них изготавливали образцы для испытаний.

Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) (предел прочности при растяжении  $\sigma_r$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_r$ , модуль упругости) определяли на стандартных образцах (ГОСТ 11262-80). Испытания проводили на разрывной машине «UTS-2» (Германия) при скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин.

На основании проведенных исследований установлено, что добавление до 1 мас. % фторопласта марки Ф-4НТД-2 в ПТФЭ без ультразвукового воздействия приводит к повышению относительного удлинения при разрыве на 23 %, при этом прочность при растяжении остается на уровне исходного полимера. Увеличение содержания Ф-4НТД-2 до 3 мас. % приводит к снижению этих параметров. Воздействие ультразвука на порошок ПТФЭ приводит к повышению на 25 % его относительного удлинения, и в 1,5 раза прочности. Воздействие ультразвука на порошковые композиции с содержанием Ф-4НТД-2 до 3 мас. % приводит к повышению относительного удлинения в 1,8 раз и прочности при растяжении в 1,3 раза по сравнению с исходным полимером, и в 2 и 1,5 раза соответственно по сравнению с композитами, полученными по стандартной технологии. Это, вероятно, связано с тем, что при такой обработке происходит разрушение агломератов наполнителя и полимера, вследствие чего образуется гомогенная система с равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано перспективность ультразвукового воздействия на порошковые композиции для повышения деформационно-прочностных характеристик ПКМ.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-98502-р\_восток\_a).

<sup>2</sup> Автор выражает признательность доценту, к.т.н. Петровой П.Н. за помощь в подготовке тезисов.

## Пентаборат галогениды свинца как потенциальные конверторы лазерного излучения

**Егорова Б.В.**

студентка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[bausa@mail.ru](mailto:bausa@mail.ru)

Одной из актуальных проблем фундаментального материаловедения является создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра. Наиболее перспективным путем решения проблемы представляется конвертирование ИК излучения «стандартных» лазерных источников в УФ излучение с помощью эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в нелинейно-оптических (НЛО) кристаллах. Из литературы [1,2] известно, что пентаборат галогениды свинца  $Pb_2B_5O_9L$  ( $L = Cl, Br$ ) со структурой хильгардита генерируют сигнал второй гармоники аномально высокой интенсивности, что выдвигает их в число перспективных материалов для конверторов ИК - УФ излучения. С позиций имеющихся на сегодняшний день теоретических моделей явлений НЛО уникальность указанных соединений свинца не находит своего объяснения [2]. В данной работе мы провели синтез, РФА и ГВГ диагностику фаз в следующих системах:  $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$  ( $M=Sr$   $x=0;0,25;0,5;0,75;1;1,25;1,5;1,75;2$ ;  $M=Eu$   $x=0;1;2$ ;  $M=Ba$   $x=0;0,05;0,25;0,5$ ). Во всех изученных системах имело место резкое падение интенсивности сигнала ГВГ по мере возрастания величины  $x$ , что дает основание связать чрезвычайно высокую эффективность ГВГ соединениями  $Pb_2B_5O_9L$  ( $L = Cl, Br$ ) с влиянием неподеленной электронной пары свинца (II). Для уточнения кристаллической структуры  $Pb_2B_5O_9Cl$  и  $Sr_2B_5O_9Cl$  нами из раствора в расплаве галогенида свинца или стронция выращены монокристаллы этих пентаборат галогенидов. Решение структуры  $Pb_2B_5O_9Cl$  (Оленев А.В.) и проведение на ее основе квантовохимического расчета (Кузнецов А.Н.) подтвердили наличие стереохимической активности неподеленных электронных пар атомов свинца. Наличие в рассматриваемой системе  $PbO-B_2O_3-PbL_2$  ( $L = Cl, Br$ ) стеклообразующего оксида бора открывает путь создания НЛО стеклокомпозитных материалов на основе хильгардитных соединений для устройств интегральной оптики. В соответствии с этой посылкой, мы предприняли изучение стеклообразования и кристаллизации  $Pb_2B_5O_9Br$ . Методом закалки расплава стехиометрического состава или шихты с избытком  $B_2O_3$ ,  $PbBr_2$  или с добавками  $Pb_2B_5O_9Cl$  получены различные образцы стекла. С помощью ДТА установлены температуры их стеклования и кристаллизации. Проведен отжиг стекол при температурах: 445, 450, 460 и 465°C. По данным СЭМ и EDX анализа (Гаршев А.В.), в результате отжига в образцах происходит образование зерен диаметром 10-100 мкм, состав которых обогащен бромом по сравнению с матрицей, которая, соответственно, является преимущественно боратной. Методом РФА отожженных препаратов показано, что в процессе отжига образцов имеет место кристаллизация именно хильгардитной фазы. Стекла и стеклокомпозиты тестированы методом ГВГ. При сопоставлении данных СЭМ и ГВГ обнаружено, что сигнал ГВГ наибольшей интенсивности (45 отн. ед. по кварцу) наблюдается для образца отожженного при 460°C, у которого имеет место интенсивное формирование зерен диаметром ~20 мкм. Полученные данные свидетельствуют о перспективности НЛО стеклокомпозитов на базе хильгардитных фаз для практических приложений.

### Литература

1. Белоконева Е.Л., Кабалов Ю.К., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю. Кристаллография 2002, 47, 6, 1013
2. P.A.Plachinda, V.A.Dolgikh, S.Yu. Stefanovich, P.S. Berdonosov Solid State Sciences 2005, 7, 1194.

## Синтез и свойства магнеторезистивных стеклокерамических композитов содержащих манганит лантана-стронция.

*Елисеев А.А., Васильев А.В.*

*Студент 1 курс, аспирант 2 г/о*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[artem@71.ru](mailto:artem@71.ru)

Материалы, обладающие магнеторезистивными свойствами, находят множество применений в современном технологическом производстве. Одним из важных и перспективных направлений развития является компьютерная технология. В ней магнеторезистивные материалы могут быть использованы, например, для создания носителей информации: считывающие головки жестких дисков, работающие с высокой точностью и в большем интервале температур, магнеторезистивные элементы оперативной памяти MRAM (Magnetic Random Access Memory) время отклика и энергопотребление которой меньше чем у Flash- и DRAM-памяти.

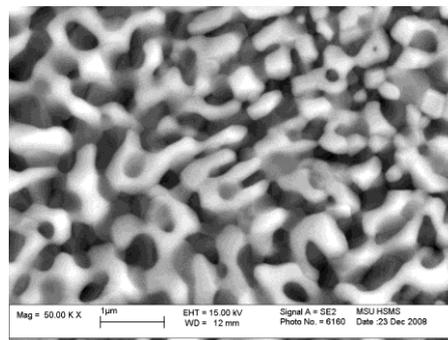
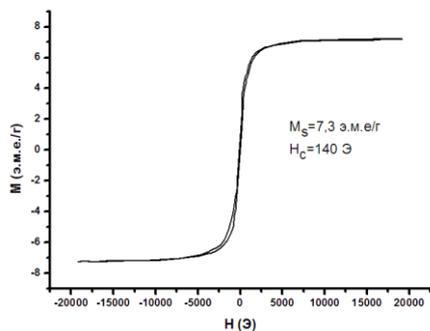
Для композитов на основе манганитов характерны два типа эффектов магнетосопротивления собственные (в частности колоссальное магнетосопротивление, проявляющееся в температурном интервале близком к температуре Кюри) и несобственные (туннельное магнетосопротивление, величина которого увеличивается с понижением температуры и достигает максимума примерно при 77К). Таким образом, становится возможным получить образец, обладающий магнетосопротивлением в достаточно широко интервале температур.

Ранее нашей группой был получен состав  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 * 1\text{SrB}_2\text{O}_4$ , у которого MR при 77К достигало 15,4% в поле 2000Э. Другие составы показывали величину MR меньшую относительно этого образца. Целью работы стало исследование стеклокерамик близкого состава для выявления состава с наибольшей величиной магнетосопротивления в наибольшем интервале температур.

С этой целью были получены образцы стеклокерамики состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 * 1.2\text{SrB}_2\text{O}_4$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 * 0.9\text{SrB}_2\text{O}_4$ .

По данным РФА полученный образцы состояли преимущественно из 2-х фаз: манганит лантана стронция состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и борат стронция  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ .

По результатам магнетометрии образцов стеклокерамики величина намагниченности насыщения у образца состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 * 1.2\text{SrB}_2\text{O}_4$  составляет 7.3 э.м.е/г, а коэрцитивная сила 140 Э.



Сканирующая электронная микроскопия показала равномерное распределение магнитных частиц размером около 1 мкм в боратной матрице.

## Синтез и исследование новых составов в системе La-Ag-Mn-O

*Ельцов А.И.*

*Студент*

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

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[eltsov21@mail.ru](mailto:eltsov21@mail.ru)

Гипертермией называется процесс перегревания организма, вызванный наружным воздействием на него внешних факторов. Гипертермия применяется при лечении онкологических заболеваний, т.к. раковые клетки более чувствительны к нагреву до 43°C, чем здоровые. В локальной гипертермии задача равномерного нагрева опухоли может быть решена в рамках новых технологий магнитной гипертермии, сущность которой заключается в использовании веществ, испытывающих магнитный фазовый переход при температуре 43-48°C. Под действием переменного магнитного поля ферромагнетики разогреваются до температуры Кюри и автоматически поддерживают данную температуру. Таким образом, для локальной гипертермии необходимо использовать материалы с температурой Кюри  $\approx 43-48^\circ\text{C}$ .

Одними из перспективных материалов данного направления являются манганиты состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ . В ходе работы были синтезированы образцы  $\text{La}_{0,68}\text{Ag}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$ ,  $\text{La}_{0,85}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ ,  $\text{La}_{0,85}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$  и  $\text{La}_{0,77}\text{Ag}_{0,23}\text{MnO}_{3+\delta}$ . Синтез осуществлялся методом химической гомогенизации с использованием беззольных фильтров, в качестве исходных реактивов использовали растворы нитратов лантана, серебра и марганца с концентрацией, определённой методом гравиметрии. Все образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS).

По данным РФА образец  $\text{La}_{0,68}\text{Ag}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$  представляет собой трехфазный образец, содержащий кроме фазы манганита лантана-серебра фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и металлического серебра. Данный факт указывает на то, что данный состав не принадлежит области гомогенности твёрдых растворов в системе La-Ag-Mn-O. Для этого трёхфазного порошка измерена температура Кюри = 51°C, которая соответствует составу манганита лантана-серебра, находящегося в равновесии с металлическим серебром и оксидом марганца. Определение точного состава данного предельного манганита является сложной задачей, поэтому определение её температуры Кюри является одной из её фундаментальных характеристик.

Образцы  $\text{La}_{0,85}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ ,  $\text{La}_{0,85}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$  и  $\text{La}_{0,77}\text{Ag}_{0,23}\text{MnO}_{3+\delta}$  были исследованы методом РФА. Полученные манганиты имеют структуру ромбоэдрически искажённого перовскита. Исследовано влияние допирования серебра в структуру манганита при постоянном дефиците лантана, а также влияние содержания серебра в манганите при полностью заполненной А-подрешётке перовскита. Для всех составов определена температура перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние (температура Кюри).

## Нанокластеры из атомов переходных элементов в электронно-ионных проводниках на основе галлата лантана.

***Жарикова Э. В.<sup>1</sup>, Сидорова Н. Ю.***

*Аспирант, студент*

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

[Aketi-M@yandex.ru](mailto:Aketi-M@yandex.ru)

Соединения на основе галлата лантана, допированного стронцием и переходными элементами привлекают все более широкое внимание исследователей благодаря их уникальным свойствам, а именно, наличием в них электронно-ионной проводимости. Это позволяет использовать эти соединения в качестве катодов в твердооксидных топливных элементах (SOFC), кислородных сит и в других областях электроники. Однако до сих пор не вполне понятна природа проводимости, а также причины стабилизации кислородных вакансий в таких системах. Предлагаемое объяснение стабилизации структуры перовскита при одновременном введении стронция в позиции лантана и переходного элемента в позиции галлия за счет увеличения степени окисления последнего не выдерживает критики, поскольку в таком случае в структуре не должно быть вакансий в кислородной подрешетке, и ионная проводимость не может иметь места.

Системы типа  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  представляют собой разбавленные твердые растворы, поэтому была предпринята попытка исследовать их методом магнитного разбавления, т.е. изучения магнитных свойств разбавленных твердых растворов изоморфного замещения. При этом мы меняем переходный элемент ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), сохраняя соотношение переходный металл:стронций равным 5:1, как это в большинстве случаев происходит на практике. Исследование хромсодержащих твердых растворов  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{LaCr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  показало, что в системе не происходит окисления Cr(III) до Cr(IV), и стабилизация структуры перовскита, очевидно, связана с образованием нанокластеров из атомов хрома, включающих в себя кислородные вакансии.

При допировании галлата лантана никелем ( $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ) оказывается, что одиночные атомы никеля(III) в твердых растворах находятся в состоянии спинового равновесия  ${}^4\text{T}_{1g} \leftrightarrow {}^2\text{E}_g$ , причем основным состоянием является низкоспиновое  ${}^2\text{E}_g$ . С ростом концентрации увеличивается доля кластеров из атомов никеля(III) в низкоспиновом состоянии. При этом растет электропроводность n-типа. FLAPW-GGA расчеты полностью подтвердили выдвинутую на основании эксперимента модель электронного строения галлатов лантана, допированных никелем.

При введении стронция в систему с никелем на бесконечном разбавлении часть никеля оказывается, так же как и в системах без стронция, в состоянии спинового равновесия, а часть в низкоспиновом состоянии. С ростом концентрации увеличивается доля кластеров с ферромагнитным обменом между атомами никеля(III).

Исследование галлатов, допированных кобальтом, показало что кобальт, так же как и никель находится в состоянии спинового равновесия, причем в галлате, допированном только кобальтом, доля низкоспинового кобальта оказывается выше, чем в галлате, допированном кобальтом и стронцием. В галлатах же допированных марганцем даже на бесконечном разбавлении остаются кластеры из атомов марганца, что подтверждает наличие тенденции к усилению кластеризации атомов переходного элемента в галлатах по сравнению с алюминатами. Возможно, последнее обстоятельство и лежит в основе необычных электропроводящих свойств, демонстрируемых именно допированными галлатами лантана.

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Чежиной Н.В. за помощь в подготовке тезисов

## Влияние способов получения на оптические свойства нанокристаллов диоксида олова

Журбина И.А.<sup>1</sup>,

аспирант, магистр физики

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

[zhurbina@vega.phys.msu.ru](mailto:zhurbina@vega.phys.msu.ru)

Одним из широко используемых при создании газовых сенсоров полупроводниковых материалов является диоксид олова ( $\text{SnO}_2$ ). Для повышения чувствительности сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  в последнее время применяются его нанокристаллические формы. В работе было изучено влияние состояния поверхности нанокристаллов на их оптические свойства.

Исследуемые в работе образцы были получены золь-гель методом при последующем термическом отжиге на воздухе при температурах  $T_a=300\div 1000^\circ\text{C}$ . Средний размер частиц по данным рентгеновской дифракции для разных образцов был в диапазоне от 3 нм до 45 нм. Изучение оптических свойств методом комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции выполнялось на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR800 с использованием излучения Ar-лазера ( $\lambda=488$  нм) на воздухе. Измерения ИК спектров поглощения проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 66v/S в вакууме 0.002мбар. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Данные ИК-спектроскопии показали, что использование моногидрата гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве прекурсора приводит к значительным изменениям поверхностных свойств. Наблюдается более интенсивное поглощение молекул воды. В ИК-спектрах поглощения образца, приготовленного осаждением моногидрата гидразина, присутствует ярко выраженные максимумы, соответствующие поглощению адсорбированных на поверхности образца гидроксильных групп О-Н. Появляются пики на частотах  $970\text{cm}^{-1}$  и  $1060\text{cm}^{-1}$ , соответствующие поверхностным колебаниям  $\text{Sn}=\text{O}$ .

В спектрах комбинационного рассеяния происходит уширение и резкое уменьшение амплитуды максимумов, соответствующих рассеянию на объемных фонах. Образцы, приготовленные осаждением  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , обладают сильными люминесцентными свойствами, что можно объяснить высокой дефектностью поверхности. Использование моногидрата гидразина приводит к стабилизации поверхности. Термический отжиг по данным рентгеновской дифракции практически не приводит к уменьшению удельной поверхности. Более того, он не оказывает влияния на люминесцентные свойства исследуемых образцов.

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность проф. Тимошенко В.Ю. за научное руководство данной работы, доц. Румянцевой М.Н. и проф. Гаськову А.М. за предоставленные образцы.

## Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах

Зыкин М.А.

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

[miha-fnm@mail.ru](mailto:miha-fnm@mail.ru)

Предметом данной работы являются соединения со структурой апатита. Общую формулу фосфатных апатитов можно представить в виде  $A_5(PO_4)_3X$ , где А может быть представлена катионами щелочноземельных металлов. Эти соединения характеризуются наличием свободных тетраэдров фосфатных групп, образующих вместе с частью катионов гексагональные каналы, в которых расположены анионы, обозначенные Х. Наиболее часто в этих позициях находятся анионы  $OH^-$ ,  $F^-$  и  $Cl^-$ . В данной работе в кальциевые и стронциевые апатиты вводились ионы меди, которые входили в гексагональные каналы, о чём можно судить по изменению параметров элементарной ячейки. Эти соединения характеризуются наличием окраски, что позволяет рассматривать их как перспективные неорганические красители.

В спектре поглощения полученных образцов присутствуют две интенсивные полосы, отнесённые к d-d переходам меди (II) в линейной координации. Также в спектре присутствуют полосы меньшей интенсивности. Интенсивность основных полос коррелирует с содержанием меди в образцах. Относительная интенсивность дополнительных полос уменьшается с уменьшением содержания меди. Был сделан вывод, что эти полосы связаны с медью, встающей в позиции кальция в решётке.

Дополнительные полосы практически отсутствуют в спектрах стронциевых образцов, что можно объяснить большой разницей радиусов ионов стронция и меди. В связи с этим замещение медью стронция в решётке сильно затруднено.

В процессе работы оценивалась доля меди (II) в общем содержании меди в образцах при помощи йодометрического титрования и магнитных измерений. Выяснено, что медь в каналах находится как в степени окисления +2, так и +1.

## Эффективное вяжущее низкой водопотребности

*Иванов А.В.*

*аспирант 1-го года обучения института строительного материаловедения*

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

[simvol031@ya.ru](mailto:simvol031@ya.ru)

Для получения высококачественных бетонов и повышения эффективности использования цемента в бетоне применяют вяжущие низкой водопотребности (ВНВ). В этих материалах к основному вяжущему компоненту добавляют специальные добавки и активные минеральные компоненты, в том числе обладающие вяжущими свойствами. При этом добиваются как существенного улучшения реологических свойств цементного теста, так и прочности и других свойств вяжущего и бетонов на его основе. Вяжущие с меньшей нормальной плотностью позволяют получать изопластичные бетонные смеси при пониженном водоцементном отношении, что обеспечивает большую плотность структуры бетона и его прочность.

Технический эффект вяжущих низкой водопотребности по сравнению с портландцементом определяется в сочетании двух основных факторов – повышения прочности на 20...50 МПа и повышения заполнителемкости до 1:10...1:18, что обеспечивает снижение приведенной энергоемкости одной тонны ВНВ и экономичность его производства и применения. Основой этого эффекта является явление химической прививки органической составляющей к клинкерной составляющей в процессе совместного помола.

Проведена исследовательская работа по получению вяжущего низкой водопотребности с использованием минеральных добавок (доменного гранулированного шлака и кварцевого песка) и водопонижающей добавки «Полипласт СП– 1». Полученные ВНВ–50, ВНВ–100 анализировали на распределение по размерам частиц вяжущего с использованием метода лазерной granulometрии.

Для ВНВ–100 (100% клинкера, добавление гипса и добавки «Полипласт СП– 1») величина нормальной плотности цементного теста находилась в пределах 17...20%, а прочностные характеристики до 107 МПа. Для ВНВ–50 (50% клинкера, 50 % минеральных добавок и добавка «Полипласт СП– 1») величина нормальной плотности цементного теста составляла от 20 до 22,5%, а прочностные показатели в 28–суточном возрасте нормального твердения составляли до 80 МПа.

Использование разработанных вяжущих низкой водопотребности ВНВ–50, ВНВ–100 позволит решить одну из важнейших задач промышленности строительных материалов – разработку и обеспечение строительства эффективными, малоэнергоёмкими и экологически чистыми материалами, изготавливаемыми по безопасным технологиям с использованием местных сырьевых ресурсов, отходов и побочных продуктов промышленности.

## Литература

1. Лесовик В.С., Лесовик Р.В., Алфимова Н.И. Проблемы расширения номенклатуры вяжущих веществ/ Международный конгресс производителей цемента: Сб. докл. – Белгород.– 2008. – С. 30 – 34
2. Лесовик В.С., Елистраткин М.Ю., Бурякова Ю.А. К проблеме снижения энергоёмкости ВНВ/ Наука и образование как фактор оптимизации среды жизнедеятельности: Материалы Междунар. наун.-практ. конф.-семинара. – Волгоград: ВГАСУ, 2004. – С. 65 – 68.
3. Сулейманова Л.А., Лесовик Р.В., Глаголев Е.С., Сопин Д.М. Высококачественные бетоны на техногенном сырье для ответственных изделий и конструкций/Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – 2008. – №4. С. 34 – 37.

# Разработка многофункциональных энергонезависимых устройств на основе твердофазного растворения меди в наноструктурированном графите<sup>1</sup>

Ивахненко А. А.<sup>2</sup>

студент

Курский государственный технический университет, факультет инноваций и управления, Курск, Россия

[I\\_alex2004@mail.ru](mailto:I_alex2004@mail.ru)

В работе рассматриваются процессы твердофазного растворения меди в наноструктурированном графите, образующем покрытия (рис. 1 а). Такие покрытия удается получать оригинальным электрохимическим методом, при котором частицы графита из коллоидного раствора в однородном электрическом поле осаждаются перпендикулярно поверхности медного электрода. Ранее отмечалось, что полученные таким образом элементы обнаруживают возникновение разности электрического потенциала между покрытием из наноструктурированного графита и медью (рис. 1 б), что представляет самостоятельный практический интерес. В настоящем исследовании учитывается то, что энергия активации диффузии атомов меди составляет менее 0.01 эВ, что значительно меньше ее значения для атомов графита. Нахождение одиночных атомов меди между слоями бездефектного графита энергетически невыгодно, так как энергия их растворения равна около 0.3 эВ/атом. Поэтому в процессе диффузии атомов меди в наноструктурированный графит они могут собираться в кластеры. Их минимальный размер составляет четыре атома. Однако энергетически они все же менее выгодны, чем объемное состояние металлической меди. В процессе диффузии атомы меди, с одной стороны, являясь источниками избыточных электронов, насыщают граничные атомы углерода наноструктурированного покрытия, что позволяет объяснить возникновение Э.Д.С., а с другой стороны, они же образуют с ними ковалентные связи. Возникающие при этом полупроводниковоподобные структуры обладают шириной, определяемой степенью насыщения медью такого покрытия. Величина этой запрещенной зоны достигает практически значимой величины – порядка двух электрон-вольт. Часть диффундирующих атомов меди формирует металлические кластеры, и в контакте с полупроводниковыми медь-углеродными областями может образовывать, так называемые, барьеры Шоттки, наряду с этим, насыщенные электронами области наноструктурированного углеродного покрытия выступают в качестве встроенных источников электрической энергии типа гальванических элементов. Таким образом, на основе медь-углеродных наноструктурированных систем возможно также создание энергонезависимых полупроводниковых устройств, к примеру, фотоэлектронных (рис. 1 в).

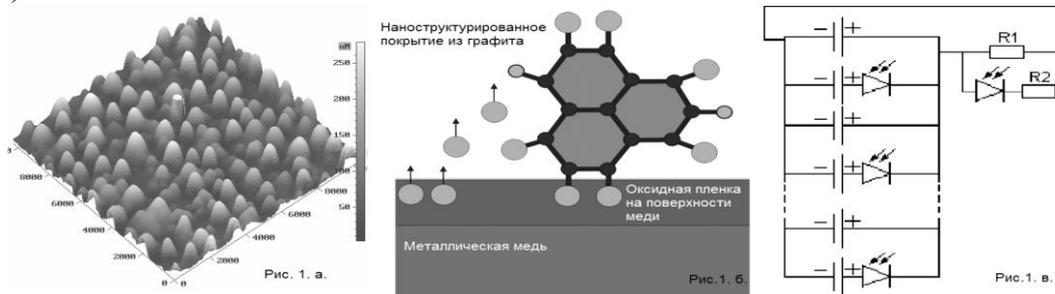


Рис. 1. Атомно-силовая топографическая сканограмма, схематическое изображение диффузии меди в покрытие графита и эквивалентная схема применения многофункциональных энергонезависимых устройств.

<sup>1</sup>Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Правительства Хабаровского края 15-И-24 от «18» апреля 2007, а также при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН, грант №03-3-А-02-059 2003 г.

<sup>2</sup> Автор выражает признательность профессору, д.ф.-м.н. Кузьменко А.П. за помощь в подготовке тезисов.

## Штукатурные смеси с использованием базальтовых волокон

*Ильинская Г. Г.*

*студент*

*Белгородский Государственный Технологический Университет им. В. Г. Шухова,  
Институт Строительного Материаловедения, Белгород, Россия*

[Galinyshka.87@mail.ru](mailto:Galinyshka.87@mail.ru)

В настоящее время в строительстве в результате появления новых конструктивных систем и конструкционных материалов, совершенствования технологических процессов произошла основательная переоценка подходов к выбору материалов, используемых для штукатурных и монтажных работах, а также при ремонте зданий. При этом наибольший объем производства и потребления приходится на долю сухих смесей на цементной основе.

Качество, надежность и долговечность – вот основные требования, которые предъявляются сегодня к строительным материалам. Этим требованиям отвечают и штукатурные смеси на основе композиционного вяжущего с использованием базальтовых волокон, которые стали неотъемлемой частью современного строительства.

Введение различных базальтовых волокон позволяет изменять в широких пределах технологические свойства растворов смесей и строительно-технические свойства растворов, а также улучшить физико-механические, физико-химические (стойкость в агрессивных средах) характеристики штукатурных смесей для ремонтных работ.

Анализ литературных данных показал сравнительно малое количество детальных исследований по изучению использования базальтовых волокон при получении штукатурных смесей и их влияния на свойства.

Целью данной работы является исследование влияния некоторых базальтовых волокон («Ivotsteklo», БСТВ «Новгородского завода стекловолокна», ООО «БАСК») на физико-механические характеристики бетона, а также подбор оптимальной концентрации базальтовых волокон и исследование микроструктуры полученных образцов.

Изучение влияния базальтовых волокон на прочностные свойства штукатурных смесей проводилось на стандартных образцах-балках размером 40x40x160 мм, которые хранились в нормальных условиях. Испытания образцов проводились на 28 сутки по методикам, указанным в ГОСТ 310.4–2003. Таким образом, введение в штукатурные смеси этих видов волокон наблюдается повышение прочностных характеристик.

Также были проведены исследования по изучению микроструктуры полученных образцов на основе базальтовых волокон. В результате наблюдается гидратация клинкерных минералов с образованием гидросиликатов кальция на поверхности базальтового волокна.

Проведенные исследования показали возможность применения данных базальтовых волокон в качестве армирующего материала для штукатурных смесей.

### Литература

1. Смирнов Б.И. О стойкости стеклянных волокон в щелочных агрессивных средах / Б.И. Смирнов, К.С. Зацепин – М. Стройиздат. 1988. – 120 с.
2. Кнотько А.В., Химические процессы при термообработке базальтового волокна /А.В. Кнотько, В.И. Путляев, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – №3. – С. 28
3. Сари М. Армированные волокнами вяжущие композиционные материалы, вклад полиамидных волокон / М. Сари, Дж. Лекселент // Тр. междунар. науч.-техн. конф. «Современные технологии сухих смесей в строительстве». – Петербургский государственный университет путей сообщения, – 2001.– №5. – С. 48–61

## Исследование интермедиата в системе олеат кадмия/ триоктилфосфин теллурид

*Ирхина А.А.*

*студентка II курса*

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова*

[prinston3@yandex.ru](mailto:prinston3@yandex.ru)

В последнее время наблюдается огромный интерес к так называемым квантовым точкам – нанокристаллам полупроводников. Это, прежде всего, связано с тем, что квантовые точки имеют дискретный электронный спектр и проявляют квантово-размерные свойства. Возможность управления электронным спектром квантовых точек позволяет говорить о возможности создания на их основе “искусственных атомов”.

В процессе образования и роста квантовых точек интересно то, что форма их получается самой разнообразной: от сфер до тетраподов и звёзд. Так, например, тетраподы состоят из ядра и четырёх лучей, выходящих из него. Их образование наименее изучено, однако в одной из работ была высказана гипотеза о том, что ядро и лучи тетраподов имеют разную кристаллографическую структуру (кубическую и гексагональную соответственно) и вероятно образуются последовательно, т.е. нуклеация тетраподов носит двухстадийный характер и возможно протекает через образование некоего промежуточного соединения.

Поэтому целью данной работы являлось проследить образование интермедиата в системе олеат кадмия - триоктилфосфин теллурид, а также стадию нуклеации и роста нанокристаллов CdTe.

Синтезы в данной работе проводили с использованием олеата кадмия и триоктилфосфин теллурида в качестве прекурсоров, олеиновой кислоты в качестве стабилизатора. Провели 2 серии экспериментов. В первой серии прекурсоры смешивали в соотношении олеат кадмия/ТОР Те=5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5, во второй 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:10 и довели до одного объёма дифениловым эфиром. В ходе опыта производили пробоотбор для изучения спектра поглощения. Выделены при комнатной температуре интермедиаты для соотношения прекурсоров олеат кадмия/ТОР Те -1:1,1:5. При медленном нагревании смеси олеата кадмия и ТОР Те (в течение 1 часа) до 200° методом коллоидной химии синтезированы квантовые точки CdTe. Для характеристики процесса через каждые 6 минут отбирали пробы из смеси. Образцы охарактеризованы с помощью метода оптической спектроскопии на спектрофотометре Varian Cary 50.

Проведено исследование поведения системы олеат кадмия/триоктилфосфин теллурида в зависимости от соотношения прекурсоров. Доказано, что квантовые точки образуются с наибольшей скоростью при двойном избытке олеата кадмия. Получены интермедиаты, образование которых характерно для системы. Интермедиаты очищены от примеси прекурсоров и охарактеризованы методом спектроскопии поглощения. Интермедиат, осаждённый при соотношении прекурсоров 1:1, имеет максимум поглощения при 440нм, спектральная ширина полосы поглощения равна 48 нм. Для интермедиата при соотношении 1:5 характерно два максимума-377нм и 419 нм, спектральная ширина полосы поглощения равна 10 нм.

С использованием данных об интермедиатах синтезированы наночастицы CdTe тремя различными методами. Показано, что формирование кубической структуры проходит через образование интермедиата. Характеризация нанокристаллов проводилась методом электронной дифракции и электронной микроскопии. Описана стадия нуклеации и роста нанокристаллов.

## Оптимизация составов теплоизоляционного битумоперлита

Ищенко К. М.<sup>1</sup>

студент 5-го курса института строительного материаловедения  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород,  
Россия

Konstfeier@mail.ru

Легкий, инертный, негорючий, нетоксичный материал – вспученный перлитовый песок нашел широкое применение в строительстве. Вспученный перлит в изделиях выполняет роль высокопористого заполнителя. Основными технологическими факторами, определяющими свойства изделий из вспученного перлита, являются: гранулометрический состав и плотность вспученного перлита; вид и количество добавок; влажность формовочных масс. Гранулометрический состав вспученного перлита назначают исходя из требуемых свойств изделий. С его использованием можно изготавливать теплоизоляционный битумоперлит.

Основной задачей исследований являлась разработка оптимальных составов, которые могут быть рекомендованы для производства битумоперлитных теплоизоляционных материалов. Исследовалось влияние количества битума ( $X_1$ ) от 150 до 190 кг/м<sup>3</sup>, перлитового песка пудры ( $X_2$ ) от 1 + 0,1 до 1 + 0,3 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, а также величины прессующего давления ( $X_3$ ) от 3 до 9 кг на среднюю плотность и водопоглощение битумоперлита.

В результате обработки экспериментальных данных получены адекватные математические модели средней плотности и водопоглощения битумоперлита от исследуемых факторов:

- для средней плотности:

$$\rho_{\text{ср}} = 328,1 + 16,9 \cdot X_1 - 5,5 \cdot X_2 + 16,8 \cdot X_3 - 7,8 \cdot X_1^2 + 2,8 \cdot X_2^2 + 3,7 \cdot X_3^2 + 5,6 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4,6 \cdot X_1 \cdot X_3 + 3,6 \cdot X_2 \cdot X_3$$

- для водопоглощения:

$$W = 37,02 - 3,8 \cdot X_1 + 1,63 \cdot X_2 - 3,7 \cdot X_3 + 2,6 \cdot X_1^2 + 0,76 \cdot X_2^2 - 0,87 \cdot X_3^2 - 0,7 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,46 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,38 \cdot X_2 \cdot X_3$$

в результате анализа которых, были оптимизированы составы для битумоперлита со средней плотностью 282 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощением 42,5% и теплопроводностью 0,057 Вт/м·К – битума 151 кг/м<sup>3</sup>, перлитового песка – 1 м<sup>3</sup>, перлитовой пудры 0,3 м<sup>3</sup>, нагрузка 3 кг; со средней плотностью 318 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощением 38,3% и теплопроводностью 0,066 Вт/м·К – битума 172 кг/м<sup>3</sup>, перлитового песка – 1 м<sup>3</sup>, перлитовой пудры 0,1 м<sup>3</sup>, нагрузка 6 кг; со средней плотностью 370 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощением 28 % и теплопроводностью 0,075 Вт/м·К – битума 194 кг/м<sup>3</sup>, перлитового песка – 1,02 м<sup>3</sup>, перлитовой пудры 0,32 м<sup>3</sup>, нагрузка 9 кг.

Рекомендованные составы предназначены для производства теплоизоляционных изделий на связующем из битума для тепловой изоляции кровель, трубопроводов, теплосетей, бесканальной прокладки теплотрасс.

### Литература

1. Перлитобетонные изделия нового поколения/ Нагиевский С.Ю. – Строительные материалы и изделия №6, 2005. – 33...35 с.
2. Комплексная переработка и использование перлитов/ А.А.Крупа, В.В.Наседкин, В.А.Свидерский, О.В.Безорудько. – К.: Будівельник, 1988. – 120с.
3. Эффективные утеплители из вспученного перлита/ Майзель И.Л. – Строительные материалы, №1, 1996. – 6...7 с.
4. Перспективы производства и применения вспученного перлита/ Овчаренко Е.Г. - Строительные материалы, №2, 1999. – 14...15 с.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов.

## Повышение деформативных свойств мелкозернистого бетона

Казлитин С. А.<sup>1</sup>

студент 5-го курса института строительного материаловедения  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород,  
Россия

[Taum-aut@yandex.ru](mailto:Taum-aut@yandex.ru)

В процессе приготовления, твердения, эксплуатации в бетоне происходят объемные изменения, возникают деформации материала. Величина их зависит от структуры бетона, свойств его составляющих, особенностей технологии и ряда других факторов. Деформативные свойства бетона учитывают при проектировании конструкций, они оказывают большое влияние на качество и долговечность бетонных и железобетонных конструкций.

Деформативные свойства, наряду с прочностными, очень часто являются определяющими свойствами конструкционных бетонов, поэтому их надо тщательно прогнозировать и контролировать при подборе составов последних.

Деформативность во многом зависит от расхода и вида цемента в бетоне, активности цемента, влажности окружающей среды при эксплуатации конструкций, от водоцементного отношения бетонной смеси, от модуля упругости зерен заполнителя, от количества гидравлических добавок или ускорителей твердения, от количества арматуры и степени равномерности ее распределения по сечению, от вида и времени воздействия, возраста бетона, размеров сечения конструкций и некоторых других факторов.

Исследовалась зависимость деформативности от вида вяжущего (цемента Цем I 42,5Н, ВНВ-50, ВНВ-100), вида заполнителей, в том числе и техногенного сырья. Получен мелкозернистый бетон на техногенном песке с использованием ВНВ-100 (прочностью на сжатие 62 МПа, призмная прочность 47,8 МПа и начальный модуль упругости бетона при сжатии и растяжении  $E_b \times 10^{-3}$  равный 41 МПа).

Результаты проведенной работы позволяют сделать вывод о том, что на техногенном сырье можно получать мелкозернистые бетоны классов В40...В50, отвечающие требованиям СНиП 2.03.01-84.

### Литература

1. Шубин В.И., Юдович Б.Э., Дмитриев А.М., Зубехин С.А. Новые и перспективные виды цементов для строительного комплекса / Цемент и его применение.– 2001. – №4. – С.13 – 21.
2. Сулейманова Л.А., Лесовик Р.В., Глаголев Е.С., Сопин Д.М. Высококачественные бетоны на техногенном сырье для ответственных изделий и конструкций / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2008. – №4
3. Лесовик Р.В., Алфимова Н.И. Проблемы расширения номенклатуры вяжущих веществ / Международный конгресс производителей цемента: Сб. докл. – Белгород.– 2008. – С. 30–34

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессорам д.т.н. Лесовику В.С. и к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов.

## **Изучение влияния активации кислорода на рост тонких пленок оксидных материалов методом MOCVD.**

**Калитка В.С.**

*Аспирант 1 г/о*

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

[vladislav\\_sk@mail.ru](mailto:vladislav_sk@mail.ru)

Посредством активации кислорода в процессе нанесения тонких пленок методом MOCVD можно добиться эффектов, приводящих к существенному улучшению качества, увеличению скорости роста, а так же снижению температуры образования пленки. Активацию кислорода можно осуществлять различными способами:

- Нанесение пленки с участием закиси азота или озона;
- Активация кислорода в реакторе в электрическом разряде;
- Активация кислорода плазмой;
- Создание потока электронов в реакторе.

В литературе существуют работы, где использование закиси азота приводило к возможности увеличения скорости роста, повышению кристалличности и качества пленок. Также есть работы, в которых получение пленки в присутствии озона стало возможным при температуре на несколько сотен градусов ниже, по сравнению с экспериментами, где в качестве окислителя использовался чистый кислород. Гораздо реже встречаются способы активации кислорода электрическим разрядом непосредственно в реакторе.

Цель настоящей работы – сравнение различных способов активации кислорода в процессе нанесения пленок методом MOCVD, изучения их влияния на получение пленок простых и сложных оксидных материалов.

В данной работе будет исследоваться влияние  $N_2O$  на процесс получения пленок методом MOCVD. Закись азота при разложении дает атомарный кислород, влияние которого на качество и скорость роста пленки и предполагается изучить. Также планируется активировать кислород электрическим разрядом, создаваемым непосредственно над подложкой.

Первые эксперименты показали, что замена кислорода на закись азота в газовой смеси при нанесении пленки не приводит к существенному увеличению скорости роста при относительно низких температурах (640°C). При высоком давлении при нанесении из-за недостаточной диссоциации закиси азота пленки получаются загрязненными углеродом.

Эти проблемы предполагается решить в дальнейших более высокотемпературных экспериментах.

## Ячеистый бетон с улучшенными теплозащитными свойствами

Кара К.А.<sup>1</sup>

аспирантка 1 года обучения института строительного материаловедения  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия  
[simvol031@ya.ru](mailto:simvol031@ya.ru)

Применение в строительстве материалов с улучшенными теплозащитными свойствами при заданной прочности позволяет эффективно решать многие инженерные задачи, в частности, по экономному использованию топливно-энергетических ресурсов, по поддержанию в помещениях оптимального для человеческого организма микроклимата.

Анализируя с целью оптимизации теплофизические свойства композиционных материалов, необходимо рассматривать так называемую ячеистую макроструктуру – двухагрегатную систему «твердое тело» – «газ», являющуюся основой ячеистых бетонов. В поризованных материалах основные структурные элементы – макропоры (газовые ячейки) и межпоровые перегородки, представляющие твердую фазу материала. Теплоперенос в таком абсолютно сухом теле осуществляется собственно теплопроводностью через твердый скелет (межпоровые перегородки) и находящийся в порах газ, а также путем конвекции и излучения между стенками пор. Поскольку газы плохо проводят тепло, теплозащитные свойства материала тем выше, чем больше общая пористость.

Важной особенностью технологии ячеистого бетона является необходимость достижения высокой степени поризации смеси и сохранения ее устойчивости в течение этого процесса. К одному из перспективных способов поризации можно отнести механохимический, при котором смесь сначала поризуется за счет введения пенообразователя (и воздухововлекающей добавки), а затем образуются более крупные поры за счет газообразователя.

Исследовалась возможность получения ячеистого бетона с улучшенными теплозащитными свойствами с использованием комплексного порообразователя механохимическим способом поризации за счет совмещения процессов пено- и газообразования, а также воздухововлечения. В качестве порообразователей использовались:

- воздухововлекающая добавка смола древесная омыленная;
- пенообразователи Hostapur OSB и Esaron 1214;
- газообразователи – алюминиевые пудры и пасты, а также «Газобетолит», «Газобетолукс», «Газобетопласт».

Комплексный порообразователь определяет такие технические характеристики, как однородность структуры, плотность, тепло- и звукопроводность. С его использованием получен теплоизоляционный ячеистый бетон со средней плотностью  $\rho_c = 160 \dots 220 \text{ кг/м}^3$  и прочностью  $R_{сж} = 0,3 \dots 0,63 \text{ МПа}$ .

### Литература

1. Гридчин А.М., Лесовик В.С., Гладков Д.И., Сулейманова Л.А. (2005) Новые технологии высокопоризованных бетонов // Поробетон 2005: Сб. докл. Международной науч. – практич. конф. – Белгород: Изд – во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005, – С. 6–16.
2. Строкова В.В., Ерохина И. А. (2006) Многофункциональные добавки для изготовления ячеистых бетонов на основе сухих строительных смесей // Всероссийская научно–практическая конференция. Строительное материаловедение – теория и практика. – М.: Изд –во СИП РИА, 2006, – С. 140 – 141.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов

## Построение организованных нанокуглеродных систем с использованием аминокислот

Кисиль Е.А., Фролов В.В.

Ассистент, студент

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Радиофизический факультет, Киев, Украина

[klk@univ.kiev.ua](mailto:klk@univ.kiev.ua)

Принципы, лежащие в основе образования и функционирования биологических макромолекул, используются для построения новых нанокуглеродных материалов, с заданной архитектурой и свойствами. Контролем pH водной среды меняется заряд используемых биомолекул, а именно аминокислот, и достигается построение систем из нанокуглеродных молекул, стабилизация которых происходит за счет образования водородных связей и электростатических взаимодействий между соответственно полярными и заряженными группами используемых молекул.

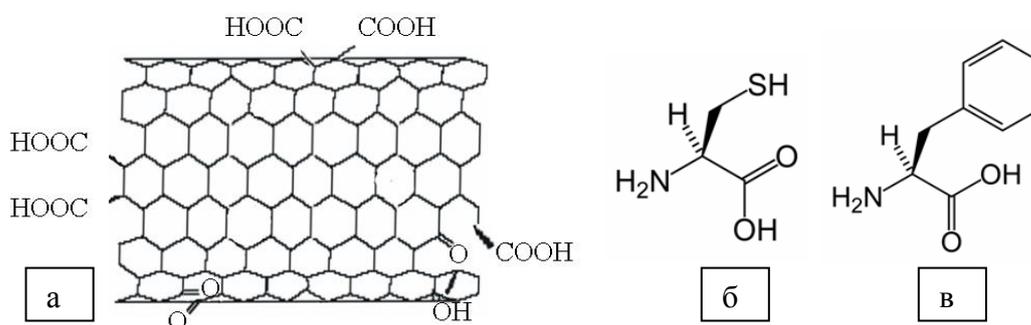


Рис. 1. Модели внешней стенки многостенной углеродной нанотрубки, модифицированной кислородсодержащими группами (а) и молекул цистеина и фенилаланина (б, в соответственно). Заряд карбоксильных и аминных групп используемых молекул контролируется изменением pH водной среды.

Первые экспериментальные системы из многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных кислородсодержащими группами, построены с использованием выбранных аминокислот: цистеина и фенилаланина. Электронно-микроскопический анализ показал различные архитектуры соответствующих материалов, что полностью согласуется с предложенными моделями. Оптические характеристики полученных бионаноструктур, а именно поглощение в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн; фотолюминесценцию в (300 – 750) нм диапазон, подтвердили образование систем за счет образования нековалентных связей между молекулами, а также предоставили необходимую информацию для анализа возможности использования новых материалов в биосенсорных системах.

Авторы благодарят проф. П. Шарффа, д. Уве Риттера и проф. Е. Бузаневу за предоставление возможности проведения экспериментального тестирования полученных нанокуглеродных систем.

### Литература

Kysil O., Buzaneva E., Ritter U., Scharff P. Biomimetic fabrication of multifunctional nanocarbon-based systems // In Book Program with Abstracts of German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008, University of Duisburg-Essen (Germany), 2008, p.56 [www.uni-due.gus.de](http://www.uni-due.gus.de)

## **Изучение влияния режимов изготовления на формирование структуры и свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена.**

**Ковалевская О.В.<sup>1</sup>**

*Аспирант*

*Сибирский Федеральный Университет*

*Политехнический институт, Красноярск, Россия*

[kov.79@bk.ru](mailto:kov.79@bk.ru)

В настоящее время не достаточно полно охвачены потребности современного рынка в материалах, обладающих высокой удельной прочностью, износостойкостью, возможностью работать в условиях низких температур. Проектирование изделий на основе новейших материалов является важнейшим условием улучшения эксплуатационных и экономических показателей современного промышленного оборудования.

Технология создания современных материалов продолжает интенсивно развиваться, появляются материалы с новыми сочетаниями физико-механических свойств и их геометрических форм, обладающие сложными и малоисследованными свойствами.

Производство изделий на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является шагом к созданию изделий и оборудования с повышенными эксплуатационными свойствами: высокая износостойкость в условиях низких температур, высокая ударная вязкость, низкий коэффициент трения. Уникальные свойства материала, хорошая обрабатываемость и разнообразие вариантов применения позволяют широко использовать материал для производства различных деталей в узлах трения и абразивного воздействия.

В процессе исследований, рассмотрены вопросы оптимизации технологических режимов, прессования, спекания, проектирования технологической оснастки и оборудования.

Изучено влияние различных факторов технологического процесса на свойства получаемых изделий. Показано, что материал представляет собой однонаправленные волокна с выраженной структурой, со средним диаметром волокна 5μм. Такая структура получена при одноосном прессовании, причем существенным моментом является отработка технологии получения направленного расположения волокон. Необходимо ориентироваться на напряженное состояние материала: если в тензоре напряжений одно из главных напряжений преобладает, то следует использовать однонаправленный материал, если два напряжения существенны, то соответственно два направления укладки волокон должны совпадать с направлениями этих напряжений. [1] Необходима, также, разработка технологии и методов проектирования материалов применительно к условиям эксплуатации.

Выводы: Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дилатометрии исследовано влияние различных технологических факторов на конечные свойства материала из СВМПЭ. Показана возможность формирования плотной, однородной структуры с формированием однонаправленного расположения зерен (волокон).

### **Литература**

1. Брызгалин Г.И. Проектирование деталей из композиционных материалов волокнутой структуры. М., Машиностроение, 1982.-84с.
2. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М., «Металлургия», 1975, 200с.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность доценту, к.т.н. Гордееву Ю.И.; ген.директору КХК, к.т.н. Мартянову А.М. за помощь в подготовке тезисов.

## Взаимодействие нанотрубок оксида ванадия с растворами солей

*Козлякова Е.С.*

*Студент 1 курса*

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

[evenuel@rambler.ru](mailto:evenuel@rambler.ru)

Нанотрубки оксида ванадия являются новым перспективным материалом в таких областях, как наноэлектроника, сенсорика, катализ. Присутствие слоеобразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) в структуре материала является причиной достаточно низкой температуры разрушения нанотрубок (до  $\sim 240^\circ\text{C}$ ), что значительно ограничивает эксплуатационные возможности материала. Для расширения областей практического применения нанотрубок оксида ванадия требуется разработка методики эффективного удаления молекулярного темплата из межслоевых пространств, не приводящей к разрушению уникальной слоистой структуры материала.

ПАВ, выступавшее в роли молекулярного темплата, представляло собой длинноцепочный амин (гексадециламин-1,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ). При образовании нанотрубок на основе оксида ванадия аминогруппы переходят в заряженную форму, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Это позволило рассмотреть возможность замещения амина на катионы металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ) методом ионного обмена как способ неdestructивного удаления органического компонента. Образцы выдерживались в 0.1 М растворах хлоридов в течение 7 дней. Было показано, что нанотрубки оксида ванадия взаимодействуют с водными растворами хлоридов лития и не взаимодействуют с раствором хлорида бария и цезия.

При использовании водных растворов солей гидрофобность ПАВ препятствует его вымыванию из структуры нанотрубок. В связи с этим, изучалось взаимодействие нанотрубок со спиртовыми растворами солей (этанол, пентанол-1), с растворами солей в ацетоне. Взаимодействие нанотрубок оксида ванадия с растворами нитрата железа и хлорида лития в этаноле и ацетоне приводит к нарушению порядка в структуре стенок нанотрубок, что обусловлено удалением молекулярного темплата. Исследование образцов методами электронной микроскопии и РФА показало, что при взаимодействии может происходить кристаллизация используемых в синтезе солей на поверхности нанотрубок, образование бронз состава  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , где  $x$  – катион металла, разрушение структуры ванадий-кислородных слоев, связанное, предположительно, с удалением растворителя из структуры материала при высушивании образцов. Согласно данным РСМА содержание катиона металла в промытых дистиллированной водой образцах зависело от природы использованного в синтезе растворителя. Эффективность методов интеркалирования нанотрубок оксида ванадия катионами металлов требует дополнительных исследований.

Получены образцы ксерогелей и нанотрубок оксида ванадия, интеркалированных мессбауэровским изотопом  $^{57}\text{Fe}$  согласно описанным выше методикам. Данные образцы будут охарактеризованы с использованием метода мессбауэровской спектроскопии с целью определения позиции локализации  $^{57}\text{Fe}$ .

## Бактерицидные нанокompозиты с металлооксидной матрицей

Кокатев А.Н.<sup>1</sup>

Аспирант

Карельский государственный педагогический университет,  
физико-математический факультет, Петрозаводск, Россия

[labnm@kspu.karelia.ru](mailto:labnm@kspu.karelia.ru)

Самоорганизованные наноструктурированные оксидные пленки и покрытия, формируемые при определенных условиях электрохимического оксидирования (анодирования) алюминия, титана и их сплавов имеют огромный потенциал для использования их в нанотехнологиях. Эти материалы весьма перспективны для конструирования на их основе новых электронных, оптических устройств, сорбентов, катализаторов, биосовместимых материалов. Значительный интерес представляет разработка технологий модификации нанотрубчатых покрытий нанесением дополнительных слоев с бактерицидными свойствами.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии создания нанокompозитного материала с антибактериальными свойствами путем модифицирования нанотрубчатой матрицы из анодных оксидов алюминия и титана серебросодержащим слоем. Нанопористые анодно-оксидные покрытия на алюминии формировались в условиях самоорганизованного роста в водных растворах щавелевой, серной кислот. Для получения нанотрубчатых оксидов проводилось анодирование титана в электролитах на основе глицерина и этиленгликоля с добавкой фтористого аммония.

Автоматизированная экспериментальная установка позволяет проводить анодирование как в гальваностатическом, так и вольтстатическом режимах с регистрацией кинетических зависимостей роста оксидов. Для нанесения серебросодержащего слоя были использованы слабые растворы азотнокислого серебра. Контроль за формированием покрытий осуществлялся методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Для установления антибактериального действия образцов оксидных покрытий, были использованы культуры факультативных анаэробных бактерий, относящихся к отделам *Firmacutes* и *Gracilicutes*, в исходной концентрации 5000 и 10000 кое /мл. Для приготовления данной концентрации микробных клеток использовались суточные тестовые культуры *Staphylococcus epidermidis* (стафилококка эпидермального) и *Escherihia coli* (кишечной палочки). Изучение антибактериального действия проводилось на нескольких сериях образцов, включающих (1) неанодированный металл, (2) металл, покрытый плотной оксидной пленкой, (3) металл с нанотрубчатым оксидным покрытием, (4) металл с нанотрубчатым покрытием, модифицированным серебром.

Оценка интенсивности размножения бактерий показала, что наноструктурированные оксидные покрытия на алюминии и титане замедляют размножение эпидермального стафилококка более чем в 10 раз, а кишечной палочки – в 2,5 раза. При исследовании покрытий, модифицированных серебром, жизнеспособных бактерий обнаружено не было. Разработанные нанокompозитные покрытия могут послужить основой для устройств, применяемых для дезинфекции воздуха в помещениях путем подавления патогенной микрофлоры в воздухе.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность д.ф.-м.н., профессору Яковлевой Н.М, к.ф.-м.н., доценту Чупахиной Е.А., к.ф.-м.н., доценту Яковлеву А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

**Биокерамика на основе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученного из ацетата кальция и пиррофосфатов калия, натрия и аммония**

**Корнейчук С.А.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>2</sup>**

*студентка третьего курса*

<sup>1</sup>*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва*

[svkorneychuk@gmail.com](mailto:svkorneychuk@gmail.com)

В медицинском материаловедении в настоящее время активно идет поиск материалов для костных имплантатов на основе фосфатов кальция. Особенно актуальной становится разработка материалов, содержащих резорбируемую фазу фосфатов кальция. В качестве такой фазы могут быть использованы трикальций фосфат (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , пиррофосфат кальция (ПФК)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ренанит  $\text{NaCaPO}_4$  и фосфатные стекла. Также возможно использование двойных фосфатов кальция и щелочного металла, которые рассматривались ранее в литературе как компоненты минеральных удобрений. Двойные фосфаты предположительно обладают большей способностью к резорбции по сравнению с обычными фосфатами кальция благодаря замещению в их кристаллической решетке ионов кальция ионами щелочных металлов с большим радиусом.

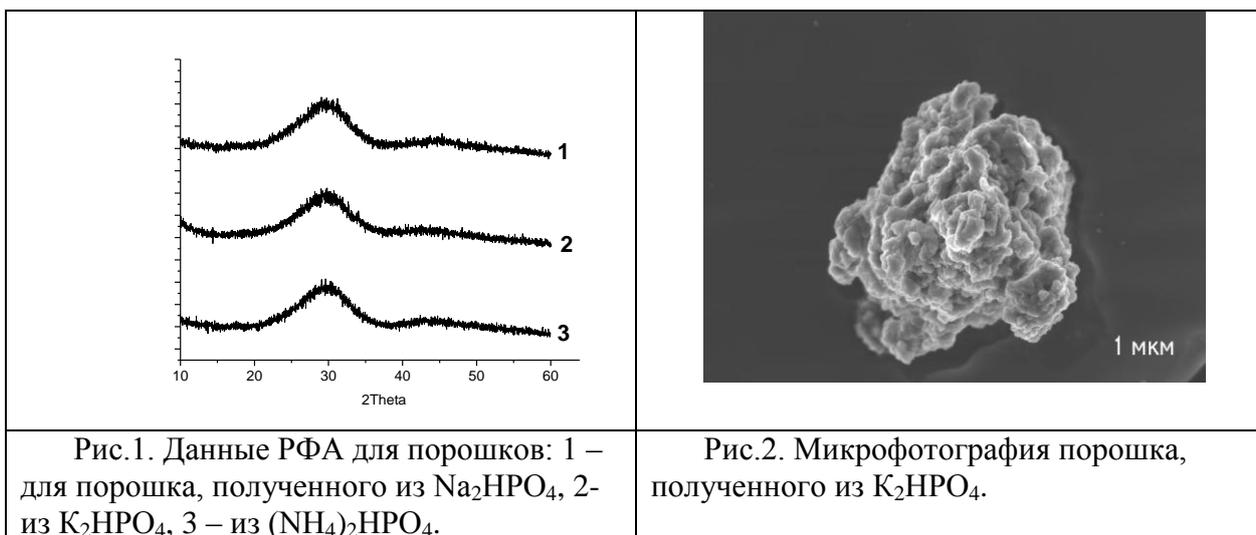
Целью данной работы было получение нанопорошков ПФК из ацетата кальция и растворимых пиррофосфатов. Нанопорошки были получены по реакции:



По данным РФА (рис.1) были получены аморфные порошки, активные к спеканию. Микрофотография одного из порошков представлена на рис.2.

Согласно предыдущим работам полученные порошки предположительно содержат помимо основного продукта ПФК также около 10% сопутствующего продукта  $\text{XCH}_3\text{COO}$ . Термическое взаимодействие ПФК и сопутствующего продукта скорее всего приведет к образованию композиционного материала на основе ПФК и двойных фосфатов кальция и щелочного металла, обладающего повышенной резорбируемостью.

Дальнейшее развитие данной работы предполагает получение биорезорбируемой керамики из полученных нанопорошков фосфатов калия.



Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-08-00576).

## Получение буферных слоев $\text{CeO}_2$ для ВТСП кабелей второго поколения из растворов металлоорганических прекурсоров

**Королёв В. В.**

*Студент I курса*

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

[headshotnew@gmail.com](mailto:headshotnew@gmail.com)

В настоящее время интенсивно развиваются технологии высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов второго поколения (протяженные сверхпроводники). Они представляют собой сложные эпитаксиальные гетероструктуры на протяженных металлических подложках (лентах) из никелевых сплавов и состоят из металлической подложки, буферных, сверхпроводящего и защитного слоев.

Для ВТСП-материалов второго поколения особое значение приобретает проблема создания простого, удобного и дешевого метода синтеза, позволяющего воспроизводимо получать протяженные функциональные слои высокого качества. Наиболее перспективными являются методы, основанные на химическом осаждении из растворов (ChemicalSolutionDeposition). Основными преимуществами такого подхода являются легкость введения различных компонентов в раствор, являющийся прекурсором, и возможность осаждения функциональных слоев без использования вакуума, что позволит резко снизить конечную стоимость длинномерных лент сверхпроводников. Однако успешное развитие этого метода возможно лишь при наличии таких прекурсоров, которые образуют устойчивые растворы и пленки на поверхности никелевых лент и легко разлагаются с образованием нужного материала.

Основной задачей работы является поиск новых прекурсоров для получения эпитаксиальных буферных слоев  $\text{CeO}_2$  методом CSD, а также получение этих слоев.

Поиск проведен среди разнолигандных комплексов пивалата церия (III) с полиглимами и гликолями (диглим, тетрагим, диэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль). Опробованы различные методики синтеза этих комплексов. Полученные продукты охарактеризованы методами электроспрей масс-спектропии, ИК-спектропии, элементного анализа, термогравиметрии. Новые прекурсоры опробованы в получении тонких пленок оксида церия.

## Гидрозоли квантовых точек CdTe для микропечати Кочергинская П.Б.

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия  
[polinakocherginskaya@gmail.com](mailto:polinakocherginskaya@gmail.com)

Структуры, собранные из наночастиц, могут найти свое применение в целом ряде областей, таких как фотонные материалы, современная функциональная керамика, биоматериалы, электроника, сенсорика. Сегодня существует несколько подходов к сборке двух- и трехмерных массивов из наночастиц. Все больший интерес вызывают исследования связанные с методами, так называемой прямой печати функциональных наноструктурных ансамблей. К ним относятся методы трехмерной печати, печати микропером и др. Одним из наиболее быстрых, эффективных и при этом дешевых методов прямой печати является струйная печать. Продвижение технологии струйной микропечати вплотную связано с разработкой «функциональных чернил», которые должны отвечать ряду требований. В первую очередь, они должны быть стабильны, обладать контролируемой реологией, а также иметь простой механизм высыхания.

В данной работе изучалась возможность создания «функциональных чернил» на основе квантовых точек CdTe. Синтез водных суспензий полупроводниковых нанокристаллов осуществлялся в результате реакции перхлората кадмия и теллуридоводорода в присутствии стабилизатора (тиогликолевой кислоты или цистамина). Для получения кристаллов с узким распределением по размеру в процессе работы была оптимизирована методика синтеза. Было показано, что оптимальное соотношение Cd к Te в прекурсор составляет 3:1. Такое соотношение позволяет получить наиболее узкораспределенные КТ. Полученные образцы были охарактеризованы методами спектроскопии поглощения в УФ и видимой области, а также люминесцентной спектроскопии. Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния и по результатам просвечивающей электронной микроскопии. Ширину запрещенной зоны полученных образцов рассчитывали из спектров поглощения. В результате проделанной работы была прослежена зависимость размера частиц, ширины запрещенной зоны, положения максимума фотолюминесценции от времени кипячения. На основе суспензий наночастиц, стабилизированных цистамином были получены люминесцентные чернила, содержащие 2, 4, 6 и 8 % ПВС. Реологические исследования показали, что полученные чернила ведут себя как ньютоновские жидкости, причем их вязкость увеличивается по мере увеличения содержания спирта. Были проведены предварительные эксперименты по джетингу водорастворимой суспензии КТ, содержащей 2% ПВС, с квадратной формой пульса и напряжением 65В (печатающая головка PixDro PL128 S). Также показано, что существует возможность эффективной послойной сборки заряженных наночастиц с использованием полиэлектролитов в качестве связующих агентов. Используемая методика позволяет собирать слои из противоположно заряженных наночастиц различного размера, приводящей к взаимодействию между ними (в частности, к быстрой резонансной передаче энергии по Форстеру). Сборка структур из суспензий наночастиц в сочетании с микропечатным нанесением может открыть новые возможности в производстве устройств для сенсорики и биоаналитических применений.

## Некоторые вопросы выбора минеральной композиции и структурных моделей основных фаз при полнопрофильном РФА портландцементного клинкера

Кравченко С.С.<sup>1</sup>

Студентка

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

[PLATON@intbel.ru](mailto:PLATON@intbel.ru)

Количественный рентгенофазовый анализ (РФА) портландцементного клинкера и цементных материалов на его основе, несмотря на более чем полувековую историю исследований, до сих пор является одной из наиболее сложных аналитических задач строительного материаловедения.

Ключевым моментом при использовании полнопрофильного метода (метода Ритвельда) для количественного РФА сложных поликомпонентных веществ является полнота данных структурной модели, положенной в основу процедуры ритвельдовского уточнения концентрационных, аппаратурных и структурных параметров (ее адекватность исследуемому объекту). Одной из характерных особенностей методических подходов разных исследователей к решению этой задачи является вариативность выбора модельной минеральной композиции портландцементного клинкера [1-3]. Это обусловлено тем, что все основные клинкерные минеральные компоненты ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$ ) могут быть представлены различными полиморфными модификациями и их комбинациями.

В настоящей работе приводятся результаты количественного полнопрофильного РФА клинкеров нескольких цементных заводов РФ с использованием различных моделей минеральных композиций клинкерных фаз. Расчеты проводились с применением программ FullProf [4] и MAUD [5]. Показано, что наилучшая сходимость процесса уточнения получена при использовании в модельной композиции трех полиморфных модификаций трехкальциевого силиката – тригональной, моноклинной и триклинной.

Рассмотрена применимость при ритвельдовском определении концентраций минеральных компонентов портландцементного клинкера различных структурных моделей тригональной (R), моноклинной ( $M_2$ ) и триклинной ( $T_2$  и  $T_1$ ) полиморфных модификаций трехкальциевого силиката, а также полиморфных модификаций двухкальциевого силиката.

### Литература

1. Stutzman P., Leigh S. Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction // National Institute of Standards and Technology Technical Note 1441, Washington, September. – 2002. – Pp.44.
2. Peterson V. K., Ray A., Hunter B.A. Rietveld phase quantification of cement clinker using powder diffraction data. // “Department of Chemistry, Materials and Forensic Science”, University of Technology Sydney. Broadway. NSW, 2007. Australia, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai, NSW. 2234. Australia.
3. Pannunzio-Miner E.V., Sanzana M.d.C.V., Carbonio R.E. Análisis Cuantitativo de las Fases Presentes en Cemento Portland y Clinker por Medio de Análisis Rietveld de Patrones de Difracción de Rayos X de Polvos. // *Matéria*, vol 8, N° 3 (2003). 270 – 276.
4. Rodríguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProff 2000 (Version July2001) // Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.– 2001.– 139 p.
5. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>

<sup>1</sup> Автор выражает признательность доценту, к.г.-м.н. Жерновскому И.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Технология ячеистобетонных изделий с применением холодных формовочных смесей Красникова И.Е.<sup>1</sup>

аспирантка 1-го года обучения института строительного материаловедения  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия  
[kie031@ya.ru](mailto:kie031@ya.ru)

Ячеистый бетон является прогрессивным стеновым материалом, превосходящим по своим показателям такие материалы, как кирпич (керамический и силикатный), легкий бетон на пористых заполнителях и другие. При этом, чем меньше средняя плотность ячеистого бетона и его теплопроводность, тем больше эффект от его использования. Но традиционная технология, например, газобетонных изделий довольно сложна, поскольку для производства изделий требуется применение формовочных смесей со строго постоянной температурой (35...45°С), подачу их в форму в жестко ограниченный срок и последующее довольно длительное выдерживание свежееуложенной смеси при положительной температуре окружающей среды до окончания вспучивания и приобретения ею критической прочности перед тепловой обработкой. Даже незначительные отклонения от такого технологического режима крайне негативно отражаются на качестве материалов и изделий.

Автором работы предлагается способ производства газобетонных изделий, исключающий вышеуказанные недостатки традиционной технологии, позволяющий для изготовления газобетонных изделий использовать смеси с любой, довольно низкой и непостоянной температурой, вспучивать их без выдержки при любой температуре смеси и окружающей среды и получать ячеистый бетон с весьма низкой средней плотностью.

Сущность предлагаемой технологии заключается в том, что совмещаются процессы вспучивания смеси и тепловой обработки изделий в едином тепловом агрегате. Режим тепловой обработки устанавливается таким, чтобы вначале формовочная масса нагревалась с заданной скоростью до необходимой температуры, вспучивалась и приобретала критическую прочность, в том числе и под давлением, после чего без перерыва осуществляется традиционная тепловая обработка изделий. Регулируя состав смеси и режим тепловой обработки, можно получать материал с требуемыми характеристиками. Возможно, вспучивание холодной формовочной массы производить в форме при её нагревании по заданному режиму в специальном, отдельном тепловом аппарате, в том числе с вакуумированием, а ускорение твердения бетона осуществлять уже в другом тепловом агрегате.

По результатам исследовательской работы получена математическая модель зависимости средней плотности ячеистого бетона от температуры в тепловом агрегате для вспучивания смеси ( $X_1$ ) и содержания алюминиевой пудры ( $X_2$ )

$$\rho_c = 215 - 43,34X_1 - 22,5X_2 + 19X_1^2 + 0,33X_2^2 - 10,5X_1X_2,$$

позволяющая управлять процессом вспучивания и тепловой обработкой ячеистобетонных изделий и получать с применением предлагаемой технологии автоклавный теплоизоляционный ячеистый бетон с  $\rho_c=160...220 \text{ кг/м}^3$  и с прочностью 0,3...0,63 МПа.

Потенциальные возможности предлагаемого метода по снижению средней плотности бетона практически не ограничены, а его внедрение не требует строительства новых технологических линий и больших материальных затрат.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов

# Особенности гидростатического пьезоэлектрического отклика 2–2-композиата «монокристалл $0,67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,33\text{PbTiO}_3 - \text{полимер}$ »

Криворучко А.В.<sup>1</sup>

Аспирант 3-го года обучения

Южный федеральный университет, Физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

[kolandr@yandex.ru](mailto:kolandr@yandex.ru)

Современные пьезоактивные композиты на основе кристаллов твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PMN–xPT) и  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PZN–xPT) представляют интерес вследствие высокой пьезоактивности этих кристаллов вблизи морфотропной границы и возможности использования срезов кристаллов с заданной ориентацией вектора спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s^{(1)}$ . Важная роль ориентационных эффектов в формировании анизотропных пьезоэлектрических свойств и высокой пьезочувствительности 2–2- и 1–3-композиатов на основе кристалла PZN–0,07PT обсуждалась в недавних работах [1, 2]. Цель настоящей работы – исследование продольного и гидростатического пьезоэффектов в 2–2-композиате «монокристалл PMN–0,33PT – полимер фторид поливинилидена» при различных направлениях поляризации компонентов.

Анализ эффективных электромеханических свойств проводится в рамках модели 2–2-композиата с параллельным соединением слоев [1], протяженных вдоль осей координат  $OX_2, OX_3$  и разделенных плоскостями  $x_1 = \text{const}$ . Слои кристалла с заданной ориентацией  $\mathbf{P}_s^{(1)}$  и слои полимера с остаточной поляризацией  $\mathbf{P}_r^{(2)} \parallel OX_3$  регулярно распределены вдоль оси  $OX_1$ . Исследуемый композит при определенных ориентациях  $\mathbf{P}_s^{(1)}$  и объемных концентрациях  $m$  кристалла PMN–0,33PT ромбоэдрической симметрии характеризуется значительными продольной пьезочувствительностью ( $g_{33}^*$ ) и гидростатическим откликом ( $d_h^*, g_h^*, e_h^*$ ). В частности, значения абсолютных  $\max e_h^* = 42,6 \text{ Кл/м}^2$  и  $\min e_h^* = -44,4 \text{ Кл/м}^2$  ( $m \approx 0,78 \dots 0,79$ ) превосходят известные из литературы  $e_h^*$  различных композитов на основе сегнетоэлектрических кристаллов или сегнетопьезокерамики. В работе показано, как комбинирование электромеханических свойств компонентов и ориентационные зависимости свойств кристалла влияют на гидростатический отклик композита на основе монокристалла PMN–0,33PT. При исследовании концентрационных и ориентационных зависимостей пьезоэлектрических свойств впервые определены пьезосуммы, описывающие основные вклады пьезокоэффициентов  $d_{ij}^*, e_{ij}^*$  и  $g_{ij}^*$  в их гидростатические аналоги  $d_h^*, e_h^*, g_h^*$  вблизи абсолютных максимумов (или минимумов) последних. Вблизи абсолютных  $\max e_h^*$  и  $\min e_h^*$  основной вклад в  $e_h^*$  дает пьезосумма  $\Sigma_1 = e_{22}^* + e_{23}^* + e_{32}^* + e_{33}^*$ : равенство  $e_h^* = \Sigma_1$  выполняется с точностью до 5 %. Пьезосумма  $\Sigma_2 = d_{21}^* + d_{22}^* + d_{23}^*$  составляет более 70 % от  $d_h^*$  вблизи абсолютного  $\min d_h^*$ . Вблизи абсолютных  $\max g_h^*$  и  $\min g_h^*$  пьезосумма  $\Sigma_3 = g_{21}^* + g_{22}^* + g_{23}^* + g_{31}^* + g_{32}^* + g_{33}^*$  удовлетворяет условию  $g_h^* = \Sigma_3$  с точностью до 5 %. Полученные результаты следует учитывать при описании эффективных параметров новых композитов на основе монокристаллов PMN–xPT или PZN–xPT.

## Литература

1. Тополов В.Ю., Криворучко А.В. // Инженерная физика, 2008, N 2, с.36–40.
2. Topolov V.Yu., Krivoruchko A.V., Bisegna P., Bowen C.R.// Ferroelectrics, 2008, v.376, p.140–152.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, д.ф.-м.н. Тополову В.Ю. за научное руководство и помощь в подготовке тезисов.

**Синтез и свойства новых материалов  $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$  (Eu, Gd;  $x=0-0.5$ ) с переходом металл-диэлектрик**

**Кузьмова Т.Г.**

*аспирантка 12/о факультета наук о материалах*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

[kuzmova-tatyana@yandex.ru](mailto:kuzmova-tatyana@yandex.ru)

Соединения  $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$  ( $R=PЗЭ$ ) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров [1]. Также, в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Резкое изменение оптической прозрачности в ИК-области при таком переходе позволит изготавливать на их основе термочувствительные оптические переключатели. Высокая чувствительность резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность использования в качестве датчиков давления. Перспективны тонкопленочные эпитаксиальные гетероструктуры с другими функциональными перовскитами, которые могут служить электродными материалами в тонкопленочных конденсаторах, содержащих слои сегнетоэлектриков и мультиферроиков - перовскитов.

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

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

Разработаны методики получения керамик и порошков  $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$  при  $x=0-0.5$  для  $R=Eu$ . Проведены рентгенографическое исследование структуры и границ области устойчивости твердых растворов. Выполнены измерения электрических свойств керамических образцов зависимости от температуры методом 4-х зондового измерения электрического сопротивления на основе криостата замкнутого цикла до 15К

Кроме того, в работе предложена методика МOCVD-синтеза эпитаксиальных пленок  $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$  на различных подложках ( $LaAlO_3$ ,  $NdGaO_3$  и  $SrTiO_3$ ) в ориентациях (001). Получение эпитаксиальных пленок таких твердых растворов осуществлено с использованием подхода, основанного на эффекте эпитаксиальной стабилизации фаз на монокристаллических подложках с когерентной структурой.

[1] Asish K.Kundu, E.V. Sampathkumaran, K.V. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao (2004) Inhomogeneous magnetic behavior of  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$  and  $Nd_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 281 p. 261–266

## Синтез и исследование твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ <sup>1</sup>

Кулагин А.А., Манкевич А.С.

Студент, аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[liceistandrei@mail.ru](mailto:liceistandrei@mail.ru)

Манганиты РЗЭ со структурой перовскита, легированные щелочными и щелочноземельными элементами, представляют особый интерес вследствие их возможного применения в области твердотельных магнитных рефрижераторов, магнитной гипертермии, сенсоров магнитного поля, магнитооптических устройств и другие. Эти области применения связаны с такими свойствами манганитов как магнетокалорический эффект (МКЭ), ферромагнетизм, в том числе выше комнатной температуры, колоссальное магнетосопротивление (КМС), магнитооптический эффект (МОЭ) и другие.

Функциональные свойства таких материалов зависят от уровня легирования и размера легирующего иона, кислородной нестехиометрии, микроструктуры и организации фазы манганита. Показано, что определяющим фактором функциональных свойств являются длины связей Mn-O и углы между этими связями, которые определяются степенью искажения структуры перовскита. Степень такого искажения тем больше, чем больше радиус легирующего иона. Среди элементов, традиционно применяемых в легировании, манганитов РЗЭ (Ca, Sr, Ba, Ag, Na, K) калий имеет максимальный ионный радиус. Следовательно, от системы  $\text{R}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  (R-РЗЭ) можно ожидать экстремальное проявление свойств. Данная работа посвящена синтезу и исследованию твёрдых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ .

Керамические порошковые образцы синтезированы методом Печини спеканием при 1000 °С на воздухе. По данным рентгенофазового анализа установлена область существования твёрдых растворов (максимальное содержание калия в  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$   $x=0.18$ ), а также равновесные фазы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MnO}_x$ .

Установлено, что область твердых растворов с малым содержанием калия граничит с гаусманитом ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) и оксидом лантана. Твердые растворы с высоким содержанием калия граничат с калиевым бирнесситом ( $\text{K}_x\text{MnO}_2$ ) и манганатом калия ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ).

Для всех синтезированных составов манганитов лантана-калия определены параметры кристаллической решётки. Все твёрдые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  имеют структуру ромбоэдрически искажённого перовскита. В твёрдых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  степень искажения уменьшается с увеличением содержания калия.

Температура Кюри сложных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  меняется от 150 К (для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ) до 346 К (для  $\text{La}_{0.82}\text{K}_{0.18}\text{MnO}_{3+\delta}$ ).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-01136а).

# Синтез и исследование хромитов $\text{LaCr}_{0.5-x}(\text{Mg}, \text{Ti})_x\text{O}_3$ со структурой перовскита<sup>1</sup>

Курлов А.В.

Студент 3 курса.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

[kurlov@icr.chem.msu.ru](mailto:kurlov@icr.chem.msu.ru)

Допированный катионами стронция или кальция хромит лантана  $\text{LaCrO}_3$  находит применение в качестве материала элементов коммутации в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Основными проблемами этого материала является невысокая электропроводность (менее 20 S/cm) при рабочих температурах ТОТЭ, а также высокая разница в коэффициентах термического расширения (КТР) при высоких и низких парциальных давлениях кислорода, что может приводить к низкой механической прочности. Поэтому представляется актуальной задачей синтез и исследование высокотемпературной структуры и свойств новых хром-содержащих оксидов, которые могут найти применение в качестве материалов элемента коммутации ТОТЭ.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование нового сложного хромсодержащего оксида с перовскитоподобной структурой с частичным замещением Cr на Mg и Ti -  $\text{LaCr}_{0.5-x}(\text{Mg}, \text{Ti})_x\text{O}_3$ . Другой целью работы являлся синтез, исследование высокотемпературной кристаллической структуры и термомеханических свойств  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ . Несмотря на то что, это соединения были получены давно, в литературе присутствуют лишь разрозненные данные о его области гомогенности, кристаллической структуре и КТР.

Методом твердофазного синтеза при 1500°C на воздухе были получены образцы  $\text{LaCr}_{1-x}(\text{Mg}, \text{Ti})_x\text{O}_3$ , где  $x = 0,3-0,6$ , а соотношение между содержанием магния и титана варьируется от 1:1 в  $\text{LaCr}_{0,5}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$  до 5:1 в  $\text{LaCr}_{0,65}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,1}$ . Однофазность полученных образцы была подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что соединения кристаллизуются в ромбически искаженном варианте структуры перовскита (структурный тип  $\text{GdFeO}_3$ ). Их кристаллическая структура уточнена по порошковым данным методом Ритвельда. При помощи дилатометрии, а также высокотемпературной рентгенографии изучены КТР  $\text{LaCr}_{1-x}(\text{Mg}, \text{Ti})_x\text{O}_3$ .

Образцы состава  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ , где  $x = 0,05-0,35$  синтезировали методом твердофазного синтеза при 1500°C на воздухе. Установлено, что область гомогенности ограничена составами  $x=0.05-0.25$ . Изучена высокотемпературная кристаллическая структура  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ . Показано наличие фазового перехода от структурного типа  $\text{GdFeO}_3$  в структуру ромбоэдрического перовскита при 250-300°C.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00919).

## Исследование области гомогенности твёрдых растворов в системе La-Ag-Mn-O

Кушнир А.Е.

студент

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

[evgkush@gmail.com](mailto:evgkush@gmail.com)

Метод локальной гипертермии является одним из наиболее эффективных способов лечения раковых заболеваний. Раковые клетки более чувствительны к тепловому шоку до температуры 43°C, чем здоровые, поэтому в месте локализации опухоли создаётся локальный перегрев (на клеточном уровне), достигающийся за счет введения в организм ферромагнитных веществ с температурой Кюри ( $T_c$ ) в районе 43-50°C и размером частиц порядка 100 нм, нагреваемых переменным магнитным полем. В данной работе предлагается использовать твердые растворы на основе легированного серебром манганита лантана со структурой перовскита. Данные твердые растворы позволяют получать материалы с  $T_c$ , близкой к необходимой для гипертермии. Целью данной работы является исследование новых составов  $La_{1-x}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  ( $x=0.3; 0,25$ ) как перспективных материалов для локальной магнитной гипертермии, а также изучение границ твёрдых растворов в системе La-Ag-Mn-O.

Основными методами синтеза указанных выше твёрдых растворов являлись так называемый «бумажный» синтез и синтез методом пиролиза аэрозолей. Первый метод даёт возможность быстро синтезировать образец в объёме, необходимом для основных исследований. Второй метод синтеза даёт нам уже прототип материала для гипертермии. С его помощью можно получать порошок с контролируемым размером частиц, а также можно измерять температуру Кюри и температуру стабилизации.

Образцы  $La_{0.7}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  и  $La_{0.75}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$ , синтезированные «бумажным» методом синтеза были исследованы методом дифракции рентгеновского излучения (РФА). Показано, что данные составы являются однофазными со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Контроль катионного состава проводили методами рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Определение температуры Кюри проводили по сдвигу резонансной частоты LC-контура при введении в него исследуемого образца. Получали температурную зависимость динамической магнитной восприимчивости. На данном этапе работы измерена  $T_c$  для состава  $La_{0.7}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  ( $T_c=50^\circ C$ ). Синтез  $La_{0.75}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  проведён методом пиролиза аэрозолей нитратов  $La(NO_3)_3$ ,  $AgNO_3$  и  $Mn(NO_3)_2$ . Показано, что для получения магнитного порошка манганита необходимо дополнительное окисление (800°C,  $p_{O_2}=1$  атм, 5 часов) получаемых методом пиролиза аэрозолей образцов. При этом происходит уменьшение параметров элементарной решетки, что связано с уменьшением среднего радиуса марганца.

Для определения границ твёрдых растворов в системе La-Ag-Mn-O была синтезирована серия заведомо двухфазных образцов с соотношением металлов La:Ag:Mn=23,33:5:71,67 и La:Ag:Mn=28:6:66, лежащих на одной каноне, находящейся в двухфазной области системы La-Ag-Mn-O и соединяющей твёрдый раствор определённого состава (для определённости взят  $La_{0.7}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$ ) и  $Mn_2O_3$ . По результатам РФА данные образцы кроме фазы манганита лантана-серебра содержат фазы  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ , что в совокупности с данными о том, что манганит лантана серебра с малым количеством примеси оксида марганца при данных условиях содержит в качестве примеси  $Mn_3O_4$ , фаза  $Mn_3O_4$  превращается в фазу  $Mn_2O_3$ , а фаза  $Mn_2O_3$  остаётся неизменной, говорит о возможном эффекте топотаксии. Данный эффект связан с тем, что структура и параметры элементарной ячейки  $Mn_3O_4$  более близки к структуре и параметрам манганита, чем  $Mn_2O_3$ .

## Синтез наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой из стекла в системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Кушнир С.Е., Гордеева К.С., Трусов Л.А.

студент, студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: [kushnirsergey@gmail.com](mailto:kushnirsergey@gmail.com)

Материалы на основе гексаферрита стронция SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов и в качестве высокочастотных устройств. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферритов, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявляют суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров. Помимо этого гексаферриты стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью.

Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является стеклокерамический метод, при котором аморфное стекло подвергается термической обработки.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы стёкла пяти номинальных составов: 14SrO×6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×12B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (1+n)SrO×6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где n принимало значения 6, 8, 12 и 16. Синтез стёкол осуществляли путём быстрой закалки оксидного расплава между вращающимися стальными валками. Синтезированные стёкла были подвергнуты термической обработке при температурах 550 – 950 °С.

Изучение процессов кристаллизации, проходящих при отжиге стекла было проведено на стекле состава 14SrO×6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×12B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стекло было подвергнуто дифференциально-термическому анализу (ДТА), который показал один эндотермический и три экзотермических пика. Для определения процессов, соответствующих выявленным термическим эффектам, образцы стекла были отожжены в том же режиме, что и при проведении ДТА, а затем исследованы методами магнитометрии, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Эндотермический пик при 550 °С соответствовал температуре стеклования.

Экзотермический пик при температуре 655 °С связан с кристаллизацией гексаферрита стронция, т.к. при этой температуре происходит резкий рост намагниченности насыщения (с 4 до 18 э.м.е./г). При более низких температурах кристаллизация затруднена; так образец, отожженный до 580 °С, рентгеноаморфен и парамагнитен. Частицы гексаферрита в образце, отожжённом до 630 °С, характеризуются средним размером 40 нм и узким распределением по размерам. С повышением температуры отжига до 680 °С средний размер частиц гексаферрита увеличивается до 45 нм, а величина коэрцитивной силы возрастает до 3700 Э.

Выше температуры 740 °С начинается рекристаллизация частиц гексаферрита. Намагниченность насыщения остаётся неизменной (M<sub>s</sub>≈24 э.м.е./г), при этом, средний размер частиц увеличивается с ростом температуры от 60 до 360 нм, распределение частиц по размерам уширяется. Коэрцитивная сила также возрастает от 4700 (740 °С) до 6250 Э (950 °С).

В образцах серии (1+n)SrO×6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также наблюдается рост коэрцитивной силы с повышением температуры отжига. В зависимости от состава коэрцитивная сила образцов достигает значений 4900 - 6500 Э при температуре отжига 900 °С.

## Исследование влияния катионного состава на структуру и люминесценцию в системе $M^I_2MoO_4 - R^{III}_2(MoO_4)_3$

Лаврёнов И.В.

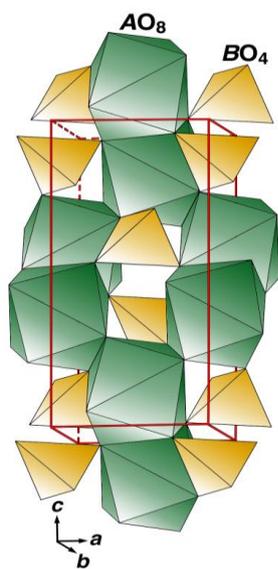
Студент 4 курса

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

[xstar822@mail.ru](mailto:xstar822@mail.ru)

В настоящее время большой интерес исследователей направлен на синтез материалов с заданными свойствами. Одним из таких свойств, широко применяемых в современной технологии, является люминесценция. Материалы с этим свойством могут использоваться просто как люминофоры, что находит применение в самых разнообразных областях, или в качестве материалов для рабочих тел твердотельных лазеров. В настоящее время последние получают широкое распространение, например, в технологии оптических коммуникаций, медицине и других отраслях. Преимуществами твердотельных лазеров является относительная простота и компактность конструкции, надежность и невысокая стоимость.

С этой точки зрения интересными материалами являются производные структуры минерала шеелита ( $CaWO_4$ ), построенной из полиэдров  $AO_8$  и тетраэдров  $BO_4$ , соединенных через общие вершины. Тема данной работы – исследование влияния катионного состава на структуру и люминесцентные свойства в системе  $M^I_2MoO_4 - R^{III}_2(MoO_4)_3$ , значительная часть соединений в которой имеют шеелитоподобную структуру. Если трехвалентный катион является ионом редкоземельного металла, то соединение проявляет выраженные люминесцентные свойства. Большинство люминофоров проявляет снижение квантового выхода люминесценции при увеличении концентрации атома люминофора, что осложняет получение материалов с интенсивной люминесценцией. Основным преимуществом некоторых двойных молибдатов с шеелитоподобной структурой в качестве люминофоров является практическое отсутствие концентрационного тушения. Таким образом, данный класс соединений может быть применен в качестве материалов для рабочего тела твердотельных лазеров. Кроме того, возможность варьировать катионный состав в широких пределах может позволить тонко настраивать спектр испускания люминофора.



Структура  
шеелита ( $CaWO_4$ )

Исследования в данной области интенсивно ведутся в течение последних 15 лет; к настоящему времени изучены кристаллические структуры большого числа двойных молибдатов и вольфраматов состава  $M^I_2MoO_4 - R^{III}_2(MoO_4)_3$  и  $M^I_2WO_4 - R^{III}_2(WO_4)_3$ , а так же близких по катионному составу соединений. Кроме того, изучены люминесцентные свойства некоторых соединений состава  $M^I_2MoO_4 - R^{III}_2(MoO_4)_3$  и  $M^I_2WO_4 - R^{III}_2(WO_4)_3$ . В области высоких концентраций редкоземельного катиона наблюдаются некоторые изменения кристаллической структуры, однако исследований люминесценции в этой области недостаточно. Таким образом, цель данной работы – исследование влияния катионного состава на кристаллическую структуру и люминесцентные свойства в системе  $M^I_2MoO_4 - R^{III}_2(MoO_4)_3$ ; нами в качестве  $M^I$  взяты катионы Li, Na и K, а в качестве  $R^{III}$  – катион Eu. В задачи работы вошел синтез двойных молибдатов состава  $M^I_{(1-x)}Eu_x(MoO_4)_z$  с различным x, исследование кристаллической структуры полученных образцов методами рентгеновской и электронной дифракции, а так же электронной микроскопии и исследование люминесценции методом люминесцентной спектроскопии.

## Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез упорядоченных массивов оксида цинка на подложках из ИТО<sup>1</sup>

Лебедев В.А.,<sup>1</sup> Шанорев А.С.,<sup>2</sup> Чурагулов Б.Р.,<sup>3</sup> Иванов В.К.<sup>2</sup>

студент

<sup>1</sup> Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

<sup>2</sup> Москва, Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С.Курнакова.

<sup>3</sup> Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

[vasya.lebedev@mail.ru](mailto:vasya.lebedev@mail.ru)

Целью данной работы являлось получение наноструктур на основе оксида цинка гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами, а также изучение физико-химических свойств полученных нанообъектов и зависимости этих свойств от условий синтеза.

Для практического применения нанокристаллического оксида цинка в большинстве случаев необходимо получить упорядоченный массив наностержней ZnO, закреплённый на проводящей поверхности. В данной работе использовались прозрачные подложки с проводящей поверхностью на основе смешанного оксида индия и олова (ИТО).

По результатам предварительных исследований было установлено, что для успешного получения упорядоченного массива наностержней оксида цинка необходимо использовать заранее подготовленные подложки. Подготовка подложек осуществлялась следующим образом: на вращающуюся подложку по каплям наносился один из двух растворов. Первый раствор представлял собой смесь водных растворов нитрата цинка и уротропина (0,5М), а второй - раствор ацетата цинка в <sup>i</sup>PrOH (0,021М, ~0.5мл), после нанесения раствора подложка высушивалась и отжигалась при 400°C в течение 4 часов.

Гидротермальный синтез упорядоченного массива наностержней оксида цинка проводился при температурах от 110 до 170°C с использованием предварительно подготовленных подложек в растворе уротропина и нитрата цинка при равных концентрациях реагентов. Длительность синтеза варьировалась от полутора часов до суток. Гидротермально-микроволновой синтез осуществлялся также с использованием предварительно подготовленных подложек, температура синтеза составляла ~120°C, а длительность – от 15 минут до 2 часов. Во всех случаях использовались растворы с концентрацией Zn<sup>2+</sup>, 0,1М, 0,05М или 0,005М.

Подготовленные подложки исследовались при помощи атомно-силовой (АСМ) и микроскопии сопротивления растекания. Было установлено, что использование спиртового раствора для подготовки подложек позволяет получить зародыши, равномерно распределённые по поверхности подложки, применение же водного раствора не позволяет достичь такого результата. Исследования сопротивления растекания показали наличие монослоя зародышей оксида цинка на подложке.

При помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ обнаружено, что из зародышей на поверхности подложки в ходе синтеза образуются ориентированные наностержни оксида цинка.

Была установлена взаимосвязь между изменением концентрации цинка в смеси и плотностью распределения полученных наностержней по поверхности подложки. Важно отметить, что при проведении гидротермально-микроволнового синтеза поперечный размер наностержней составлял ~50 нм, при этом поперечный размер наностержней, полученных гидротермальным методом – 100-200нм.

Исследования фотолюминесцентной активности показали наличие максимумов фотолюминесценции, характерных для ZnO (380 нм при длине волны возбуждающего излучения 350 нм).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ 07-03-00654

## Термоокислительная стабилизация ПАН-волокон

Лебедев В.С.<sup>1,2</sup>, Бучнев Л.М.<sup>1</sup>, Бейлина Н.Ю.<sup>1,2</sup>

Аспирант, младший научный сотрудник

<sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[viktorioss@rambler.ru](mailto:viktorioss@rambler.ru)

Впервые получение и применение углеродных волокон было предложено Томасом Эдисоном в 1884 г. Вторично интерес к углеродным волокнам появился в середине XX века. В сочетании с низкой плотностью они не имеют конкурентов при создании жестких и жаропрочных конструкций, плюс к этому они не подвергаются коррозии, обладают высокой сопротивляемостью к усталостным нагрузкам.

Предварительный анализ коммерческого волокна углерода показал вклад основных стадий производства волокна в итоговую цену углеродных волокон: получение ПАН-волокна (43%), окисление (18%), карбонизация (13%) и графитация (15%). А принимая во внимание то, что стадия окисления одна из самых продолжительных во всем процессе, становится очевидным, что первостепенной задачей для развития производства углеродного волокна является совершенствование стадии термоокислительной стабилизации ПАН-волокна.

Исходную ПАН-нить с молекулярной массой 690000 окисляли в лабораторной печи ЛУ – 10 периодического действия в изометрическом состоянии. Карбонизацию проводили на установке высокотемпературной обработки УВТ-2 с температурой обработки 1570<sup>0</sup> С, без нагрузки.

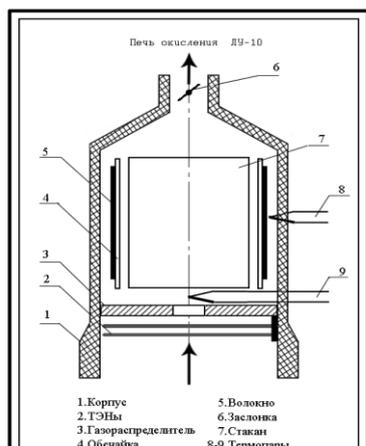


Рисунок 1. Схема печи окисления ЛУ-10

Печь окисления ЛУ-10 предназначена для отработки технологии окисления ПАН волокон в виде жгутов. Волокно, окисляемое в печи, используется для изготовления углеродного волокна посредством высокотемпературной обработки. Схема установки ЛУ-10 приведена на рис. 1. На данной установке была проведена серия экспериментов по окислению ПАН волокон в изометрическом состоянии по стандартному температурному режиму: Плотность окисленной нити составила 1,387 г/см<sup>3</sup> и линейная плотность 91,5 текс. При окислении наблюдали неоднородность исходной нити с наличием узлов. При карбонизации имело место несколько обрывов. После карбонизации определяли свойства элементарных волокон по методике в соответствии с ГОСТ 69430.0-79, ГОСТ 69430.13-79.

Средняя прочность полученного углеродного волокна составила 1585 МПа и удлинение при разрыве 0,84 %. Максимальная прочность углеродного волокна 2570 МПа и максимальное удлинение 1,21 %. Низкая плотность УВ (1,69 г/см<sup>3</sup>). Причиной низкой прочности углеродного волокна может быть наличие каких-то примесей, отчетливо видных на электронно-микроскопическом снимке.

# Тонкопленочные композиции на основе диоксида гафния<sup>1</sup>

Лебедев М.С.

Аспирант

Учреждение Российской Академии Наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук, Новосибирск, Россия

[lebedmikh@ngs.ru](mailto:lebedmikh@ngs.ru)

Диоксид гафния и композиции на его основе считаются наиболее перспективными материалами в качестве затворного диэлектрика в наноразмерных МОП (металл-оксид-полупроводник)-транзисторах.

В работе представлена методика осаждения некоторых тонкопленочных композиций на основе диоксида гафния с использованием летучих координационных соединений: дипивалоилметаната гафния  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$  и ацетилацетоната алюминия  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . С применением представляемой методики получены пленки  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , ламинатные структуры  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Si}$  и пленки твердых растворов  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ . Методом лазерной нулевой эллипсометрии с применением многослойных моделей оптического строения образца измерены толщина и показатели преломления слоев исследуемых композиций. Вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики измерены на тестовых МДП-структурах  $\text{Al}/\text{тонкопленочная композиция}/\text{Si}$ .

В композиции  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  показано наличие переходного слоя (2-4 нм) между  $\text{HfO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  с показателем преломления, имеющим промежуточное значение между показателями преломления  $\text{HfO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . На основании литературных данных сделан вывод о том, что этот слой представляет собой силикат гафния.

Изучены защитные свойства пленок  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  против диффузии кислорода. Показано, что в процессе отжига при  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода в структурах  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  происходит связанный с окислением кремния рост слоя  $\text{SiO}_2$  ( $n=1.46$ ) между пленкой оксида гафния и подложкой. Пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  блокируют поступление  $\text{O}_2$  к подложке.

Измерения  $C-V$  и  $I-V$  характеристик показало, что электрофизические свойства исследуемых композиций зависят от условий получения и химического строения. Структуры  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  демонстрируют высокое значение диэлектрической проницаемости ( $k=15\div 20$ ), однако значение тока через диэлектрик достигает  $(1\div 6)\cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Такие высокие значения тока обусловлены нанокристаллической структурой пленок и токами утечки по границам зерен нанокристаллов. Композиции, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , демонстрируют меньшие значения диэлектрической проницаемости ( $k=11\div 16$ ), но позволяют снизить ток утечки до величин  $10^{-6}\div 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>.

Применение многослойных моделей оптического строения образца позволило изучить характер распределения компонентов в пленках твердых растворов  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$  и оптимизировать условия процесса осаждения с целью получения пленок с равномерным распределением компонентов по толщине.

## Литература

1. Лебедев М.С., Аюпов Б.М., Смирнова Т.П. (2009) Оптические свойства многослойных структур // Оптика и спектроскопия, Т.106, С. 146-148
2. Смирнова Т.П., Каичев В.В., Яковкина Л.В., Косяков В.И., Белошапкин С.А., Кузнецов Ф.А., Лебедев М.С., Гриценко В.А. (2008) Состав и строение пленок оксида гафния на кремнии // Неорганические материалы, Т.44, №9, С. 965-970

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке РФФИ (05-03-32-393а) и СО РАН (интеграционный проект №97).

## **Аргиллитовые породы Коркинского угольного месторождения как сырье для производства дорожно-строительных материалов**

*Лебедев М.С., Николаенко М.А.*

*Студент, аспирант*

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

*Автомобильно-дорожный институт, Белгород, Россия*

[\*michaelL1987@yandex.ru\*](mailto:michaelL1987@yandex.ru)

На сегодняшний день Россия обладает мощнейшим промышленным потенциалом в различных отраслях производства: горно-добывающей, топливно-энергетической, металлургической и др., являющихся крупными поставщиками отходов. Использование этих отходов в свою очередь является одним из перспективных направлений расширения сырьевой базы дорожного строительства.

В связи с этим проведены исследования попутно-добываемых пород Коркинского угольного месторождения (КУМ), расположенного в Челябинской области – одного из наиболее «промышленных» регионов России. Данные техногенные грунты представлены преимущественно аргиллитовыми породами. Исходный каменный материал имеет невысокую прочность, а также является неводостойким, что делает невозможным применение его в дорожном строительстве без какой-либо обработки. Однако высокое сцепление битума с поверхностью исследуемых грунтов позволяет сделать вывод об их пригодности в качестве сырья для производства минерального порошка для асфальтобетона.

Получены наполнители на основе пород КУМ. Однако значительное содержание глинистых веществ в исходном сырье отрицательно сказывается на свойствах асфальтовяжущего. С целью удаления данных примесей аргиллиты были подвергнуты обжигу. После обработки каменных материалов значительно повысилась водостойкость, а полученные минеральные порошки имеют высокие характеристики и удовлетворяют требованиям ГОСТа для отходов промышленности.

Использование нетрадиционного дешевого сырья горнодобывающей промышленности позволяет обеспечить снижение стоимости строительства автомобильных дорог и способствовать улучшению экологической обстановки Челябинской области.

### **Литература**

1. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия. – Введ. 2004-01-01. – М.: Госстрой России, 2004. – 25 с.
2. Дорожный асфальтобетон/Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горельшев, А. М. Богуславский, И. М. Королев. Под ред. Л. Б. Гезенцвея. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
3. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. - Введ. 1998-07-01– М.: Госстрой России, 1998. – 38 с.

**Моделирование и экспериментальное подтверждение организации супрамолекул контролируемой взаимодействием аминокислот с азольным комплексом переходного металла на углеродных нанотрубках**

*Лукашук Л. В., Фролов В. В.*

*студенты*

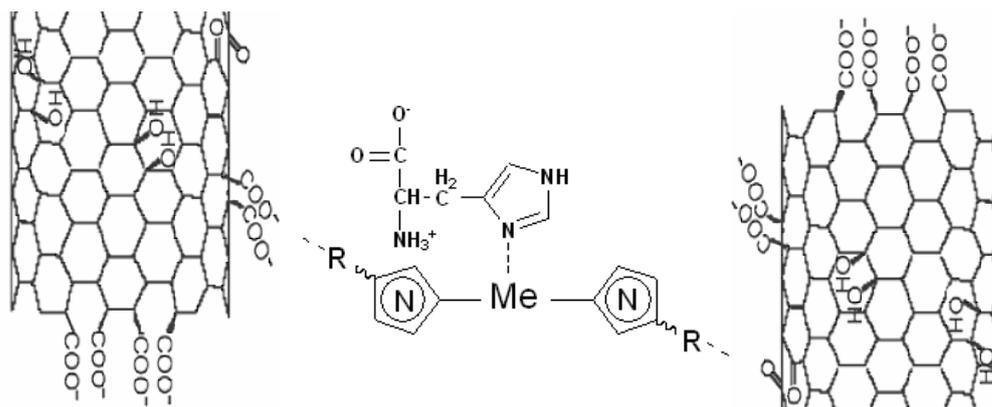
*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Химический,  
Радиофизический факультеты, Киев, Украина*

[manevka@list.ru](mailto:manevka@list.ru)

Среди наиболее перспективных направлений современной биоинженерии есть создание новых функциональных материалов, используя био-, и наноуглеродные (фуллерены, трубки) молекулы, для нанoeлектроники, бионаномедицины. Для создания био-, наноуглеродных молекулярных систем стимулируется их взаимодействие, характерное для взаимодействия биомолекул в биологических веществах, в которых молекулы связаны вместе межмолекулярными силами в супрамолекулярные ансамбли. Супрамолекулы селективно распознают другие молекулы и образуют с ними новые ансамбли за счет так называемых самопроцессов.

Ранее нами детально изучено образование новых супрамолекулярных координационных полимеров переходных металлов с азольными лигандами. Эти примеры показывают формирование супрамолекулярных ансамблей за счет координационных и водородных связей.

Эти результаты дали начало следующим нашим исследованиям: моделированию и синтезу новых фоточувствительных супрамолекул из углеродных нанотрубок, модифицированных совместимым с биомолекулами азольным комплексом переходных металлов. Комплекс образует с –COOH группой на стенке нанотрубки водородную связь и формируется супрамолекула, что подтверждено спектрами поглощения в диапазоне (350 – 700) нм и ИК спектроскопией. Следующий этап изучения супрамолекулы – фотовозбуждение взаимодействия комплекса с аминокислотой, изменяющего координационное окружение металла и спектры поглощения обусловленные d-d переходами. В результате получено экспериментальное подтверждение создания “smart” супрамолекулы, распознающей протеиновые аминокислоты (Рис.1.)



**Рис. 1.** Структурная схема супрамолекулы из углеродных нанотрубок с комплексом металла, “распознающим” гистедин.

## Нанесение эпитаксиальных пленок фторидов кальция и стронция методом МОСVD в условиях пирогидализа

Макаревич А.М.<sup>1</sup>, Маркелов А.В.<sup>1</sup>, Самойленков С.В.<sup>2</sup>

Аспирант

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

[makarevich@inorg.chem.msu.ru](mailto:makarevich@inorg.chem.msu.ru)

Фториды ЦЗЭ благодаря особенностям своего строения и уникальным физико-химическим свойствам являются перспективными материалами для использования в качестве буферных слоев в технологии изготовления ВТСП-кабелей 2 поколения. Для изготовления токонесущих слоев ВТСП в ориентированном состоянии в настоящее время используются текстурированные ленты из никелевых сплавов, которые обладают существенным недостатком – малой устойчивостью к окислению при температурах выше 400°C. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка методов нанесения защитных эпитаксиальных пленок фторидов ЦЗЭ на такие ленты при низких температурах в неокисляющих условиях. Для решения этой проблемы в данной работе предложено использовать метод МОСVD (Metal-organic chemical vapor deposition) с парами воды, где процесс термораспада молекул прекурсора и рост пленки будет происходить в условиях пирогидализа.

В качестве прекурсоров использовали разнолигандные комплексы  $M(hfa)_2(glyme)$  ( $M = Ca, Sr$ ;  $hfa =$  гексафторацетилацетон;  $glyme =$  диглим, тетрагим), обладающие высокой летучестью и устойчивостью при хранении. Наличие фтора в молекулах прекурсоров позволяет использовать их в одноисточниковом варианте МОСVD, что значительно упрощает конструкцию установки и технологию нанесения пленок.

Для исследования процесса осаждения и роста эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках использовали оптический метод, суть которого заключается в пропускании лазерного пучка через пленку непосредственно в процессе осаждения и измерении интенсивности отраженного от подложки луча. Проведенные эксперименты позволили установить кинетические особенности роста в зависимости от условий осаждения, а также продемонстрировали существенное влияние паров воды на процесс нанесения пленок. Показано, что введение паров воды в систему приводит к значительному увеличению скорости осаждения (в ~10 раз) и снижению энергии активации процесса на ~70 кДж/моль.

Процесс термораспада молекул комплекса  $Ca(hfa)_2(diglyme)$  исследовали методом масс-спектрометрии ЭУ в интервале температур 100-400°C с использованием специального источника, моделирующего процесс МОСVD. Полученные данные позволили установить качественный характер распада молекул прекурсора, а также зафиксировать влияние паров воды на этот процесс.

Получены эпитаксиальные пленки  $CaF_2$  и  $SrF_2$  на монокристаллических подложках (001) $SrTiO_3$ , R- $Al_2O_3$  и ориентированных никелевых лентах, при температуре осаждения  $\leq 400^\circ C$ . Для анализа пленок использовали методы РФА, РСМА, СЭМ, АСМ, спектроскопию резерфордского обратного рассеяния.

## **Макропористый мелкозернистый бетон на основе композиционного вяжущего и гранулированного заполнителя.**

**Максаков А.В., Соловьева Л.Н.**

*Студент 5-го курса, аспирант*

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

[alexxx\\_8686@bk.ru](mailto:alexxx_8686@bk.ru)

В настоящее время одним из перспективных направлений в современном строительстве является повышение энергоэффективности строительных композитов. В связи с этим, перед промышленностью строительных материалов возникает острая необходимость производства энергоэффективного композита, обладающего оптимальными для стенового материала прочностными и теплотехническими характеристиками, а также доступного для большинства граждан.

Одним из эффективных строительных материалов является легкий бетон, применение которого позволяет снизить массу и повысить теплозащитные свойства конструкций, трудоемкость их монтажа, стоимость строительства. Дальнейшее снижение материалоемкости, уменьшение массы и теплопроводности строительных конструкций без потери их несущей способности и других эксплуатационных свойств является одним из факторов повышения эффективности строительства.

Анализ научно-исследовательских работ показал, что новые технико-технологические возможности при производстве мелкозернистых бетонов, особенно переход от традиционных заполнителей к многокомпонентным составам с широким использованием природного и техногенного сырья, позволяет свести к минимуму энергозатраты на обжиг и улучшить теплофизические свойства готового материала.

Нами была рассмотрена возможность использования ТМЦК в качестве компонента вяжущего для мелкозернистого бетона. Результаты испытаний свидетельствуют о том, что введение ТМЦК в цементный камень позволяет увеличить прочность при сжатии исходного состава.

Проведенные нами предварительные исследования показали возможность получения гранулированных заполнителей на основе кремнеземсодержащих пород и щелочесодержащих добавок, которые активно влияют на потребительские характеристики получаемых легких бетонов.

В связи с этим нами были разработаны составы макропористого мелкозернистого бетона, на основе гранулированного заполнителя и композиционного вяжущего. Проведенные исследования позволяют получать легкие бетоны с улучшенными физико-механическими свойствами: прочностью 10–15 МПа и плотностью – 1030–1200 кг/м<sup>3</sup>, общей пористостью до 60 %, причем до 95% этих пор являются закрытыми, т.е. водонепроницаемыми, что свидетельствует о возможности использования полученных бетонов в качестве конструкционно-теплоизоляционных стеновых материалов.

### **Литература**

1. Симонов М.З. Основы технологии легких бетонов / М.: Стройиздат, 1973. – 584 с.
2. Соловьева Л.Н., Гринев А.П., Изучение влияния различных добавок на свойства цементного камня / Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч.1. – С. 255-257.
3. Соловьева Л.Н., Мосьпан А. В. Ходыкин Е.И., Перспективы использования кремнеземсодержащего сырья для получения гранулированного заполнителя легких бетонов / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – № 1. – С. 9–11.

## Получение и свойства гетероструктур $\text{KNbO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ <sup>1</sup>

Манкевич А.С., Цымбаренко Д.М., Макаревич А.М.

аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[mankevich@inorg.chem.msu.ru](mailto:mankevich@inorg.chem.msu.ru)

Тонкоплёночные сегнетоэлектрические материалы представляют огромный интерес для использования в различных электронных устройствах. Зачастую такие устройства основаны на создании сегнетоэлектрических конденсаторов (например, в варикапах и ячейках сегнетоэлектрической памяти FeRAM), поэтому исключительно актуальными являются задачи получения гетероструктур, состоящих из электродных проводящих слоёв и слоя сегнетоэлектрика. Использование электродов со структурной близостью к материалу сегнетоэлектрического слоя позволяет получать высококачественные эпитаксиальные гетероструктуры. Данная работа посвящена получению и изучению свойств гетероструктур на основе сегнетоэлектрика  $\text{KNbO}_3$  и проводящего электродного слоя  $\text{LaNiO}_3$  на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$ .

Для получения гетероструктур использовано два метода осаждения тонких плёнок: метод накапывания раствора на вращающуюся подложку и метод химического осаждения и паров металлоорганических соединений (МОСVD). Слои электродного материала из никелата лантана получены методом накапывания на вращающуюся подложку водных растворов комплексонов  $\text{LaNi}(\text{ДТРА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ДТРА=диэтилентриаминпентаацетат). Термообработку прекурсорных плёнок проводили ступенчато: разложение органических фрагментов при температурах 110 и 400 °С в токе кислорода и фазообразующий отжиг при температуре 700 °С в токе кислорода.

Плёнки никелатов охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, дифракции отражённых электронов (ДОЭ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Данные рентгеновской дифракции и ДОЭ говорят об эпитаксиальном характере плёнок никелата лантана. Полученные плёнки имеют толщину около 70 нм, являются сплошными, а их шероховатость не превышает 2 нм. В диапазоне температур 20 – 320 К плёнки имеют металлический тип проводимости, а их сопротивление не превышает 100 Ом.

Пленки  $\text{KNbO}_3$  осаждены на эпитаксиальные электроды  $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$  методом МОСVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) на установке с порошковым сбросовым питателем и индукционным нагревом подложкодержателя. В качестве прекурсоров использовали летучие комплексы  $\text{Kthd}$  и  $\text{Nb}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{thd}$  ( $\text{Hthd} = 2,2,6,6$ -тетрамethylгептан-3,5-дион). Полученные гетероструктуры исследованы методами рентгеновской дифракции ( $\theta$ -2 $\theta$  сканы и  $\varphi$ -сканы), СЭМ, АСМ, силовой микроскопии пьезоотклика (СМП), метод лазерно-возбуждённой импульсной поверхностно-акустической волны, а также проведён комплекс электрофизических измерений (сегнетоэлектрический гистерезис, импеданс спектроскопия).

Эпитаксиальный характер гетероструктур подтверждён методами рентгеновской дифракции. Средняя шероховатость поверхности, по данным АСМ, меньше 8 нм. Толщина слоя сегнетоэлектрика около 600 нм. Обнаружен эффект самополяризации плёнки  $\text{KNbO}_3$ , который проявляется в фазовом пьезоотклике в СМП-сканах, а также в наличии макроскопического пьезоэффекта. Коэрцитивное поле, определённое из сегнетоэлектрического гистерезиса и гистерезиса пьезоотклика значительно превышает значение для монокристалла  $\text{KNbO}_3$  ( $E_c \sim 35$  кВ/см), а остаточная поляризация на конденсаторах с малыми токами утечки достигает 50 мкКл/см<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-01136а).

## Эффекты РЗЭ замещения в тонких плёнках сверхпроводников $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

*Маркелов А.В., Самойленков С.В.*

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[martoxx@yandex.ru](mailto:martoxx@yandex.ru)

Активные исследования тонких сверхпроводящих плёнок в последнее время вызваны необходимостью создания так называемых сверхпроводящих кабелей второго поколения, токнесущей основой которых является сверхпроводящий слой  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Важным параметром такого покрытия является не только плотность критического тока, но и общая токнесущая способность, то есть величина тока, протекающего через сечение сверхпроводника. Увеличение толщины плёнки  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  более ~300 нм приводит к значительному замедлению роста токнесущей способности. Это связано с релаксацией микронапряжений вблизи интерфейса плёнка-подложка, которые являются центрами пиннинга. Введение дополнительных интерфейсов в сверхпроводящий слой, то есть чередование слоёв  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различными РЗЭ, может увеличить плотность центров пиннинга при увеличении толщины плёнки. В данной работе исследуется влияние такого замещения на сверхпроводящие характеристики тонких плёнок  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и гетероструктур на их основе.

В качестве объекта исследований был выбран ряд РЗЭ с заметно меняющимся ионным радиусом: Nd, Gd, Y, Yb. Все плёнки в рамках данной работы были получены методом МOCVD. Плёнки осаждались на монокристаллические подложки MgO, SrTiO<sub>3</sub> и LaAlO<sub>3</sub>.

Важной задачей данной работы является получение индивидуальных плёнок сверхпроводников  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , обладающих высокими сверхпроводящими характеристиками. Исследовано влияние различных факторов, таких как температура и скорость осаждения, а также время отжига плёнки в атмосфере кислорода. Было также показано, что сверхпроводящие свойства образцов проходят через максимум при изменении толщины плёнок, которая также является важным оптимизируемым параметром.

В ходе работы были подобраны оптимальные условия синтеза для плёнок YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Полученные образцы представляют собой хорошо ориентированные тонкие плёнки толщиной порядка 400 нм. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для них составляет ~86 К, что близко к литературным данным. Исследование индивидуальных плёнок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> также находится на завершающей стадии. Однако, их характеристики пока несколько отстают от литературных данных, и температура перехода для них не превышает 84 К.

На данном этапе синтезирован первый тестовый образец гетероструктуры YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Полученный образец обладает сравнительно невысокой температурой перехода порядка 81 К. Однако, температурная зависимость удельного сопротивления позволяет детектировать присутствие плёнок сверхпроводников обоих типов, что указывает на успешное последовательное осаждение ориентированных слоёв. Дальнейшая оптимизация параметров синтеза индивидуальных плёнок позволит значительно повысить данные характеристики. Кроме того, станет целесообразным исследование более сложных гетероструктур.

## Синтез и исследование твердых растворов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

Маркелова М.Н.

Аспирантка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[markelova@inorg.chem.msu.ru](mailto:markelova@inorg.chem.msu.ru)

Локальная гипертермия (ЛГ) – это способ интенсивной терапии при лечении раковых опухолей. В методе ЛГ локальный перегрев достигается на клеточном уровне за счет введения в область раковой опухоли ферромагнитных веществ, нагреваемых переменным магнитным полем. В последнее время ведутся активные поиски веществ с температурой Кюри ( $T_c$ ) = 42-49°C, так как применение таких материалов решает задачу автоматического контроля температуры в объеме опухоли в процессе лечения. Ряд легированных манганитов РЗЭ позволяет решить эту проблему. В данной работе были получены и исследованы твердые растворы со структурой перовскита на основе манганита лантана, допированного серебром  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ .

Для синтеза твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $y \leq x$ ) применялись следующие методы: метод химической гомогенизации с использованием беззольных фильтров, метод Печини (модифицированный цитратный метод с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля), метод пиролиза аэрозолей и комбинированный метод, сочетающий в себе метод пиролиза аэрозолей и метод Печини. Во всех методах синтез проводили исходя из водных растворов нитратов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией, определенной гравиметрическим титрованием. Полученные порошки были синтезированы при 800°C в атмосфере кислорода. Показано, что каждый из данных методов синтеза позволяет получать однофазные образцы, но с разной морфологией. Так, методом гомогенизации с использованием беззольных фильтров получают порошки с крупными (~ 1 мкм) сильноагрегированными частицами; методом Печини – порошки с размером частиц ~ 100 нм, но также сильно агрегированные. Методом пиролиза аэрозолей получают сферические частицы от 200 нм до 1000 нм в зависимости от концентрации исходных растворов нитратов. Сочетание метода пиролиза аэрозолей и метода Печини в одном комбинированном методе позволяет получать неагрегированные ультрадисперсные порошки с размером частиц порядка 100 нм.

Структура всех синтезированных порошков манганитов лантана-серебра по данным рентгенофазового анализа представляет собой ромбоэдрически искаженный перовскит. С целью изучения границы твердых растворов были проведены синтезы двухфазных образцов, состоящих из манганита лантана-серебра и оксида марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Для полученных образцов были сняты рентгенограммы и проведено полнопрофильное уточнение структуры методом Ритвельда, что позволило определить границу твердых растворов в системе La-Ag-Mn-O со стороны оксида марганца.

Необходимо отметить, что при отжиге двухфазных образцов, содержащих манганит и в малом количестве оксид марганца, последний при данных условиях синтеза (800°C,  $p_{\text{O}_2}=1$  атм) должен являться оксидом марганца (III), однако по данным РФА показано, что примесью является  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . С целью изучения данного факта были проведены дополнительные исследования: в условиях 800°C,  $p_{\text{O}_2}=1$  атм были отожжены отдельно  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и двухфазный образец, содержащий манганит лантана-серебра и большее количество примеси оксида марганца. Показано, что для фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не происходит никакого фазового превращения в данных условиях,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  превращается в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а двухфазный образец, содержащий манганит лантана-серебра и большее количество примеси, кроме фаз манганита и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , содержит также оксид марганца (III). Таким образом, полученный массив данных позволяет предположить наличие топотаксического эффекта, вследствие которого образуется фаза  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  структурно более близкая к структуре манганита, чем  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

## Исследование кинетики образования окисленной фазы в твердых растворах на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

Меледин А.А.

Студент (магистр)

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

[meledin@inorg.chem.msu.ru](mailto:meledin@inorg.chem.msu.ru)

Соединения на основе твердых растворов со структурой  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  представляются наиболее перспективными для изготовления тоководов сверхпроводящих магнитов главным образом благодаря своей высокой пластичности и нетоксичности, по сравнению со сверхпроводниками с более высокой  $T_c$ . Для практического применения сверхпроводников упомянутого типа необходимо решение проблемы критического тока, связанной с задачей увеличения силы пиннинга магнитного потока, в частности путем формирования в сверхпроводящей матрице различных микроструктурных дефектов. Одним из наиболее перспективных путей представляется создание в матрице сверхпроводника мелкодисперсных включений других фаз, образующихся при распаде пересыщенного твердого раствора. При этом как сами частицы вторых фаз (если их размер достаточно мал и межфазовая граница является атомно-гладкой), так и область искаженной кристаллической решетки сверхпроводника вокруг выделения, могут служить эффективными центрами пиннинга. Кроме того, представляется интересной возможность получения в процессе распада пространственно упорядоченных выделений с ориентацией, оптимальной для пиннинга магнитного потока. Подобная микроструктура может быть реализована, например, в результате эвтектоидного или спинодального распада. В силу высокой подвижности кислорода, по сравнению с катионной подвижностью, распад пересыщенного твердого раствора можно ускорить использованием метода внутреннего окисления соединений с частичным замещением висмута на свинец. Управлять скоростью окисления при этом можно дополнительным гетеровалентным замещением ЦЗЭ на РЗЭ.

Для практического применения этого метода образования центров пиннинга важно исследование кинетики образования окисленных фаз. Наиболее эффективным методом исследования данного процесса является РФА при температуре его протекания.

Целью данной работы является разработка методов получения композита сверхпроводящая матрица – несверхпроводящее включение. В соответствии с указанной целью в работе решалась задача по получению кинетических характеристик твердофазной реакции окисления Pb-содержащих твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  с дополнительным гетеровалентным катионным замещением. Эта задача в себя включала:

- Определение температуры, при которой происходит образование окисленной фазы;
- Определение вида временной зависимости степени превращения и описание ее формальной кинетической моделью

Определение влияния дополнительного гетеровалентного замещения Са на различные РЗЭ на процесс окисления.

Для решения данных задач использовались следующие методы синтеза - керамический из плава нитратов; методы последующей обработки - изотермические отжиги различной продолжительности с последующей закалкой; методы исследования – рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности. В настоящей работе исследовались составы  $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$  (где М – Y, Nd, La; x=0.2, 0.4, 0.6).

## Исследование процессов формирования и роста серебряных частиц в контактных системах на основе галогенида серебра

*Морозова Т.В.*

*Заведующий лабораторией*

*Кемеровский государственный университет,*

*физический факультет, Кемерово, Россия*

[morozova-tania@mail.ru](mailto:morozova-tania@mail.ru)

Природа активных элементов поверхности, взаимодействие этих элементов с основной атомной структурой твердых тел, роль основной бездефектной поверхности, связь свойств локальных активных элементов с макроскопическими свойствами твердых тел, значение матричных принципов в поверхностных явлениях - являются в настоящее время центральными вопросами проблемы активной поверхности твердых тел. Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остается до конца не решенным вопрос о том, происходит ли зародышеобразование исключительно на дефектах, всегда присутствующих на реальной поверхности твердых тел или же возможно и флуктуационное зародышеобразование на идеальной поверхности.

В представленной работе изложены результаты исследований состояния поверхности микрокристаллов (МК) AgBr октаэдрического габитуса (111) и закономерностей формирования кластеров серебра на поверхности в зависимости от условий синтеза, размеров МК, а также в процессе выдерживания МК в условиях обработки (\*) и хранения. Приготовление образцов МК AgBr (111) для исследований включало следующие этапы: синтез МК и обработка (выдерживание) МК в растворах с заданным значением  $p_{Br}$  ( $p_{Br}=3;1,6;3,8$ ) при  $T=60^{\circ}C$  в течение 3 часов (условия (\*)). Обработка проводится с целью определения на поверхности эффективных центров концентрирования серебра. Хранение дисперсий МК AgBr проводили при  $T=6^{\circ}C$  и  $p_{Br}=1,6\div 3,8$ . Для электронно-микроскопического анализа МК AgBr (111) освобождали от желатины путём ферментативного расщепления в водном растворе протеазы при  $pH=10$ . Для окончательного освобождения от желатины проводили центрифугирование. Затем МК AgBr (111) засвечивали одиночным импульсом света высокой интенсивности с длительностью  $10^{-3}$  сек, после этого МК обрабатывали в восстанавливающем растворе. Далее проводилось напыление углерода на лабораторной установке ВУП-4. Просмотр углеродных реплик осуществлялся на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125.

Известно, что скорость восстановления кластеров на поверхности МК AgBr зависит от исходных размеров центров и максимальна для  $Ag_n$ -центров с  $n\approx 10$ . При  $n < 10$  скорость восстановления уменьшается, а при  $n \geq 10$  практически постоянна. Таким образом, на поверхности МК AgBr, в зависимости от условий синтеза, последующих обработок МК и восстановления образовавшихся центров концентрирования, можно выделить предельное число центров концентрирования серебра, количество и локализацию наиболее активных центров концентрирования. В условиях низкой освещенности все выявляемые методом электронной микроскопии  $Ag_n$ -центры имеют повышенную активность к процессу концентрирования серебра. В случае значительного различия по размерам наблюдаемых  $Ag_n$ -частиц можно утверждать, что мелкие и крупные  $Ag_n$ -частицы формируются при восстановлении центров с разной исходной активностью. При высокой освещенности избыточная концентрация электронов будет захватываться на всех потенциально возможных центрах (независимо от их энергии) концентрирования с последующим присоединением ионов серебра. В этом случае можно ожидать, что количество наблюдаемых центров будет соответствовать предельно возможному для МК AgBr.

Полученные результаты показали, что количество серебряных центров, способных к восстановлению, близко к значению плотности поверхностных состояний в МК AgBr, связанных с  $Vr_s^-$  на дефектах поверхности.

## Анализа состава новообразований системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в наноструктурированных автоклавных материалах

**Нелюбова В.В.<sup>1</sup>**

аспирант

**Анищенко Т.А.**

студент

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

*Белгород, Россия*

[nelubova@list.ru](mailto:nelubova@list.ru)

Как известно, силикатный кирпич по многим показателям существенно превосходит керамический, в первую очередь по себестоимости производства и удельным расходам топлива и электроэнергии, а потому на сегодняшний день силикатный кирпич и камни остаются в числе основных стеновых материалов, необходимых для расширения строительства в стране. Но в то же время, проблема долговечности и прочности силикатных материалов все еще актуальна.

Одним из наиболее перспективных решений данной проблемы представляется введение в формовочную смесь определенного количества молотых кремнеземистых добавок (обычно 5 – 18 %). В частности нанодисперсных модификаторов (НДМ), полученных по методу высококонцентрированных вяжущих систем (ВКВС).

В ранее опубликованной работе было установлено, что оптимальное содержание НДМ в силикатных материалах составляет 10% [1].

Установлено, что в условиях автоклавной обработки состав новообразований зависит от соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной смеси и от активности поверхности исходных компонентов [2]. В связи с этим непротиворечиво предположить, что состав новообразований в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  будет зависеть от содержания в системе НДМ.

Рентгенометрической диагностикой образцов определено, что все они представлены минеральным парагенезисом кварц + кальцит. Полнопрофильный количественный РФА, проведенный с применением программы FullProf [3], показал наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными дифракционными спектрами при использовании модельной композиции ( $\alpha+\beta$ )-кварц + кальцит.

Рентгеновский анализ не выявил гидросиликатов кальция, вероятно, из-за фонового воздействия заполнителя – кварцевого песка. Тем не менее, существенное снижение финальных отношений  $C/S$ , по сравнению с исходными, дает основание полагать, что дефицит извести связан именно с образованием (C-S-H)-фаз.

Вопрос о генезисе кальцита – как о результате карбонатизации непрореагировавшего с кремнеземом портландита или карбонатизации гидросиликатной компоненты системы  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$  на данный момент остается открытым.

### Литература

1. *Нелюбова, В.В.* Повышение эффективности производства силикатных автоклавных материалов с применением нанодисперсного модификатора / В.В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2008. – №9. – Наука. – №11. – С. 89.
2. *Строкова, В.В.* Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом типоморфизма сырья: Дис. ... д-р техн. наук / В.В. Строкова; БГТУ им. В.Г.Шухова. – Белгород, 2003. – 440 с.
3. Rodriguez-Carvajal J. An Introduction to the Program FullProf 2000 / J. Rodriguez-Carvajal // Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) CEA / Saclay, 91191 Cif sur Yvette Cedex, France. – 2000. – 139 p.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, д.т.н. Череватовой А.В. и к. г-м. н. Жерновскому И.В. за помощь в подготовке тезисов.

## **Влияние механоактивации наполнителей на свойства буроугольных брикетов**

**Николаева Л.А.**

*научный сотрудник*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск*

[lirakka@mail.ru](mailto:lirakka@mail.ru)

Проблема рационального использования бурых углей Кангаласского месторождения связана, прежде всего, с большим содержанием мелких фракций (25мм), достигающим 50-60% от общего добываемого его количества. Установлено, что традиционные методы брикетирования, разработанные для средне и высоко метаморфизованных углей марки Ж, Т и антрацитовых штыбов, непригодны для бурых углей Кангаласского месторождения, обеспечивающего топливом значительную часть населенных пунктов Республики Саха (Якутия). Как показывают предварительные расчеты при организации производства угольных брикетов из сырья Кангаласского угольного разреза по традиционным технологическим схемам заметная доля дополнительных затрат будет обуславливаться необходимостью приобретения и доставки связующих материалов, что негативно отразится на рентабельности и практически исключит возможность экспорта за пределы Республики.

Впервые для брикетирования бурых углей предложено композиционное связующее на основе наполненного сапропелем гудрона. Обоснован выбор озерного сапропеля в качестве наиболее эффективного местного органо-минерального наполнителя связующих веществ на основе нефтяных остатков. Использование связующего на базе местного сырья позволит существенно снизить себестоимость брикетов при повышении их эксплуатационных качеств. Установлено, что при механоактивации сапропелей, применяемого в качестве наполнителя для получения связующего, в планетарной мельнице АГО-2 происходит существенное улучшение технических свойств брикетов. На основании чего показана целесообразность применения предварительной механоактивации наполнителей буроугольных композиций для получения брикетов с улучшенным уровнем эксплуатационных свойств. Найдены оптимальные технологические параметры производства буроугольных брикетов, базирующиеся на предварительной механоактивации компонентов связующего в планетарной мельнице АГО-2 в течение 1-5 мин. Результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что наполнение нефтяных остатков высушенным и механоактивированным озерным сапропелем позволяет получить связующую композицию для брикетирования бурых углей и создавать топливные брикеты с высокими техническими характеристиками. Разработаны рецептуры буроугольных топливных брикетов с улучшенными эксплуатационными свойствами, состоящие из гудрона 15 мас. %, активированного сапропеля 10 мас.% и угольной пыли 75 мас. %. Установлены оптимальные технологические режимы и композиционные составы производства сортового брикетированного топлива из бурых углей Кангаласского месторождения.

По результатам исследований предложена схема приготовления и использования связующей композиции на брикетной фабрике. Применение полученной связующей композиции позволяет улучшить физико-механические свойства получаемых брикетов.

### **Литература**

1. Бычев М.И., Кононов В.Н., Петрова Г.И. и др. Перспективы создания брикетных производств в Республике Саха (Якутия) // Наука и образование. 1997. №4(8). с. 74.
2. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими. М.: Недра, 1972. 160 с.
3. Петрова Л.А. Исследования по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения. // Тр. II Евразийск. симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Якутск: ЯФ СО РАН. 2004. Ч. 2. с. 78.

## **Изучение влияния тонкодисперсных добавок на прочностные характеристики цементного камня**

**Огурцова Ю.Н., Соловьёва Л.Н.**

*студент, сотрудник*

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

[NanoYulia@yandex.ru](mailto:NanoYulia@yandex.ru)

Вопрос строительства жилья всегда был одним из главных в жизни людей. В настоящее время он стоит особенно остро. Растущая плотность населения и ограниченность природных ресурсов предъявляют ряд требований к технологиям и свойствам современных строительных материалов. Модификации и совершенствованию подвергаются и классические цементы. Основным способом придания необходимых свойств цементам является введение различных добавок. Вводимые в небольших количествах – десятых и сотых процентах от массы цемента, они существенно влияют на химические процессы твердения цемента и бетона, обеспечивая повышение его технологических и улучшение физико-механических свойств. Добавки–затравки – вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации, по химическому составу состоящие из минеральных новообразований данной системы. Использование добавок–затравок способствует кристаллизации гидратов и улучшает структуру цементного камня на микроуровне.

В данной научной работе оценивалось влияние добавок–затравок на характер структурообразования и прочностные свойства цементного камня. Из всех этапов процесса кристаллизации наиболее сложным является процесс формирования новообразований, поэтому исследовали возможность применения композиционного вяжущего с использованием тонкомолотого цементного камня – (ТМЦК) различной степени гидратации в качестве кристаллических затравок. Сырьевыми материалами являлись: цемент ЦЕМ I В 42,5 Н ГОСТ 31108-2003 производства ЗАО «Белгородский цемент» и тонкодисперсный компонент ТМЦК, полученный путем помола цементного камня различного возраста до удельной поверхности 400 м<sup>2</sup>/кг. Полученный тонкодисперсный компонент вводился в цементный камень в количестве 0,5, 1, и 3 % от его массы, с последующим твердением в нормальных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток.

Опытные данные показали, что при введении полиминеральных затравок прочность образцов повысилась, причём максимальные её показатели наблюдались при введении 3–х суточного ТМЦК в количестве 1 %. Значительное влияние на прочностные показатели добавка оказала в отдалённые сроки твердения цементного камня, с увеличением времени гидратации прочность повысилась на 10–20 % по сравнению с бездобавочным цементом. Это объясняется тем, что, обладая запасом поверхностной энергии, кристаллическая затравка становится активным компонентом при твердении цементного камня и образовании цементной структуры. Введение затравок также приводит к пересыщению раствора, а следовательно к активации кристаллизации. Таким образом, использование частично прогидратированного тонкомолотого цементного камня в качестве затравки позволяет повысить марочную прочность цементного камня, либо при тех же прочностных показателях снизить расход цемента.

### **Литература**

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1973.– 207 с.
2. Чистов Ю.Д. Системный подход при разработке прогрессивных многокомпонентных композиционных вяжущих веществ / Ю.Д. Чистов, А.С. Тарасов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2004. – №7. – С. 60 – 61.
3. Строкова В.В., Соловьёва Л.Н., Агеева М.С., Фоменко Ю.В. Активация твердения бетона с помощью кристаллических затравок. [Электронный ресурс] / III Международно-практическая конференция «Проблемы экологии: наука, промышленность, образование». – Белгород, 2006.

## Модификация оболочек полиэлектролитных капсул магнитными наночастицами<sup>1</sup>

Орлова О. А.<sup>2</sup>

Студентка (магистр)

Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева,

Факультет инженерной химии, Москва, Россия

[orlova-tmt@mail.ru](mailto:orlova-tmt@mail.ru)

Одним из способов направленной доставки медицинского препарата к повреждённому участку ткани является магнитное целевое воздействие. Нацеленность на заданную ткань позволяет существенно повысить эффективность действия препарата, понизить дозировку медикамента, и как следствие – уменьшить действие его побочных эффектов. Полиэлектролитные капсулы, модифицированные магнитными наночастицами, могут стать перспективным средством направленной доставки лекарств. В данной работе двумя методами были синтезированы и осаждены на полиэлектролитные капсулы наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ .

В первом методе наночастицы магнетита были синтезированы соосаждением ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при нагревании и добавлении основания. Полученные частицы были стабилизированы цитратным буферным раствором для предотвращения их агрегации и адсорбированы поверхностью полых полиэлектролитных микрокапсул. После электростатической адсорбции магнитных наночастиц капсулы приобрели чувствительность к воздействию магнитного поля, что позволило перемещать их в заданную область с помощью магнита. Просвечивающей электронной микроскопией определено, что синтезированные по данной методике наночастицы  $Fe_3O_4$  имеют круглую форму и размеры ~10 нм. Методом динамического светорассеяния установлено распределение частиц по размерам от 7 до 50 нм. Размер большинства частиц (~85%) составляет 9 – 20 нм.

Также был предложен другой способ включения наночастиц  $Fe_3O_4$  в оболочку микрокапсул – соосаждение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  непосредственно на полиэлектролитные капсулы на ядрах  $CaCO_3$  при нагревании. Зародыши наночастиц стабилизируются полимерами на поверхности оболочки и внутри её пор, где и происходит их дальнейший рост. Полученные данным образом капсулы более чувствительны к воздействию магнитного поля, чем капсулы с осаждёнными на них готовыми наночастицами. Просвечивающей электронной микроскопией установлено, что наночастицы, образованные непосредственно на капсулах, представляют собой смесь круглых частиц диаметром 5-10 нм и игольчатых частиц размером около 100-150 нм в длину и 5-10 нм в диаметре. Рентгеновский энерго-дисперсионный микроанализ (EDX) показал, что в капсулах содержится только железо, т.е. в процессе образования магнетита ядра  $CaCO_3$  полностью растворяются.

Для наночастиц, синтезированных непосредственно на микрокапсулах, была получена картина электронной дифракции, после чего на неё были наложены теоретические электронограммы из базы данных для различных соединений железа. По межплоскостным расстояниям и интенсивности излучения теоретическая электронограмма для магнетита  $Fe_3O_4$  совпала с экспериментальной. Таким образом, методом электронной дифракции было подтверждено, что основная часть синтезированных наночастиц является магнетитом.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НШ-1955.2008.2.

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность Т.В. Букреевой, Ю.В. Григорьеву и А.С. Орехову за помощь в выполнении работы и обсуждение результатов.

## Синтез и магнитные свойства сложного оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ с перовскитоподобной слоистой структурой

**Отрепина И.В.**

студент

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия

[irinaotrepina@yandex.ru](mailto:irinaotrepina@yandex.ru)

Оксид  $Gd_2SrFe_2O_7$  относится к классу слоистых перовскитоподобных соединений. Слоистые структуры обладают уникальными физико-химическими свойствами (электрическими, магнитными, каталитическими) благодаря которым могут найти широкое применение в электронике и катализе. Однако механизм и кинетика образования слоистых оксидов остаются не достаточно изученными. Вместе с тем эта информация необходима для разработки оптимальных методов синтеза и получения однофазных образцов.

Целью работы явилось изучение механизма образования сложного феррита  $Gd_2SrFe_2O_7$  в условиях керамического синтеза при атмосферном давлении воздуха и исследование его магнитных свойств. В задачи работы входило изучение изменения степени окисления атомов железа на всех этапах синтеза  $Gd_2SrFe_2O_7$ , а также влияние неизовалентного катионного замещения  $Gd \rightarrow Sr$  в матрице  $Gd_2SrFe_2O_7$  на состояние атомов Fe и магнитные свойства.

Изучение механизма образования сложного оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$  по керамической технологии при атмосферном давлении воздуха проводили методом изотермического «отжига-закалки» в интервале температур 1200–1400°C с последующим рентгенофазовым анализом закаленных образцов. В результате установлено, что процесс формирования оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$  многостадийный, и промежуточными продуктами являются:  $SrFeO_3$ ,  $GdFeO_3$  и  $GdSrFeO_4$ . В процессе исследования механизма формирования  $Gd_2SrFe_2O_7$  удалось синтезировать оксид  $GdSrFeO_4$ , сведения о котором практически отсутствуют. Была изучена кинетика образования этого соединения при температуре 1300°C в интервале 1 – 48 ч методом количественного рентгенофазового анализа в сравнении с результатами мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровское исследование показало существование атомов железа в гетеровалентном состоянии ( $Fe^{+3}$  и  $Fe^{+4}$ ) в оксиде  $SrFeO_{3-x}$  и присутствие в оксидах  $GdFeO_3$ ,  $GdSrFeO_4$  и  $Gd_2SrFe_2O_7$  только  $Fe^{+3}$ , причем в магнитноупорядоченном состоянии.

Для сложного слоистого оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$  в Центре Материаловедения университета г. Гронингена была исследована магнитная восприимчивость в интервале температур 4-300 К и показано наличие антиферромагнитных взаимодействий в этом соединении. Аналогичные результаты получены для твердых растворов  $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$  ( $x \leq 0,3$ ), сохраняющих слоистую перовскитоподобную структуру.

Мессбауэровские спектры твердых растворов существенно отличаются от спектра соединения  $Gd_2SrFe_2O_7$ , хотя для всех характерна тонкая магнитноупорядоченная структура. При небольшом содержании Sr атомы железа также в одном состоянии -  $Fe^{+3}$ , но в двух полях различной симметрии. При возрастании концентрации стронция в растворе наблюдается понижение симметрии кислородного окружения атомов железа и присутствует третий тип атомов железа, который можно отнести к атомам  $Fe^{+4}$ .

Магнитные свойства, как и структурные особенности их вызывающие, наилучшим образом определяются при исследовании монокристаллов.

Поэтому одной из задач работы было получение монокристаллов сложного оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$  путем выращивания из раствора в расплаве. В качестве флюса использовалась смесь  $PbO:PbF_2$ . В результате получены монокристаллы размером 1-2 мл и проведен предварительный рентгеноструктурный анализ.

## Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ)

*Охапкина Д.Ю.*

*студентка 3 курса*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[\*dasha\\_o@mail.ru\*](mailto:dasha_o@mail.ru)

Одним из источников сырья для получения высококачественного непрерывного стекловолокна с высокими физико-механическими свойствами являются горные породы основного состава магматического происхождения, которые во многих случаях называют собирательным термином “базальты”. Содержание основных оксидов в исследованных горных породах находится в следующих пределах в масс. %: 43-58% SiO<sub>2</sub>, 1-2% TiO<sub>2</sub>, 11-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-16% FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-12% MgO, 7-13% CaO, 2-4 % Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O. Однако производство базальтового волокна не получило широкого распространения в силу ряда объективных причин, основными из которых является недостаточное исследование зависимости условий получения и физико-механических свойств от химического состава используемого природного базальта. Изучение влияния химического состава на свойства позволит наметить подходы для получения волокон с заданным набором характеристик.

Таким образом, цель настоящей работы - получение непрерывных базальтовых волокон с различным содержанием оксида алюминия, а также изучение их физико-химических и термических свойств.

В работе показано влияние оксида алюминия на фундаментальные (кристаллизация) и прикладные (температурный интервал выработки, прочность, модуль упругости) свойства базальтовых стекол и волокон на их основе.

В ходе работы получены минеральные стекла составов указанных в таблице 1. Из стекол на лабораторной установке получены непрерывные волокна.

Таблица 1. Химический состав полученных волокон и стекол.

Название	Состав, масс. %							
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Состав 4	3,19	2,31	2,3	24,4	44,8	10,48	1,31	10,29
Состав 3 (природный базальт)	3,32	2,4	2,39	21,4	46,6	10,9	1,36	10,7
Состав 2	3,55	2,57	2,56	16	49,84	11,66	1,45	11,44
Состав 1	3,81	2,75	2,74	10	53,44	12,5	1,56	12,27

Исследование термической устойчивости волокон и стекол проводили методами ДСК и РФА.

На основании результатов РФА волокон и стекол отожденных при температурах 700, 800, 900, 1000°C на воздухе в течении 6, 12 и 24 часов сделан вывод о том, что наиболее устойчивыми к кристаллизации являются волокна и стекла составов 3 и 4, в которых на первом этапе кристаллизуется магнетит, выступающий в качестве зародышей для кристаллизации минерала авгита. Отжиг при температурах выше 900°C сопровождается кристаллизацией анортита в качестве основной фазы. В случае волокон с пониженным содержанием оксида алюминия, образование анортита не происходит. В этом случае основным продуктом кристаллизации при всех указанных температурах является авгит.

Кроме того, в работе, показано, что с увеличением содержания оксида алюминия наблюдается улучшение механических свойств волокон.

**Получение магнитных композитов на основе  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$   
методом кристаллизации оксидных стекол**

***Петров Н. А., Трусов Л. А.***

*студент*

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

[nikita\\_fnm@mail.ru](mailto:nikita_fnm@mail.ru)

В последнее время стремительное развитие информационных технологий вызывает необходимость разработки новых устройств хранения информации с высокой плотностью записи. Перспективным материалом для решения этой проблемы является магнитотвердый  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , который уже широко применяется в промышленности для создания постоянных магнитов. Во многом это обусловлено тем, что гексаферрит стронция является химически инертным и термически устойчивым материалом, и в связи с этим не требует нанесения специальных защитных покрытий.

Уступая альтернативным материалам по ряду магнитных характеристик, гексаферрит стронция отличается сравнительно низкой стоимостью и охватывает более 60% рынка магнито жестких материалов, поэтому улучшение свойств гексаферритов, а также модификация методов получения таких материалов являются актуальными задачами материаловедения.

Кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке является методом синтеза, который позволяет проводить легирование (например, алюминием), а также контролировать размер и форму образующихся частиц. Полученная стеклокерамика может быть использована либо как самостоятельный материал, либо служить прекурсором для синтеза магнитных порошков (формирующиеся в процессе синтеза частицы могут быть легко выделены в виде порошка путем растворения немагнитной матрицы).

Образцы в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  достаточно тугоплавки при малом содержании оксида бора. Также снижается способность расплавов к стеклообразованию, поэтому для получения стекол требуются большие скорости охлаждения. Для модификации свойств стекол такой системы могут быть использованы добавки оксида натрия.

В качестве прекурсоров использовались  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Закалкой расплава исходных реагентов между стальными валами получены стекла нескольких серий. Изотермическим отжигом стекол при температурах 600–970 °С синтезированы образцы стеклокерамики. Путем обработки стеклокерамики 3 % раствором HCl при температуре 80 °С в ультразвуковой ванночке были получены порошки гексаферритов.

Растворением в 3% соляной кислоте стеклокерамики, соответствующей номинальному составу стекла  $13\text{SrO}\cdot 11\text{FeO}_{1,5}\cdot 9\text{AlO}_{1,5}\cdot 8\text{BO}_{1,5}$  удалось получить магнитную «жидкость», представляющую собой суспензию суперпарамагнитных наночастиц гексаферрита стронция в воде.

Полученные образцы порошков и стеклокерамики были охарактеризованы методами РФА, дифференциального термического анализа, электронной микроскопии, динамического светорассеяния, атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID-магнитометр).

Изучен фазовый состав образцов в зависимости от температуры и времени отжига. Определена степень замещения Fe на Al в гексаферрите стронция. Исследованы магнитные свойства полученных образцов стеклокерамики и порошков гексаферрита стронция. Показано, что намагниченность насыщения имеет тенденцию увеличиваться с ростом температуры отжига. Для всех образцов наблюдается плавный рост коэрцитивной силы при увеличении температуры термообработки, а ряд образцов достигает высоких значений  $H_C$ .

## Механохимическая активация алюминия

*Пармузина А.В.*

*Аспирантка*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[parmuzina@yandex.ru](mailto:parmuzina@yandex.ru)

Алюминий – это многообещающий материал для получения водорода в компактных портативных устройствах. При окислении 1 грамма металла водой выделяется 1,24 л водорода. Однако алюминий при контакте с воздухом мгновенно покрывается прочной пленкой оксидов, препятствующей дальнейшему окислению металла.

Нами разработан способ активации алюминия, позволяющий реализовать реакцию взаимодействия металла с водой в диапазоне температур 5-100 °С, основанный на смачивании материала низкотемпературными сплавами на основе галлия (галламы) и последующем механическом воздействии на данные компоненты [1].

Активация алюминия осуществляется в две стадии: 1) умеренное механическое воздействие на гранулы алюминия, предварительно обработанные галламой (истирание компонентов в ступке), 2) измельчение полученного порошка в шаровой планетарной мельнице, при котором осуществляется механохимическая активация материала.

Умеренное механическое воздействие на алюминий приводит к образованию крупнокристаллического порошка, состоящего из иглообразных монокристаллических частиц, покрытых тонким слоем галламы. Удельная поверхность такого порошка, по оценочным данным, составляет 0,06 м<sup>2</sup>/г. Максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии с водой составляет 14-20 мл/(г·мин).

Обработка полученного материала в шаровой планетарной мельнице приводит к небольшому увеличению удельной поверхности вещества (>0,1 м<sup>2</sup>/г), но к существенному увеличению реакционной способности алюминия по отношению к воде. Максимальная скорость генерирования водорода при этом может достигать значения 2000-2500 мл/(г·мин), т.е. на два порядка больше, чем при размоле вручную.

В работе изучена кинетика реакции окисления механохимически активированного алюминия водой в зависимости от состава и количества галламы, а также температуры реакции.

Картриджи, содержащие порошок алюминия, активированный механохимическим способом, и обычную воду, предложено использовать в качестве генератора водорода для питания водородно-воздушных топливных элементов в портативных источниках тока [2, 3]<sup>1</sup>.

### Литература

1. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. (2008) Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // International Journal of Hydrogen Energy, v.33, i.12, p.3073-3076.
2. Патент РФ № 72360 (2008) Школьников Е.И., Булычев Б.М., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Григоренко А.В., Янушко С.А., Тарасова С.А. Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах.
3. Шейндлин А.Е., Школьников Е.И., Пармузина А.В., Тарасова С.А., Янушко С.А., Григоренко А.В. (2008) Микрогенераторы водорода на основе окисления алюминия водой для портативных источников тока // Известия РАН, Энергетика, № 3, стр.28-35.

<sup>1</sup> Работа проводилась в лаборатории «Алюмоводородной энергетики» ОИВТ РАН.

# Синтез SnO<sub>2</sub>, допированного Sb, в форме нитевидных кристаллов и нанокристаллических порошков для полупроводниковых газовых сенсоров.

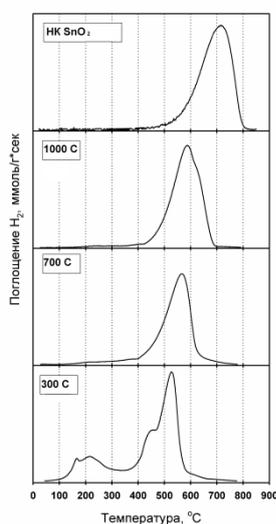
Петухов И.А.

Студент

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

[cryo01@yandex.ru](mailto:cryo01@yandex.ru)

Проблема охраны окружающей среды в последнее время становится все более и более актуальной. Одним из самых важных является вопрос о контроле уровня опасных химических веществ в воздухе. Эту задачу призваны решать газовые сенсоры – приборы, действие которых основано на зависимости оптических или электрофизических свойств чувствительного материала от состава газовой фазы. Наиболее распространенными в настоящее время являются сенсоры на основе толстых пленок нанокристаллических порошков полупроводниковых оксидов (SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.). Одной из проблем при функционировании таких сенсоров при высоких температурах является агрегация частиц, что влечет за собой изменение электрофизических свойств. В последнее время в качестве чувствительного материала предложены одномерные кристаллы (нити, ленты, трубки) полупроводниковых оксидов. Нитевидные кристаллы обычно получают методом испарения при высоких температурах (> 1000 °С), поэтому они обладают стабильностью электрофизических свойств при рабочих температурах сенсоров (100-500 °С). Однако из-за высокого структурного совершенства такие кристаллы обладают высоким сопротивлением, что затрудняет исследование их свойств. Для понижения электрического сопротивления нитевидные кристаллы допируют донорными примесями, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Целями работы являлись синтез SnO<sub>2</sub>, допированного Sb, в форме нитевидных кристаллов и нанокристаллических порошков, исследование и сравнение их фазового состава, структуры и сенсорных свойств по отношению к NO<sub>2</sub>.



В настоящей работе были синтезированы НК SnO<sub>2</sub>(Sb) методом роста из пара (прекурсоры SnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в горизонтальном проточном реакторе при T=1030 °С в потоке аргона. Установлено, что рост кристаллов происходил по механизму ПЖК.

Синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub>(Sb) проводили путем соосаждения гидратированных оксидов SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O из солянокислых растворов SnCl<sub>4</sub> и SbCl<sub>3</sub> водным раствором аммиака, осадок промывали с целью удаления хлорид-ионов, затем сушили и прокаливали при температурах 300, 700, 1000°С.

Методом РФА показано, что полученные кристаллы содержат одну фазу- SnO<sub>2</sub>, касситерит. Рост НК SnO<sub>2</sub> происходит преимущественно в кристаллографическом направлении <101>. При введении Sb в НК наблюдается изменение параметров и объема элементарной ячейки. Для нанокристаллического SnO<sub>2</sub> с таким же содержанием сурьмы параметры и объем элементарной ячейки остаются постоянными. Методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ) показано, что максимум поглощения водорода при восстановлении НК находится при больших температурах, чем у порошков SnO<sub>2</sub>, что также свидетельствует о высоком структурном совершенстве(Рис. 1). Методом измерения электропроводности in situ определена температурная зависимость сенсорного сигнала образцов нанокристаллического SnO<sub>2</sub>(Sb) и НК SnO<sub>2</sub>(Sb) по отношению к 1 ppm NO<sub>2</sub>. Для НК наблюдается более высокая стабильность электрофизических характеристик во времени, по сравнению с порошками.

## Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и O-донорными бидентатными лигандами: синтез, структура и фотолюминесцентные свойства.

Плешков Д. Н.

Студент 4го курса

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

[dimas666-hell@mail.ru](mailto:dimas666-hell@mail.ru)

Комплексы РЗЭ(III) с органическими лигандами обладают уникальными люминесцентными свойствами: высокий квантовый выход люминесценции (теоретически он может достигать 100%), малая полуширина полосы испускания (~10–20нм), возможность получения цветов всего видимого диапазона. Благодаря этому они являются перспективными материалами эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных (ЭЛ) устройств.

Разнолигандное комплексообразование открывает возможности изменения термической, химической устойчивости, электрон-транспортных, фотофизических характеристик координационных соединений, способствует улучшению качества образуемых ими пленочных покрытий, то есть является эффективным приемом модифицирования свойств соединений РЗЭ, в том числе и потенциальных электролюминесцентных материалов.

В работе синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами новые разнолигандные комплексы (РЛК) на основе гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) с бидентатными O-донорными лигандами: 1,4-диацетилбензолом (acbz), 1,4-диацетоксибензолом (acetbz), 1,4-диметилтерефталатом (dmtph), 2,2'-дипиридил-N,N'-диоксидом (dipyox), Ln(hfa)<sub>3</sub>(Q) (Ln = Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Lu<sup>III</sup>; Hhfa – гексафторацетилацетон). Изучение методом масс-спектрометрии лазерной десорбции/ионизации показало, что в масс-спектрах всех РЛК присутствуют ионы, содержащие лантанид, анионный и нейтральный лиганды, или их фрагменты, общей формулы [Ln<sub>x</sub>(hfa)<sub>y</sub>(Q)<sub>z</sub>]<sup>+</sup>. Рентгеноструктурный анализ показал, что [Eu(hfa)<sub>3</sub>(acbz)], [Gd(hfa)<sub>3</sub>(acbz)] и [Tb(hfa)<sub>3</sub>(acbz)] изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии, а [Eu(hfa)<sub>3</sub>(dmtph)] – в моноклинной. За счет проявления мостиковой функции нейтрального лиганда, кристаллические структуры [Eu(hfa)<sub>3</sub>(acbz)] и [Eu(hfa)<sub>3</sub>(dmtph)] имеют полимерное строение. По результатам термического анализа в атмосфере азота Ln(hfa)<sub>3</sub>(Q) устойчивы до температур ~170–210°C. Проведена оценка энергий триплетных уровней дополнительных лигандов по спектрам фосфоресценции комплексов Lu<sup>III</sup> состава Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Q)·nH<sub>2</sub>O. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования проведено сравнение фотофизических характеристик (квантовый выход, времена жизни возбужденных уровней при 77 и 298 К) исходных Ln(hfa)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ln(hfa)<sub>3</sub>(Q) (Ln = Eu<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>). Показана возможность получения тонких пленок комплексов европия методом CVD, проведено сравнение времен жизни тонких пленок, сублиматов и порошков новых РЛК европия.

## Активация взаимодействия в системе Al – SiO<sub>2</sub> – C с использованием неметаллических добавок

Подболотов К. Б.<sup>1</sup>, Згурская А. А.<sup>2</sup>

аспирант

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Физико-технический институт академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

[kirbor@yandex.ru](mailto:kirbor@yandex.ru)

Исследование проводилось с целью повысить экзотермический эффект и активировать взаимодействие компонентов смеси алюминиевой пудры (Al), кристаллический кремнезем (SiO<sub>2</sub>) и сажа (C) с помощью различных реакционноспособных неметаллических добавок.

Как показал опыт проведения синтеза, получение керамических покрытий на основе данной системы затрудняется относительно низкой экзотермичностью процесса горения и окислением алюминия ранее начала его реакции с кремнеземом. Кроме того, в процессе нагревания идет окисление сажи кислородом и тепло реакции дополнительно выносится из зоны реакции с оксидами углерода. Все эти факторы препятствуют образованию расплава в зоне реакции, что не дает возможность получить качественное, спеченное с основой покрытие.

Для исследования были выбраны активные добавки из различных групп неорганических соединений, в качестве которых, использовались карбонаты, оксиды, фтор- и борсодержащие соединения. Результаты проведения термического анализа смесей с некоторыми неметаллическими добавками показали, что при объемном нагревании смеси наиболее сильное активирующее влияние оказывают добавки фтористых соединений. Остальные добавки оказывают значительно меньшее влияние, поскольку температура инициирования превышает температуру окисления алюминия кислородом воздуха, что не позволяет инициировать реакцию СВС в данном случае.

Также было проведено измерение скорости распространения фронта волны горения, для соединений вышеприведенных групп неметаллических добавок.

Измерения показали, что наибольшая скорость горения, а следовательно и активирующее действие также соответствуют добавкам фторсодержащих соединений. При этом наибольшую активность проявляют фторид алюминия и крмнефтористый натрий, это подтверждается и результатами термического анализа.

Установлено снижение активности добавок в ряду фторидов AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, NaF, что объясняется увеличением термической устойчивости, а также уменьшением способности к комплексообразованию данных соединений.

Степень влияния оксидных добавок видимо зависит не только от экзотермичности реакции добавок с алюминием, но и от протекающих дальнейших процессов. Так например, диоксид титана, восстанавливаясь алюминием, может связываться с углеродом в карбид титана, в большей степени повышает скорость реакции, чем термит (Al + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в котором выделяющееся при реакции железо не связывается в соединения. Большее увеличение скорости взаимодействия по сравнению с оксидом железа, достигаемое при введении диоксида марганца, объясняется тем фактом, что последний является довольно сильным окислителем.

Карбонатные добавки в виде доломита и магнезита оказывают примерно эквивалентное активирующее воздействие на процесс экзотермического синтеза, это говорит о том, что в реакциях с участием данных соединений в смеси алюминия, кремнезема и углерода выделяется примерно равное количество энергии.

Таким образом, регулирование скорости горения и интенсивности взаимодействия, а также в некоторой степени свойств материалов при СВС в системе Al – SiO<sub>2</sub> – C возможно при использовании различных добавок. Получаемые материалы на основе фаз карбида кремния, муллита и корунда могут найти широкое применение в промышленности, в частности в качестве защитных покрытий.

## Составляющие свободной поверхностной энергии как критерии совместимости композиционных материалов

*Пожидова А.Е., Быстров А.С.*

*Студент, студент*

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,  
факультет инженерных систем и сооружений*

*Воронеж, Россия*

[Pogidaeva\\_90@mail.ru](mailto:Pogidaeva_90@mail.ru)

По мнению различных авторов связующее в композите обеспечивает одновременность работы под нагрузкой всех частиц наполнителя, склеивая их в единый конгломерат. Поэтому в усилении полимеров играют большую роль процессы адгезии на границе раздела фаз полимер – наполнитель. Однако характер взаимодействия полимера с наполнителем в композитах очень сложен и до конца не выяснен.

При определении критериальных условий термодинамической совместимости компонентов композиционных материалов исходили из основного положения термодинамики – условия возможности самопроизвольного протекания процесса, выражаемого отрицательной величиной изменения свободной энергии Гиббса или изобарно-изотермического потенциала.

Когда два тела  $i$  и  $j$  соприкасаются, их свободная энергия изменяется и переводится в область единиц свободной энергии адгезии (СЭА)  $\Delta G_{ij}^a$  – отрицательной величины работы адгезии для фаз  $i$  и  $j$ :

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -W_{ij}^a, \quad (1)$$

где  $W_{ij}^a$  – работа адгезии,  $\sigma_i$  – свободная поверхностная энергия – СПЭ тела  $i$ ,  $\sigma_j$  – свободная поверхностная энергия – СПЭ тела  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  – межфазная поверхностная энергия (межфазное натяжение) тел  $i$  и  $j$  (дополнительная, свободная энергия на поверхности раздела двух конденсированных фаз).

После преобразований получаем выражение для свободной энергии адгезии:

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) \quad (2)$$

Для определения кислотно-основных параметров и неполярного фактора материалов измеряли смачиваемость поверхностей тестовыми жидкостями со справочными термодинамическими величинами СПЭ (неполярной пробной (дийодметан) и двумя полярными (вода и формамид)). Измеряя их краевые углы смачивания на исследуемой поверхности твердого тела  $S$ , и подставляя их значения в систему уравнений можно получить значения кислотно-основного ( $\sigma_s^+$  и  $\sigma_s^-$ ) и неполярного ( $\sigma_s^{LW}$ ) факторов СПЭ данного тела. Для выбранных жидкостей, все  $\sigma$ ,  $\sigma^{LW}$ ,  $\sigma^{AB}$ ,  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  значения известны.

Изучена совместимость в системе древесный наполнитель – термопластичное связующее на основе вторичных полиэтилена (ВПЭ) и полиэтилентерефталата (ВПЭТ). Для повышения совместимости неполярного термопласта с полярным древесным наполнителем, последний подвергали модификации сополимерным полиэлектролитом на основе 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) и малеинового ангидрида. Модификацию осуществляли методом обработки водным раствором олигомерного модификатора в режиме изотермической диффузионной пропитки.

Показано, что выравнивание полярностей связующих и наполнителя ведет к усилению молекулярного взаимодействия между контактирующими фазами связующего и наполнителя и соответственно увеличению адгезии, что выражается снижением СЭА и соответственно ростом работы адгезии.

## Механизм нанокристаллизации аморфных сплавов при импульсной фотонной обработке<sup>1</sup>

*Показаньева С.А., Омороков Д.Б.<sup>2</sup>*

*инженер, аспирант*

*Воронежский государственный технический университет, физико-технический факультет, Воронеж, Россия*

*karl12@yandex.ru*

Целью работы является изучение механизмов формирования кристаллической фазы в аморфном сплаве. В работе исследовались аморфные сплавы (АС) на основе алюминия и железа  $Al_{87}Ni_{10}Nd_3(a)$ ,  $Al_{87}Ni_{10}La_7(b)$ ,  $Al_{83}Ni_{10}Si_1La_6(c)$ , полученные спиннингованием из исходных чистых металлов. Импульсную фотонную обработку (ИФО) излучением ксеноновых ламп проводили в вакууме в диапазоне длин волн 0,2-1,2 нм при энергии поступающего на образец излучения  $E_{и}$  от 1 до 20 Дж/см<sup>2</sup>.

Для сплава (а) установлено, что в исходных образцах области когерентного рассеяния имеют размер 1,0 – 1,5 нм. При  $E_{и} = 5$  Дж/см<sup>2</sup> средний размер нанокристаллов Al в аморфной матрице составляет около 2,5 нм, для  $E_{и} = 10$  Дж/см<sup>2</sup> – около 5 нм при наличии нанокристаллов размером до 20 нм. При  $E_{и} > 15$  Дж/см<sup>2</sup> происходит полная кристаллизация сплава, при  $E_{и} = 20$  Дж/см<sup>2</sup> размер нанокристаллов составляет 20÷100 нм. Для сплавов (b) и (c) установлено, что ИФО при  $E_{и} = 5-10$  Дж приводит к образованию нанокристаллитов Al в аморфной матрице. При  $E_{и} = 5$  Дж/см<sup>2</sup> картина микродифракции сохраняется. При  $E_{и} = 10$  Дж/см<sup>2</sup> более четко проявляются дифракционные линии, размер основной фазы (Al) увеличивается до 5 нм. При  $E_{и} = 15$  Дж/см<sup>2</sup> происходит полная кристаллизация сплава. Размер нанокристаллов в этом случае составляет 20÷100 нм. АС на основе железа  $Fe_{82,1}P_{16,8}Nb_{1,1}$  (а) и  $Fe_{80,5}P_{18,4}Nb_{1,1}$  (b) были изготовлены методом быстрой закалки из жидкого состояния. При ИФО АС (а) с  $E_{и} = 5$  и 10 Дж·см<sup>-2</sup> при сохранении аморфной матрицы в небольшом количестве выделяются наноразмерные фазы  $\alpha Fe$ ,  $Fe_3P$ ,  $Fe_5Nb_3$  и  $FeNb$ ; при  $E_{и} = 15$  Дж·см<sup>-2</sup> наблюдается частичная кристаллизация с образованием наночастиц равновесных фаз  $\alpha Fe$  и  $Fe_3P$  и в небольшом количестве метастабильных фаз  $FeNbP$ ,  $FeNb$ ,  $Fe_5Nb_3$ . При исследовании АС (b) выявлены общие закономерности, но порог заметной кристаллизации сдвинут (до 20 Дж·см<sup>-2</sup>) и выявлено образование метастабильной фазы  $Fe_2P$ . Под действием ИФО происходит быстрый нагрев пленки до высоких температур, который не удается описать термодинамическими методами. Согласно классическому подходу, при используемых энергиях облучения температура пленки не может превышать 200-300 °С. Дальнейшему повышению температуры препятствует интенсивная отдача тепловой энергии в окружающее пространство.

В работе предлагается модель, согласно которой при ИФО работают механизмы накопления энергии, в результате чего пленка интенсивно поглощает энергию световых волн в местах расположения зародышей нанокристаллов. Такими механизмами могут быть возникновение плазменных колебаний в нанокристаллах и отражение фононов от их границ. Накопление энергии в локальном объеме приводит к росту нанокристаллов при достаточно низкой энергии поступающего на образец излучения.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Президента РФ “Поддержка ведущих научных школ” ( № НИШ 3898.2008.3) и гранта РФФИ ( № 09-03-97558-р центр а)

<sup>2</sup> Авторы выражают благодарность академику РАН, д.ф.-м.н. Иевлеву В.М. и д.ф.-м.н. Шведову Е.В. за консультации и помощь в подготовке тезисов.

## **Стабилизация гуминовыми кислотами биосовместимых магнитных наночастиц с различной микроморфологией**

**Поляков А.Ю.**

*Студент (бакалавр)*

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

[olimpiada5555@mail.ru](mailto:olimpiada5555@mail.ru)

На сегодняшний день магнитные наночастицы активно используются в различных областях науки и техники: в системах хранения информации, различных магнитных датчиках, магнитореологических жидкостях. Однако к наиболее ожидаемой области их использования можно отнести биомедицинское применение, например, для лечения злокачественных новообразований методом локальной гипертермии, адресной доставки лекарств, разделения в магнитном поле различных биологических объектов, в магнитно-резонансной томографии в качестве контрастирующих агентов.

Задачи синтеза биосовместимых наночастиц и анализа комплекса их основных характеристик, таких как размер, микроморфология, магнитные свойства, цитотоксичность, являются актуальными по сей день, поскольку это может привести к созданию новых ценных препаратов для медицинского использования. Поэтому целью настоящей работы стал синтез магнитных наночастиц различной морфологии и попытки их стабилизации с применением гуминовых кислот. ГК относятся к выделяемой фракции гуминовых веществ и обладают целым рядом достоинств (нетоксичностью, отсутствием канцерогенных свойств, наличием разветвленной молекулярной структуры с большим количеством функциональных групп), среди которых стоит особо выделить возможность контроля размера молекул по их молекулярной массе.

В работе методом осаждения гидратированных оксидов были синтезированы магнитные наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\delta$ -FeOOH различной морфологии (наночастицы анизотропной формы -  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером ~100x10 нм и сфероидные наночастицы  $\delta$ -FeOOH со средним радиусом ~60 нм). В качестве жидкофазного компонента суспензий на основе магнитных наночастиц был выбран раствор гуминовых кислот (ГК) с концентрацией 100 мг/л.

При взаимодействии ГК с наночастицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\delta$ -FeOOH средний размер частиц суспензии изменяется незначительно, и в коллоидном растворе не присутствует дополнительная фракция введенных наночастиц. Однако анализ концентрации железа офенантролиновым методом после 7 дней хранения суспензии при комнатной температуре показал увеличение наличия железа в коллоидном растворе по сравнению с контролем, что свидетельствует о захвате магнитных наночастиц разветвленной структурой ГК.

Анализ цитотоксичности образцов проводился с применением модельных клеточных культур фибробластов (МТТ-тест), который показал отсутствие сильного токсического действия на клетки со стороны наночастиц.

## Морозостойкие уплотнительные материалы на основе пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена

*Портнягина В.В.*

*Младший научный сотрудник*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия*

[vick\\_i@mail.ru](mailto:vick_i@mail.ru)

Работоспособность машин и механизмов в большинстве случаев зависит от качества герметизирующих уплотнений, поэтому для работы в экстремальных климатических условиях Республики Саха к эластомерным уплотнительным материалам и изделиям из них предъявляются повышенные требования по морозостойкости (вплоть до  $-60^{\circ}\text{C}$ ) в сочетании с высоким уровнем масло- и износостойкости. Только по причине разгерметизации уплотнений в зимнее время наблюдается до 30% всех отказов техники, что приводит к значительным экономическим потерям. В связи с этим в Институте проблем нефти и газа СО РАН ведутся работы, связанные с внедрением новых морозостойких каучуков, разработкой на их основе новых композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств.

Пропиленоксидный каучук (СКПО) – эластомер уникальной морозостойкости ( $T_c = -74^{\circ}\text{C}$ ), озоно- и термостойкости. Предварительная натурная экспозиция в нефти при температурах окружающей среды г. Якутска показала, что резины на его основе сохраняют высокий уровень низкотемпературных свойств в условиях, приближенном к реальным условиям эксплуатации. Поскольку подобный эластомер предполагается использовать для производства уплотнительных деталей, эксплуатирующихся в среде углеводородных сред в динамическом режиме, то необходимо повысить его износостойкость и способность к эластическому восстановлению после снятия нагрузки (ОДС). Для этого в матрицу СКПО вводили политетрафторэтилен Ф-4 и ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), полученный в Институте химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук методом газофазной полимеризации продуктов пиролиза ПТФЭ.

УПТФЭ обладает, помимо уникальных характеристик, свойственных фторопласту Ф-4 (ГОСТ 008-2001), повышенной адгезией и частичной растворимостью полимера. Средний размер частиц УПТФЭ составляет 0,6 мкм, среднее значение удельной геометрической поверхности –  $5,5 \text{ м}^2/\text{см}^3$ . Температура плавления –  $232-320^{\circ}\text{C}$ .

Резиновые смеси готовили в пластикордере «Brabender PL-2200», основные технические характеристики получали согласно ГОСТ 9.029-74, 23509-79, ГОСТ 270-84. Структуру материалов исследовали на ЭСМ JSM – 6480LV «JEOL» с рентгеноспектральной приставкой.

При введении политетрафторэтилена (Ф-4 и УПТФЭ) в матрицу пропиленоксидного каучука происходит улучшение преимущественно поверхностных свойств (износо-, маслостойкость) исследованных материалов. Политетрафторэтилен как Ф-4, так и ультрадисперсный, являясь термодинамически несовместимым с СКПО полимером, вследствие низкого значения поверхностного натяжения и поверхностной энергии, перераспределяется между объемом и поверхностью образца, причем значительная его часть концентрируется на поверхности. Низкий коэффициент трения фторопласта обеспечивает значительное повышение износостойкости композитов.

При этом введение УПТФЭ наиболее предпочтительно, т.к. для достижения положительного эффекта в резиновую смесь достаточно ввести значительно меньшее количество фторопласта.

Разработанные материалы на основе пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена рекомендуются для изготовления различных уплотнительных элементов, работающих в динамическом режиме как при высоких (до  $150^{\circ}\text{C}$ ), так и при пониженных (до  $-60^{\circ}\text{C}$ ) температурах.

## **Исследование композитов полианилин/полиимид для первапорационных процессов**

**Пулялина А.Ю.**

*Студентка 5 курса Химического факультета СПбГУ*

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

[pylyalina\\_sasha@inbox.ru](mailto:pylyalina_sasha@inbox.ru)

Расширение областей использования мембран в 21 веке (для решения экологических задач, при разделении агрессивных сред в электронной промышленности, а также при создании новых источников энергии с помощью топливных ячеек) инициирует поиск новых мембранных материалов. Полианилин (ПАНИ) - электропроводящий полимер, характеризующийся высокой селективностью разделения малых молекул жидкостей и газов, представляет значительный практический интерес, однако низкие механические свойства и высокая температура плавления ограничивают возможность его применения. В настоящей работе для преодоления этого препятствия ПАНИ был внедрен в матрицу ароматического полиимида поли{[4,4'бис(4''N-феноксидифенилсульфон)имид-1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксид)бензол]} (ПИ). Цель работы состояла в исследовании физических свойств композитов, содержащих ПАНИ и его сополимер, а также транспортных свойств при разделении азеотропных органических и водно-спиртовых смесей методом первапорации.

Для исследования структурных особенностей композитов, содержащих до 6 мас.% ПАНИ, был проведен термогравиметрический анализ, флотационным методом определена плотность мембран и измерены контактные углы. Было установлено, что добавки ПАНИ в ПИ матрицу способствует уменьшению плотности, то есть увеличению свободного объема мембран. Кроме того, контактные углы воды и метанола (исследуемых жидкостей) увеличивались при введении ПАНИ, что отражает увеличение гидрофобности композитов по сравнению с гомогенной ПИ мембраной.

Исследование сорбционных свойств композитов по отношению к компонентам смесей, которые предстояло разделять (метанол, толуол, вода, изопропанол) осуществлялось методом погружения в индивидуальные жидкости. Были определены степень равновесной сорбции и параметры взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса. Коэффициенты диффузии, рассчитанные из кинетических кривых десорбции для исследуемых жидкостей, различались примерно на порядок при переходе от чистой ПИ пленки к композитам ПИ-ПАНИ.

Первапорационный эксперимент проводился при 50 °С на лабораторной установке с эффективной площадью мембраны 14.8 см<sup>2</sup>. Толщина исследуемых мембран варьировалась от 20 до 40 μm. При разделении метанол-содержащих органических смесей все мембраны были селективны по отношению к метанолу. При разделении водно-органических смесей мембраны пропускали преимущественно воду, то есть были селективны по отношению к воде.

## Синтез и свойства композиционных материалов на основе пористого $Al_2O_3$ .

*Лукацкая М. Р.*

*Студентка 4-го курса*

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

*Факультет Наук о материалах, Москва, Россия*

[\*maria.lukatskaya@gmail.com\*](mailto:maria.lukatskaya@gmail.com)

В настоящее время одномерные наноструктуры, такие как нанотрубки, нанонити а так же цепочечные структуры из наночастиц привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Одним из многообещающих подходов для получения нитевидных наночастиц является синтез наноструктур в матрицах, обладающих упорядоченной системой одномерных пор одинакового размера. В качестве такой матрицы в данной работе был выбран пористый оксид алюминия. Методика получения данной матрицы хорошо разработана, кроме того, за счет варьирования условий синтеза, существует возможность получения пористых пленок с различным диаметром и протяженностью каналов.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения нанонитей металлов в пористом  $Al_2O_3$  является электроосаждение, которое позволяет добиться наиболее полного заполнения пор внедряемым веществом. Однако данный подход имеет свои ограничения, в частности, для случая синтеза толстых слоев: 1) применим в основном для получения нанонитей простых веществ с металлическим типом проводимости, реже используется для синтеза полупроводников; 2) синтез фаз сложного состава (например, оксидов, селенидов, сульфидов, ферритов и т.д.) либо невозможен, либо сопряжен со значительными экспериментальными трудностями.

Целью настоящей работы является разработка простого и универсального способа получения ансамблей наночастиц, а также путем внедрения коллоидных частиц в каналы пористого  $Al_2O_3$  и последующей температурной обработкой, нанонитей различного химического состава. Данный подход по сравнению с электроосаждением позволяет значительно расширить круг получаемых материалов. Апробация методики проводилась с использованием коллоидного раствора  $SrFe_{12}O_{19}$ . Кроме того в качестве внедряемой фазы могут быть использованы частицы Au, Ag, ZnO, CdTe и др., являющиеся перспективными для оптических применений.

Морфологию пористых пленок, а также равномерность внедрения коллоидных частиц в мембраны изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По данным СЭМ в полученных образцах достигается высокая степень заполнения пор внедряемым веществом, а так же отсутствие частиц на поверхности образца. Измерения магнитных характеристик нанокompозитов показали высокие значения коэрцитивной силы и анизотропию свойств во внешнем магнитном поле для полученных образцов. Так, при направлении поля параллельно порам значение коэрцитивной силы составляет 6000 Э а при перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно пор - 5100 Э.

В заключении можно отметить, что разрабатываемый метод может быть успешно применен для синтез широкого круга материалов различного функционального назначения, в частности для синтеза магнитных и оптических материалов сложного состава.

## Сорбционное поведение U(VI) на оксидах Fe и Si.

*Романчук А.Ю.*

*студентка*

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

*Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

[annr11@mail.ru](mailto:annr11@mail.ru)

Испытания ядерного оружия, штатная и внештатная (аварийные ситуации) деятельность предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), сбросы жидких и твердых радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду, испытания ядерного оружия привели к повсеместному загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми элементами. Одной из главных задач современной атомной энергетики является развитие и совершенствование способов обращения с облученным ядерным топливом (ОЯТ) и другими РАО, а также вывода из эксплуатации ядерных объектов. В настоящее время в большинстве стран принята концепция захоронения РАО в подземной геологической среде, основанная на использовании системы инженерных барьеров для извлечения радионуклидов. Поэтому обязательным условием оценки безопасности хранилищ является исследование поведения радионуклидов в условиях геологической среды: изучение сорбционного взаимодействия радионуклидов с минеральными компонентами почв и инженерных барьеров, окислительно-восстановительных взаимодействий, и на основании полученных данных оценка миграционной способности радионуклидов в данной геологической среде.

Одними из основных компонентов, присутствующих как в ближней зоне хранилищ, так и в окружающей среде являются оксиды железа и кремния. По этой причине изучение поведения и механизмов взаимодействия радионуклидов с этими минеральными фазами является актуальной задачей при оценке безопасности хранилищ РАО и определения интенсивности и направления миграции радионуклидов в окружающей среде.

Актиниды в высших степенях окисления проявляют высокую подвижность в окружающей среде ввиду слабого взаимодействия с компонентами почв, что определяет необходимость изучения поведения изотопов U(VI).

Целью данной работы являлось изучение сорбции U(VI) на поверхности коллоидных частицах гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и аморфного диоксида кремния.

Для этого использовали синтетически полученные препараты гематита образцы коммерческого диоксида кремния. Все образцы были охарактеризованы с применением рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, БЭТ-анализа.

Для определения концентрации радионуклидов в растворе использовали методы  $\alpha$ -спектрометрии и ЖС-спектрометрии.

Было установлено, что кинетика сорбции U(VI) на поверхности как гематита, так и диоксида кремния достаточно быстрая. Так равновесие достигается уже в течение нескольких часов.

С помощью компьютерной программы FITEQL было проведено моделирование сорбционных процессов, в результате чего были посчитаны константы равновесия сорбционных реакций.

Были также проведены эксперименты по влиянию среды на процессы происходящие при сорбции U(VI). В данной работе было проведено исследование влияния ионной силы, присутствия катионов (Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) и анионов (F<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Исследование этого влияния важно для определения факторов, влияющих на поведение радионуклидов в окружающей среде.

## **Выбор оптимальных условий получения пленок пористого оксида алюминия и магнитных материалов на их основе**

***Росляков И.В., Напольский К.С.***

*студент*

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

*Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

[\*ilya.roslyakov@gmail.com\*](mailto:ilya.roslyakov@gmail.com)

Пленки оксида алюминия, обладающие уникальной пористой структурой с гексагональным упорядочением вертикальных цилиндрических каналов, широко используются в качестве темплатирующего материала для синтеза магнитных металлических частиц с высоким параметром геометрической анизотропии. Подобные системы могут служить прототипом для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Следует отметить, что воспроизводимость магнитных свойств композитов  $M/Al_2O_3$  зависит как от структуры оксидной пленки, так и от морфологии образующихся частиц.

Целью настоящей работы являлся анализ упорядоченности пористой структуры при различных напряжениях анодирования и определение оптимальных условий осаждения металлической фазы (никеля) в пористую матрицу  $Al_2O_3$ .

Пленки оксида алюминия были получены методом двухстадийного анодного окисления в 0,3М щавелевой кислоте при различных значениях напряжения. Упорядоченность пористой структуры исследовали с помощью методов растровой электронной микроскопии и малоугловой дифракции рентгеновского излучения. На основании дифракционных данных была выявлена линейная зависимость расстояния между порами от напряжения анодирования. Полученные дифракционные данные позволили оценить упорядоченность пористой структуры на большой площади ( $\sim 1 \text{ мм}^2$ ). При напряжениях, близких к 40В, на рентгенограммах наблюдаются шесть рефлексов, соответствующие гексагональной упаковке, что свидетельствует о высоком ориентационном порядке в пористой пленке. Однако при высоких напряжениях ориентационный порядок на большой площади отсутствует.

На втором этапе работы методом циклической вольтамперометрии было установлено, что кристаллизация никеля с достаточной скоростью происходит при потенциалах отрицательнее  $-0,75\text{В}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Детальный анализ кривых зависимости тока от времени при различных потенциалах осаждения свидетельствует, что при увеличении перенапряжения при осаждении плотность тока увеличивается. Однако выход металла на поверхность происходит после пропускания меньшего заряда, что говорит о неравномерном заполнении пор матрицы и формировании менее плотного осадка. Наиболее полное заполнение пленки наблюдается при потенциале осаждения  $-0,8\text{В}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Объяснением наблюдаемых зависимостей может служить тот факт, что высоких перенапряжениях параллельно с кристаллизацией металла образуется молекулярный водород, который блокирует поры и препятствует росту нитевидных частиц. Эти данные соотносятся с полученными значениями выхода металла по току. Максимальное значение выхода ( $\sim 80\%$ ) соответствует потенциалам осаждения от  $-0,8\text{В}$  до  $-1,1\text{В}$ .

## Синтез и исследование твердых растворов состава $Ni_xCu_{1-x}O$

*Рулев М.И.*

*студент*

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

[maxrulev@gmail.com](mailto:maxrulev@gmail.com)

Реакции осаждения из пересыщенных твердых растворов представляют значительный интерес как методы получения композитов "матрица/дисперсное (вплоть до наноразмеров) включение". В зависимости от механизма и глубины протекания реакции, ведущей к образованию фазы включения, подобные превращения могут вызывать образование специфических микро- и наноструктур, во многих случаях определяющих высокие функциональные характеристики композиционного материала. Для веществ, не имеющих, согласно фазовой диаграмме, возможности перехода без изменения состава в состояние пересыщенного твердого раствора, в котором возможны гомогенные (т.е. сопровождающиеся небольшими атомными перестройками в большом объеме материала) превращения или процессы с гомогенным зародышеобразованием, переход в указанное состояние может быть в ряде случаев осуществлен за счет диффузионного пересыщения относительно более подвижным компонентом (т.н. механизм внутренней твердофазной реакции). Наиболее легко реализуемы (и потому - наиболее изучены) при этом реакции внутреннего окисления (или восстановления), в которых один из реагентов (или продуктов реакции) находится в газовой фазе, несколько менее изучены процессы диффузии подвижного компонента из твердофазного реагента с последующим взаимодействием его с веществом матрицы. В то же время, по химическим и микроморфологическим причинам иногда может оказаться целесообразным использование химически инертной матрицы, диффузионно насыщаемой одновременно несколькими компонентами из различных фаз – источников. Ранее, проведенные методом решеточной динамики расчеты показали [1], что для твердых растворов  $Ni_xCu_{1-x}O_y$  при  $y < 1$  преобладает анионная проводимость, а при  $y > 1$  - катионная.

В данной работе для последующего экспериментального анализа диффузионных процессов в твердых растворах  $NiO - CuO(Cu_2O)$ , эти материалы были синтезированы традиционным керамическим методом. Элементный состав полученных образцов был проверен методом РСМА, а фазовый - РФА. Проведены их отжиги в окислительных и восстановительных условиях с последующим РФА и РСМА. При этом в результате окислительной обработки наблюдалось формирование  $CuO$ , а в восстановительных условиях -  $Cu_2O$ , смеси  $Cu_2O$  и  $Cu$  (с одновременным увеличением значения  $x$  в  $Ni_xCu_{1-x}O_y$  от 0,75-0,95 до 0,95-0,97) или металлического сплава  $Ni-Cu$  (с существенно меньшим обогащением медью исходного оксидного твердого раствора) в зависимости от регулируемой изменением  $pO_2$  степени пересыщения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 08-03-00889-а.

### Литература

1. Кнотько А.В., Кирдянкин Д.И. (2008) Применение расчета энергетики точечных дефектов для анализа возможности внутренних твердофазных реакций в некоторых сложноксидных материалах // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии", Кисловодск, 14-19.09.2008, стр. 246-248.

## Исследование процессов рекристаллизации в двухфазных сплавах системы Al-Mg-Si

Рязанцева М.А.<sup>1</sup>

Аспирант

Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», институт технологии материалов, Москва, Россия

[mariyaryaz@yandex.ru](mailto:mariyaryaz@yandex.ru)

Рекристаллизационный отжиг деформированного металла – наиболее эффективный способ управления размером зерна разных сплавов. Известно, что кроме степени деформации, температуры и скорости нагрева на размер рекристаллизованного зерна влияют частицы избыточных фаз. Такие частицы способны изменять дислокационную структуру, формирующуюся при деформации, могут, как задерживать, так и эффективно стимулировать процессы рекристаллизации, в зависимости от их размеров и свойств.

Исследовали сплавы системы Al-Mg-Si, находящиеся на квазибинарном разрезе с разной объемной долей фазы Mg<sub>2</sub>Si, с целью изучения влияния объемной доли и размеров частиц фазы Mg<sub>2</sub>Si эвтектического происхождения на размер рекристаллизованного зерна и характер процессов рекристаллизации. Частицы разной дисперсности получали при отжиге сплавов, а так же изменяя скорость кристаллизации.

Построены зависимости размера зерна при температуре 0,95 T<sub>пл</sub> от объемной доли частиц фазы Mg<sub>2</sub>Si, размера частиц и межчастичного расстояния. Показано, что частицы, размер которых менее одного микрометра, не являются зародышеобразователями при рекристаллизации.

Получены зависимости интенсивности и степени разупрочнения при температурах отжига 0,6 T<sub>пл</sub> и 0,7T<sub>пл</sub> от объемной доли фазы Mg<sub>2</sub>Si. Показано, что частицы, размеры которых 1, 5 - 2 мкм, способствуют образованию зародышей рекристаллизации при их объемной доле порядка 18 %.

Размер рекристаллизованного зерна в сплаве с указанным выше соотношением размеров частиц и их объемной долей составляет 3 мкм. Сплав имеет хорошие характеристики сверхпластичности: относительное удлинение при деформации со скоростью  $8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  составило 500 %.

### Литература

1. И. И. Новиков, В. К. Портной. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. – М Металлургия, 1981
2. С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина, Рекристаллизация металлов и сплавов. М. МИСИС, 2005
3. F. J. Humphreys, A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures – I. The basic model, Acta mater., Vol. 45, No. 10, pp. 4231-4240, 1997
4. F. J. Humphreys, A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures –II. The effect of second-phase particles, Acta mater., Vol. 45, No. 12, pp. 5031-5039, 1997

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Михайловской А.В., Соловьеву С.М. за помощь в подготовке тезисов.

## Люминесцентные материалы на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS

*Саматов И.Г.*

*Студент*

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

[samatov@front.ru](mailto:samatov@front.ru)

Квантовые точки как люминесцентные материалы представляют в последнее время большой интерес. Зависимость энергетического спектра от размера квантовых точек обуславливает возможность их практического применения в тех областях, где требуются варьируемые по длине волны оптические свойства. Квантовые точки могут найти применение в качестве материала для светодиодов, солнечных батарей, могут использоваться как биометки. В настоящей работе были синтезированы и исследованы полупроводниковые наночастицы типа ядро-обложка CdSe/CdS. Покрытие ядра наночастицы оболочкой более широкозонного полупроводника приводит к увеличению квантового выхода люминесценции. Цель работы состоит в исследовании изменения квантового выхода и длины волны люминесценции с ростом оболочки. При этом важно знать, как меняются спектры оптического поглощения.

Наночастицы CdSe, стабилизированные олеиновой кислотой, были синтезированы из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. В качестве прекурсоров использовались олеат кадмия и триоктилфосфин селенид, в качестве растворителя – октадецен. Температура роста нанокристаллов составила 260 °С. Этот метод позволяет получить стабильные золи квантовых точек в гексане. Размер частиц CdSe, оценённый из спектров оптического поглощения, составил 3 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Выход реакции составил порядка 50-60%. Полученные нанокристаллы покрывались оболочкой CdS с использованием триоктилфосфин сульфида при температуре 200 °С. Данные ПЭМ свидетельствуют об изменении среднего диаметра наночастиц с 3 до 3,8 нм, что соответствует толщине оболочки CdS 0,4 нм.

Синтезированные образцы были охарактеризованы методами спектроскопии поглощения и спектроскопии люминесценции. Из полученных результатов можно сделать вывод, что наращивание оболочки CdS толщиной 0,4 нм на ядрах CdSe диаметром 3 нм приводит к сдвигу максимумов поглощения и люминесценции образцов на 20 нм в красную область. При этом происходит увеличение квантового выхода люминесценции приблизительно в 6 раз.

## Структурно-реологические свойства электропроводных цементных паст и бетонов на их основе<sup>1</sup>

Семейкин А.Ю., Фанина Е.А.

аспирант

Белгородский Государственный Технологический Университет им. В. Г. Шухова,  
Институт Строительного Материаловедения, Белгород, Россия

[AlexSem-n@yandex.ru](mailto:AlexSem-n@yandex.ru)

Перспективным направлением является разработка технологии производства электропроводящих композиционных материалов с заданными функциональными свойствами для создания и внедрения энергосберегающих систем инфракрасного отопления. В качестве основы для создания модифицированных электропроводящих композиционных материалов используют металлы, углеродные материалы, оксиды, обладающие полупроводниковыми свойствами, а также различные виды связок (силикатные, цементные, полимерные) [1]. Наиболее перспективными для промышленного производства являются резистивные композиционные материалы на основе различных форм технического углерода и портландцемента.

Формирование электрофизических свойств цементно-углеродных композитов происходит на стадии приготовления формовочной смеси и зависит от равномерности распределения электропроводного компонента по объему, степени уплотнения смеси и водокомпозиционного отношения [1, 2]. Однако в литературе полностью отсутствуют данные о реологических особенностях формирования проводниковых структур в электропроводящих композитах с цементной связкой. В связи с этим большой практический интерес представляет изучение особенностей структурообразования дисперсий технического углерода и графита в цементных пастах, а также исследование влияния реологических параметров смесей на конечные электрофизические свойства цементно-углеродных композитов.

На модельных системах (цементно-графитовые пасты) показано, что структурно-реологические параметры паст непосредственно связаны с электрическими характеристиками электропроводных композитов на их основе. Так, в области массовых концентраций графита 0,15 – 0,2 наблюдали резкое увеличение значений предельного напряжения сдвига и пластической вязкости электропроводящих цементных паст, что соответствует критической доле проводникового компонента в системе (порогу протекания), при которой образуется сплошная трехмерная сетка из контактирующих частиц. Это подтверждается данными по электрической проводимости образцов электропроводных бетонов с различной массовой долей графита на основе исследованных паст.

### Литература

1. Физико-химические исследования новых электротехнических материалов: сб. науч. трудов / Под ред. А.Т. Логвиненко, М.С. Добжинского. – Новосибирск: изд-во «Наука», 1978. – 176 с.
2. Chung D.D.L. Electrically conductive cement-based materials / D.D.L. Chung // Adv. Cem. Res. – 2004. – Vol. 16, №4. – P. 167–176.
3. Пугачев Г.А. Технология производства изделий из электропроводных бетонов / Г.А. Пугачев: отв. ред. В.Е. Накоряков. – Новосибирск, Институт теплофизики АН СССР, 1988. – 198 с.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность проф., д.т.н. Лопанову А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

## Материалы для литиевых батарей с трехмерной архитектурой

Семенов Д.А.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>2</sup>

студент 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва  
[dsemenenko@gmail.com](mailto:dsemenenko@gmail.com)

Бурное развитие портативной микроэлектроники диктует необходимость в разработке компактных возобновляемых источников питания высокой эффективности. Новые перспективы открывают аккумуляторы с трехмерной архитектурой электродов. Такие устройства имеют крайне высокую эффективность за счет уменьшения ионного пробега и электродных перенапряжений [1]. Классические литографические подходы, к сожалению, сильно ограничивают круг материалов, пригодных для построения батарей с трехмерной архитектурой. Основной целью настоящей работы является поиск новых систем и новых материалов, которые могли бы использоваться в построении трехмерных электродов альтернативными литографии методами и одновременно обладали бы выдающимися электрохимическими характеристиками (высокая разрядная емкость и удельная энергия, слабая деградация при циклировании и др.)

Для решения синтетических задач в работе были использованы подходы «мягкой» химии и гидротермальная обработка. Было синтезировано два класса активных материалов для приготовления катодной массы. При помощи гидротермальной обработки коллоидного раствора изополиванадатов при 170 – 190 °С были получены нитевидные кристаллы состава  $M_xV_2O_5$  (где  $M=H, Li$ ) [2]. Реакция кристаллического пентоксида ванадия с пероксидом водорода была использована для синтеза нитевидных свитко-подобных структур молекулярных ванадиевых бронз с полианилином в межслоевом пространстве. Для исследования электрохимических свойств были приготовлены модельные электроды. Для этого на токосъемники из нержавеющей стали наносили смесь 85% активного материала, 10% сажи и 5% пластификатора. Электроды высушивали в вакууме при 240 °С. Тестирование полученных материалов в электрохимической реакции внедрения-экстракции лития проводилось путем циклирования электродов потенциодинамическом и гальваностатическом режимах в модельной трёхэлектродной ячейке. В качестве электролита использовали 1М  $LiClO_4$  в смеси «пропиленкарбонат – 1,2-диметоксиэтан», противоэлектродом служил металлический литий. Разрядные емкости на первом цикле составили 500 и 300 мАч/г для нитевидных кристаллов  $H_xV_2O_5$  и свитко-подобного гибридного материала  $PANI@V_2O_5$  соответственно.

Процессы деградации катодных материалов исследованы при помощи спектроскопии импеданса и растровой электронной микроскопии. Разработаны подходы уменьшения деградации путём химической модификации поверхности активного материала и подбора оптимального диапазона потенциалов циклирования.

### Литература

[1] J. Long, B. Dunn, D. Rolison, H. White// Chem. Rev. **2004**, 104, 4463-4492

[2] T.L.Kulova, A.M.Skundin, S.B.Balakhonov, D.A.Semenenko, E.A.Pomerantseva, A.G.Veresev, E.A.Goodilin, B.R.Churagulov, Yu.D.Tret'yakov // Protection of Metals, **44**, **2008**, 39–42.

## Влияние структурных особенностей алмазосодержащего композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на параметры работоспособности инструмента

Семенова Е.С., Шиц Е.Ю.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

[evgspar@rambler.ru](mailto:evgspar@rambler.ru)

Структурные особенности алмазосодержащего композита во многом определяют физико-механические и эксплуатационные свойства инструмента на его основе. В качестве основных структурных характеристик алмаз-полимерного материала были приняты: характер взаимодействия компонентов в композите; степень кристалличности, тип и размеры надмолекулярных образований полимерной связки; характер локализации алмазных зерен в полимере.

Объектами исследования являлись композиционные алмазосодержащие материалы (КАМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), содержащие 20, 30, 40 мас.% порошков природных алмазов (ППА), зернистостью 63/50 и 125/100 мкм. Образцы получали по разработанной ранее технологии горячего прессования.

Исследование процессов структурирования показало, что при введении в СВМПЭ дисперсного алмазного наполнителя происходит лишь наложение алмазных рефлексов на рентгенограмму полимера – общая дифракционная картина компонентов композита остается неизменной, т.е. и СВМПЭ и ППА сохраняют свои индивидуальные химические особенности. Однако алмазные порошки оказывают существенное влияние на форму аморфного гало полимерной составляющей, что свидетельствует об изменении степени кристалличности полимера в композите.

Анализ полученных дифрактограмм по методике Германса и Вейдингера, принятой для стандартного полиэтилена, показал, что степень кристалличности ненаполненного СВМПЭ низкая. Введение крупнозернистого алмазного наполнителя приводит к небольшому росту исследуемой характеристики, а при наполнении алмазными порошками меньшей зернистости происходит практически двукратное увеличение степени кристалличности полимерного связующего. Результаты исследования свидетельствуют о высокой структурирующей активности алмазных порошков.

Исследование надмолекулярной структуры алмазосодержащего композита методом электронной микроскопии подтвердило результаты рентгеноструктурного анализа: формирование и рост структурных единиц связующего начинается преимущественно на поверхности алмазных зерен. Повышение концентрации вводимого алмазного наполнителя любой зернистости, в свою очередь, приводит к уменьшению средних линейных размеров сферолитов (табл. 1).

Таблица 1

Средние линейные размеры сферолитных образований СВМПЭ в КАМ, мкм

Концентрация ППА, мас. %	0	20	30	40
СВМПЭ + ППА зернистостью 125/100 мкм	300	150	80	60
СВМПЭ + ППА зернистостью 63/50 мкм	300	150	90	50

Повышение степени кристалличности и уменьшение размеров сферолитных образований СВМПЭ косвенно свидетельствуют об увеличении хрупкости композита, что, по-видимому, способствует реализации принципа самозатачивания при эксплуатации инструмента, т.к. обеспечивает постоянное обновление его режущей поверхности. Исследование эксплуатационных характеристик алмазного инструмента на основе СВМПЭ, показало, что наиболее высокими показателями работоспособности характеризуются композиты, содержащие 30, а не 40 мас.% ППА, как следовало бы ожидать. По-видимому, именно такая концентрация абразивного наполнителя обеспечивает оптимальный уровень хрупкости композита и, соответственно, работу инструмента с максимальной самозатачиваемостью и высокой эффективностью.

**Разработка материалов на основе мезопористого диоксида олова для использования в качестве рабочих материалов литиевых источников тока и чувствительных элементов газовых сенсоров**

**Сергеенко С.А.**

*Аспирант*

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины  
отдела пористых веществ и материалов, Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31*

[sergeenko\\_sergei@ukr.net](mailto:sergeenko_sergei@ukr.net)

Для большинства направлений практического применения материалов на основе диоксида олова, важной характеристикой является развитость поверхности - за счет высокой дисперсности или пористости. Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов проявляет наиболее высокую селективность и позволяет получать стабилизированные наночастицы с очень узким распределением пор по размерам, что очень важно для использования наночастиц в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции наночастиц. Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, используемые при синтезах коллоидных кластеров, однако таким образом можно получить изолированные друг от друга кластеры и, что очень важно, изменять размер и свойства поверхности пор, размеры кластеров, взаимодействие кластер-кластер и взаимодействие кластера с матрицей. При этом размеры пор матрицы являются ограничением роста кластеров. В случае темплатного синтеза роль матрицы частично могут выполнять мицеллы ПАВ, ограничивая рост кристаллитов в определенных направлениях.

Проведено сравнительное исследование методов получения мезопористых материалов на основе диоксида олова. В качестве темплатов использованы ПАВ разных типов: катионные цетилтриметиламмоний бромид и цетилпиридиний бромид, неионогенные триблоксополимеры Pluronic-123 и Pluronic-127. Для сравнения использованы водные и неводные (спиртовые) методики синтеза в качестве среды растворителя выбраны вода, этиловый и бутиловый спирты соответственно.

Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (Bruker D8 Advance), ИК-спектроскопии (Spectrum-One Perkin-Elmer). Адсорбционные характеристики рассчитаны по изотермам адсорбции азота (анализатор пористых материалов Sorptomatic 1990) и паров метанола (стандартная установка с кварцевыми весами).

Определены основные стадии процессов формирования мезопористых пленок в системе, которые включают сушку, гидролиз, конденсацию оксигидрильных групп, и формирование оксидных фаз при термической обработке. Наилучшие структурно-сорбционные характеристики проявили образцы, полученные из неводных сред с использованием в качестве темплата Pluronic-127. Площадь поверхности (по метанолу), полученных материалов, составила  $S_{\text{ВЕТ}} \approx 400-500 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 4-5 нм, объем пор до  $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ . Объем пор и площадь поверхности зависят как от температуры так и от времени прокаливания.

Результаты исследования полученных материалов в качестве электродов литиевых источников тока выявили некоторые особенности взаимосвязи структурно-сорбционных и электрохимических характеристик. Показано, что существуют некоторые оптимальные условия получения мезопористого диоксида олова для использования его в качестве материала электродов литиевых источников тока. Образцы показали наивысшую обменную емкость при общем количестве циклов около 90. При быстром заряде-разряде начальная емкость составила ( $384 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), а при медленном ( $557 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

# Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений $ZrFe_{2-x}Ni_x$

Сивов Р.Б.

аспирант

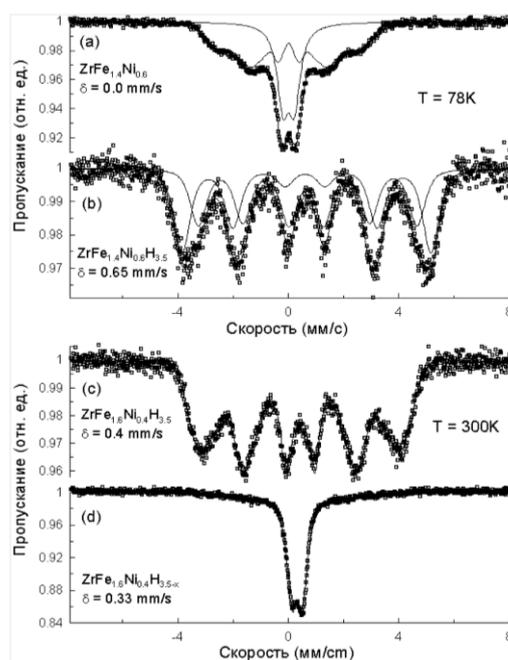
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,  
Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

[rsivov@mail.ru](mailto:rsivov@mail.ru)

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) являются перспективными материалами для аккумулялирования водорода. ИМС  $ZrFe_2$  обладает относительно высокой обратимой водородной емкостью – 1.7 масс.%  $H_2$ , однако имеет очень высокие равновесные давления абсорбции (690 атм) и десорбции (325 атм) водорода. Снижение давления абсорбции и десорбции водорода возможно путем замещения железа в данном соединении другими 3-d металлами. С этой целью были синтезированы и исследованы сплавы  $ZrFe_{2-x}Ni_x$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ). Фазовый состав сплавов определялся методом РФА и методами электронно-зондового микроанализа. Взаимодействие с водородом исследовалось методом построения РС-изотерм в установке высоких газовых давлений (до 3000 атм) при температурах от -20 до 40 °С. Состав полученных гидридов, определен из изотерм абсорбции-десорбции, отвечал приближенной формуле  $ZrFe_{2-x}Ni_xH_{3.5}$ . Гидриды исследованных ИМС являются пирофорными, однако в большинстве случаев удалось провести их исследование методом РФА: определено, что объемное расширение решетки образцов ИМС при гидрировании составляло ~25%.

При исследовании взаимодействия водорода со сплавами состава  $ZrFe_{2-x}Ni_x$  определено, что повышение содержания в системе Ni приводит к значительному понижению равновесных давлений десорбции водорода (от 295 атм для  $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$  до 110 атм для  $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$ ). Для всех изученных образцов рассчитаны значения термодинамических функций реакции десорбции водорода.

В данной работе также исследовалось влияние водорода на локальное окружение атомов железа и на сверхтонкие магнитные взаимодействия в ИМС  $ZrFe_{2-x}Ni_x$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ). Мессбауэровские спектры измерялись в интервале температур 78 - 300К. Установлены корреляции между содержанием Ni в ИМС и параметрами сверхтонких взаимодействий на ядрах  $^{57}Fe$ . Показано, что величина химического сдвига ( $\delta = -0.16$  мм/с;  $T=300K$ ) не зависит от содержания Ni. При этом температура Кюри понижается с увеличением концентрации Ni. Гидрирование приводит к значительному увеличению  $\delta$  до 0.4 мм/с ( $T=300K$ ), что связано с повышением ионности этих соединений. Кроме этого, во всех исследованных ИМС при гидрировании наблюдались изменения магнитных взаимодействий, приводящие к повышению температур Кюри, как, например, показано на рис. для  $ZrFe_{1.4}Ni_{0.6}$  ((a) - ИМС, (b) – гидрид). Установлено, что характер изменений параметров мессбауэровских спектров гидридов при их разложении при 300К и 1 атм указывает на многостадийность процесса разложения гидридов и образование промежуточных фаз гидридов с меньшим содержанием водорода. В качестве примера, на рис. (c) и (d) показаны спектры гидрида  $ZrFe_{1.6}Ni_{0.4}H_{3.5}$ , выдержанного при данных условиях 1 и 48 ч соответственно.



## Получение комбинированных ионопроводящих материалов конструкционно-функционального типа<sup>1</sup>

Симонова Н.С.

Ассистент технологического факультета, к.т.н.  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[savchenkonat@mail.ru](mailto:savchenkonat@mail.ru)

Ионные проводники используют для создания разнообразных электрохимических устройств. Особое место в этой группе материалов занимают твердые оксидные электролиты (ТОЭ), которые используют в качестве кислородопроводящих мембран для топливных элементов, а также в первичных химических источниках тока. К числу перспективных ТОЭ принадлежат материалы на основе оксида висмута, которые проявляют ионопроводящие свойства в области низких температур 600÷800 К, в которой использование других ионных проводников не эффективно. Высокая ионная проводимость достигается в присутствии стабилизирующих добавок - оксидов РЗЭ  $Me_2O_3$  (Me – Er, Y, La, Gd, Sc и т.п.), поскольку при их наличии формируется структура типа  $\delta-Vi_2O_3$ , которая стабильна в широком диапазоне температур по сравнению с чистым  $Vi_2O_3$ .

Однако керамические ТОЭ на основе оксида висмута уступают по механическим характеристикам (прочности, твердости) электролитам на основе оксида циркония, а также в связи с наличием серии структурных переходов, понижающих конструкционные возможности многих висмутсодержащих оксидных фаз. Поэтому проведены исследования процесса получения комбинированных материалов функционально-конструкционного типа, обладающих ионопроводящими свойствами.

В качестве конструкционной среды использовали мезоструктурированный силикат МСМ-41. Материалы с ионопроводящими свойствами синтезировали методом пропитки мезопористой матрицы раствором нитратов висмута и эрбия, взятых в мольном соотношении 4÷1. Проблема состояла в разработке способа регулирования процесса кристаллизации двойного оксида висмута-эрбия в порах мезоструктурированной матрицы, приводящего к наиболее плотной упаковке кристаллитов в порах. Кристаллизацию проводили из нитратных растворов с концентрацией 0,68; 0,60; 0,55; 0,45 и 0,40 г/мл. Верхний концентрационный предел обусловлен насыщением раствора, нижний – резким уменьшением скорости кристаллизации. Процесс осуществляли при комнатной температуре.

На основании проведенных экспериментов установили, что концентрация нитратов  $Vi(NO_3)_3$  и  $Er(NO_3)_3$  не должна превышать 0,6 г/мл.

После кристаллизации проводили термическую обработку полученного материала. Выбор температуры осуществляли по данным дифференциально-термического анализа, из которых следует, что фазообразование в системе происходит в интервале температур ~ 873-893 К. Данные рентгенофазового анализа после термолиза синтезированного материала при 873 К показали формирование ионопроводящей фазы  $Vi_8Er_2O_{15-x}$ .

Полученные результаты открывают перспективы использования комбинированных материалов на основе мезопористых силикатов для создания разнообразных электрохимических устройств.

### Литература

Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H. (1999) Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity // J. of European Ceramic Society, Vol.19, P.1801-1826.

---

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках тематического плана научно-исследовательских работ Министерства образования и науки РФ на 2006-2010 годы (рег. № 01200605477).

## Сенсор влажности на основе фотонного кристалла

*Слесарев А.С., Абрамова В.В.*

*студент бакалавриата, студент магистратуры  
Факультет Наук о Материалах МГУ им. М. В. Ломоносова  
Российская Федерация*

[slesarew@gmail.com](mailto:slesarew@gmail.com)

В последние десятилетия огромный интерес для исследователей представляют фотонные кристаллы (ФК) – материалы с периодическим изменением диэлектрической проницаемости в пространстве, благодаря их оптическим свойствам. Материалы со структурой опала представляют интерес в качестве фотонных кристаллов благодаря тому, что могут быть синтезированы методом самосборки коллоидных сфер в высокоупорядоченные коллоидные кристаллы, которые далее могут быть использованы в качестве шаблонов при синтезе материалов со структурой инвертированного опала. Одним из возможных применений фотонных кристаллов являются оптические сенсоры. Положение  $\lambda$  первой стоп-зоны в спектре пропускания ФК со структурой прямого опала, измеренного в направлении  $\langle 111 \rangle$  при нормальном падении света на образец, подчиняется уравнению Брэгга-Вульфа

$$\lambda = 2dn, \quad (1)$$

где  $d$  – расстояние между плотноупакованными слоями сфер, а  $n$  – коэффициент преломления материала. Таким образом, свойства ФК зависят как от периода структуры, так и от коэффициента преломления материала. Существуют примеры сенсоров на основе ФК, чувствительных к химическому составу среды, влажности и даже механическому напряжению, в которых в качестве детектируемого сигнала применяется положение первой стоп-зоны. В данной работе представлен ФК-датчик влажности, основанный на ином принципе: детектирование основано не на спектральном смещении фотонной стоп-зоны, но на переключении оптических свойств структуры от свойств ФК к свойствам гомогенной среды и обратно. Более того, в отличие от других работ по ФК-сенсорам, мы исследовали не изменения спектрального положения фотонной стоп-зоны (т.е., диффракцию света на трёхмерной структуре фотонного кристалла), а двумерную лазерную диффракцию на плотноупакованных слоях коллоидных сфер, что позволило использовать более простую экспериментальную установку. Также данные материалы можно использовать для исследования ФК-структур с постоянным значением действительной составляющей коэффициента преломления и, в которых изменяется лишь его комплексная составляющая (т.н. фотонные кристаллы с нулевым контрастом).

Образцы были синтезированы методом конвекционного осаждения из коллоидного раствора микросфер  $\text{SiO}_2$  диаметром около 520 нм. Далее образцы пропитывали различными полярными жидкостями с известными коэффициентами преломления. Переключение происходило за счёт изменения концентрации воды в составе жидкости в порах коллоидного кристалла, вызванное смещением равновесия между жидкой и газовой фазой, связанным с изменением относительной влажности воздуха. Изменение состава жидкости, находящейся в порах, приводило к изменению её эффективного коэффициента преломления, что, в свою очередь, изменяло контраст материала, в некоторых случаях - вплоть до выравнивания коэффициентов преломления твёрдой и жидкой фаз ФК.

## Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах<sup>1</sup>

Пустовгар Е.А.<sup>2</sup>, Смирнов Е.А.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Студент 4-го курса, <sup>2</sup>студентка 3-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах (ФНМ), Москва, Россия

[pustovgar\\_liza@mail.ru](mailto:pustovgar_liza@mail.ru)

Одним из способов улучшения свойств композиционных материалов (стеклофибробетонов, стелофибробетонов) является армирование их различными волокнами. В настоящее время широкое распространение получили материалы на основе базальтовых волокон. Структура бетона с применением базальтовых волокон близка к структуре, армоцемента с арматурой из стальных сеток, но базальтоцемент обладает более высокой прочностью, так как армирующий его базальт обеспечивает более высокую степень дисперсности армирования камня. Развитие энергосберегающих технологий предполагает применение эффективных теплоизоляционных материалов, отвечающих высоким требованиям долговечности и надежности. В качестве таких материалов используются базальтовые минеральные волокна. Однако эксплуатация данных материалов сопряжена с воздействиями на них агрессивных сред в условиях циклических, знакопеременных температурных воздействий и нестационарных режимах влагопереноса, влияние которых может приводить к изменению их структуры, вплоть до разрушения.

В работе были исследованы базальтовые волокна ряда отечественных и зарубежных производителей как с составом, близким к составу природного граббробазальта, так и обогащенных кальцием с толщиной от нескольких мкм (БСТВ) до нескольких десятков мкм. Увеличение содержания Са должно приводить к изменению локальной структуры стекла и прочности связи  $\equiv\text{Si-O-}$ , это было подтверждено методом ИК спектроскопии на котором видно уменьшение частоты колебаний около  $900\text{ см}^{-1}$  при переходе к волокну Rockwool от волокон природного состава.

Поскольку основным компонентом жидкой фазы твердеющего цемента является раствор гидроксида кальция, то коррозионная стойкость стекловолокна в цементном камне чаще всего оценивается по его стойкости против действия насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH}=12,43$ ). Был проведен ряд экспериментов при непрерывном рН-мониторинге раствора. Наблюдается понижение значения рН раствора, указывающее на протекание процессов щелочного гидролиза минеральной ваты с изменением её элементного состава. Так же были проведены эксперименты по изучению взаимодействия волокна с щелочным раствором ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{pH}=11$ ) в условиях термостатирования.

По данным ИК спектроскопии было показано, что существенное изменение частоты колебаний около  $900\text{ см}^{-1}$  наблюдается при температурах заметно более низких, чем температура кристаллизации новых фаз, детектируемых методом РФА.

Проведены исследования кислотного гидролиза базальтовых волокон различных производителей при  $\text{pH}=2, 3, 4$ . Результаты анализа данных показали уменьшение наблюдаемого методом РСМА содержания Na в стеклах после обработки в условиях кислой среды.

Были исследованы коррозионные процессы в минеральной вате в реальных условиях эксплуатации в качестве тепло- и звукоизолирующего материала вентилируемого фасада. Данные РСМА показали значительное уменьшение содержания ионов Na в составе волокна после его эксплуатации в течение трёх лет, что свидетельствует о преимущественно кислотном гидролизе волокна.

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-03-00822 и программ №№ 6 и 9 ОХНМ РАН.

**Оптические свойства коллоидных нанокристаллов «ядро/оболочка» CdTe/CdS  
на основе тетраподов**

**Соколикова М.С.**

*Студентка II курса ФНМ*

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

[sokolikova\\_m\\_s@mail.ru](mailto:sokolikova_m_s@mail.ru)

Свойства полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ) резко отличаются от свойств объемного материала того же состава. В КТ наблюдается квантово-размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств от линейных размеров объекта. Квантовые точки могут найти применение в оптоэлектронных системах, таких как светоизлучающие диоды, полупроводниковые лазеры, ячейки солнечных батарей, а также в качестве биологических меток. В настоящее время достаточно хорошо исследованы однокомпонентные квантовые точки. Значительный интерес вызывают более сложные объекты – КТ типа «ядро/оболочка». Одна из важнейших особенностей таких гетероструктур – возможность пространственного разделения носителей заряда между материалами ядра и оболочки. Целями настоящей работы были получение и изучение оптических свойств КТ CdTe/CdS.

Нанокристаллы «ядро/оболочка» получали на основе тетраподов CdTe наращиванием оболочки CdS. Медленная инъекция кадмиевого и сульфидного прекурсоров приводила к эпитаксиальному росту оболочки на поверхности имеющихся ядер и позволяла избежать нуклеации CdS.

По данным просвечивающей электронной микроскопии длина лучей исходных тетраподов составила  $11,7 \pm 0,5$  нм, а толщина –  $2,9 \pm 0,3$ . Толщина наращенной оболочки достигает 7 Å.

Синтезированные КТ исследованы методами спектроскопии поглощения и люминесценции в видимой и ближней ИК-области. Исследование спектров поглощения образцов CdTe/CdS в ходе роста оболочки CdS показало монотонное падение интенсивности  $1S_e-1S_h$  полосы поглощения, связанное с разделением носителей заряда. Анализ изменения профиля полос люминесценции в ходе роста оболочки CdS обнаружил возникновение второй полосы люминесценции с полушириной 70 мэВ в диапазоне длин волн от 720 до 760 нм, что может быть связано с переходом «Тип I – Тип II». Для первой полосы люминесценции наблюдался сдвиг в красную область на величину 50 нм. Для образца CdTe/CdS наблюдалась значительная зависимость интенсивности люминесценции от температуры. Для длинноволновой полосы при варьировании температуры в пределах от 5 до 40°C интенсивность менялась почти на треть.

## Получение углеродных наноматериалов путем разложения метана в плазме высоковольтного разряда

**Становой П.Г., Борисевич К.О.**

*аспирант, младший научный сотрудник.*

*Институт тепло- и массообмена им. Лыкова, Минск, Республика Беларусь*

[stashp@yandex.ru](mailto:stashp@yandex.ru)

В работе [1] предложен способ получения углеродных наноматериалов, суть которого заключается в разложении углеводородов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления и формировании углеродных нанотрубок и нановолокон на металлической стенке реактора. Преимуществом данного метода является простота его реализации и низкая себестоимость получаемого продукта, так как метод не требует создания особых условий в зоне синтеза, таких как низкие давления, использование специально приготовленного катализатора, чистого графита или инертного газа. В работах [1,2] приведено подробное описание метода, предложен наиболее вероятный механизм образования углеродных наноструктур и проведен анализ управляющих параметров процесса (температурные режимы, материал катода и поверхности роста структур, энергетические характеристики процесса, относительное содержание углерода в смеси и т.д.).

В процессе получения углеродных наноматериалов использовалась смесь метана и воздуха (рабочая смесь), которая подавалась в плазмохимический реактор, представляющий собой герметичную кварцевую трубку внутренним диаметром 35 мм с электродной системой (подвижный катод и полый охлаждаемый анод). В разрядной зоне реактора рабочая смесь обрабатывалась плазмой высоковольтного разряда атмосферного давления, после чего продукты реакций, содержащие азот, водород, оксид углерода, сажевые частицы и неразложившийся метан, удалялись через отверстие в катоде и поступали в камеру осаждения, выполненную из нержавеющей стали. Неразложившийся метан, взаимодействуя с металлом камеры осаждения, образовывали на поверхности углеродные наноструктуры. Температура поверхности роста находилась в диапазоне 650–850 °С в зависимости от условий эксперимента и удаленности от входа потока в камеру.

После каждого эксперимента углеродный материал собирался, подвергался очистке и анализировался. Конечный продукт представлял собой черный порошок со средней насыпной плотностью 0,21 г/см<sup>3</sup>. Содержание углеродных наноструктур в продукте определялось с использованием просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Анализ многочисленных фотографий показал, что депозит содержит до 40–50% структурированного углерода и до 30% аморфного. Остальную часть составляет графит (~ 15%), частицы металлов и их оксидов (~ 5%). После специальной кислотной и термической обработки для удаления аморфного углерода и частиц металлов содержание структурированного углерода в таком материале достигало 70–80%. Часть углеродных наноструктур представляла собой волокна с характерными диаметрами 300 нм и выше различной длины и формы. Кроме того, материал содержал структуры меньших диаметров 50–70 нм, длина которых достигала 1 мкм, которые можно отнести к многостенным углеродным нанотрубкам. Производительность процесса достигала до 10 грамм в час.

### Литература

1. Zhdanok S.A., Buyakov I.F, Krauklis A.V., Shashkov A.E., and Solntsev A.P. Carbon Nanotubes Synthesis under non-equilibrium Conditions // Intern. Workshop on Carbon Materials for Energy Applications. 2004. Pp. 31–36.

2. Жданок С.А., Крауклис А.В., Буяков И.Ф., Волжанкин В.М., Борисевич К.О., Самцов П.П. Образование углеродных наноструктур при разложении метана в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления // ИФЖ. 2008. Т. 81, № 4. С. 617–620.

# Влияние термической активации на фоточувствительность пленок $CdS_{1-x}Se_x$ , полученных методом трафаретной печати<sup>1</sup>

Стратейчук Д.М.<sup>2</sup>

инженер, к.х.н.

Химико-технологический факультет, Северо-Кавказский государственный технический университет, Ставрополь, Россия

[diana.a83@mail.ru](mailto:diana.a83@mail.ru)

Поликристаллические пленки на основе  $CdS_{1-x}Se_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при определенных условиях приготовления обладают высоким значением фотопроводимости при комнатной и близким к ней температурам и, тем самым, привлекают к себе внимание материаловедов и производителей новых приборов. Известно, что их микроструктура и важнейшие свойства (фотопроводимость, люминесценция и т. д.) в большой степени зависят от вида и концентраций, используемых прекурсоров, технологии получения и термической активации фотопроводимости при температурах. Поэтому целью данной работы было исследование влияния термической активации на фоточувствительности пленок  $CdS_{1-x}Se_x$  ( $x=0; 0,2; 0,8$ ), изготовленных методом трафаретной печати.

Для приготовления паст использовались порошки CdS и CdSe квалификации «ОСЧ». В качестве органического связующего использовали нитроцеллюлозу, в качестве растворителя – пропиленгликоль,  $Cu(OH)Cl$  в количестве 0,05 г на 100 г порошка полупроводника – как легирующая добавка, а -  $CdCl_2 \cdot H_2O$  (10 масс.%) в качестве флюса. Смесь CdS, CdSe,  $Cu(OH)Cl$  и  $CdCl_2 \cdot H_2O$  предварительно спекалась при 773 К в течение 1,5 ч в квазизамкнутом объеме. Спек размалывался в планетарной мельнице и смешивался с органическим связующим. Полученная паста наносилась через трафарет (300-600 меш.) на ситалловую подложку, высушивалась при 300-380 К и затем подвергались термической обработке с ограниченным доступом воздуха при 823-873 К в течение 5-60 мин.

Диагностика промежуточных продуктов и пленок проводилась на электронном микроскопе SUPRA 50 VP и рентгеновском дифрактометре Брукера, исследование окисленной поверхности пленок  $CdS_{1-x}Se_x$  проводилось методом РФЭС с помощью спектрометра ESCALAB МК-II, измерение электропроводности осуществлялось двухзондовым методом при освещении в 100-1500 Лк в интервале 295-473 К.

Установлено, что для пленок, активированных в оптимизированных режимах термообработки (отжиг в течение 15-30 мин при 823 К и охлаждение со скоростью 30 К/мин), характерно возрастание фоточувствительности с увеличением содержания селена в твердом растворе  $CdS_{1-x}Se_x$ .

Наилучшие фотоэлектрические параметры достигаются при среднем размере зерна – 5-10 мкм; плотности межзеренных границ –  $3-3,5 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^{-1}$ ; однородном распределении зерен по размеру ( $5 \text{ мкм} \geq \text{ППШПВ} \leq 18 \text{ мкм}$ ) и наличии на поверхности зерен окисленного слоя ( $CdSO_4$  и/или  $CdSeO_3$ ) толщиной 2-3 монослоя. Очевидно, это связано с тем, что при таком режиме термообработки соотношение размера кристаллитов, толщины диэлектрического слоя и качества гетерограниц более благоприятное.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы "Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2007" (У.М.Н.И.К.).

<sup>2</sup> Автор выражает признательность Острицову Е.Ф., Сурвилло Л.Н., д.х.н. Яшиной Л.В., аспирантке Неудачиной В.С., к.т.н. Рыжикову И.А. и к.т.н. Трофимову Ю.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Терморасширенный графит как наполнитель политетрафторэтилена

Стручкова Т.С.

Ст. преподаватель ЯГУ

ГОУ ВПО Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова Биолого-географический факультет г. Якутска, Россия

sts\_23@mail.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, и обеспечивают не только экономию металлов и сплавов, но повышают ресурс деталей машин. Применение их в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности деталей. Изделия из современных ПКМ могут работать в вакууме, химически активных средах, широком интервале нагрузок и скоростей скольжения.

Исследование влияния нового углеродного наполнителя – терморасширенного графита (ТРГ) на эксплуатационные характеристики и структуру ПКМ. ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и ТРГ были получены по стандартной технологии. Содержание наполнителя варьировали от 0,1 до 20 мас. %. Показано, что введение в полимерную матрицу диспергированного в лопастном смесителе ТРГ (10-15 мас. %) приводит к улучшению прочностных и триботехнических характеристик: повышению прочности при сжатии в 2 раза, износостойкости в 15-40 раз и снижению коэффициента трения в 3 раза (табл.1).

Таблица 1. Сравнение свойств композита на основе ПТФЭ и ТРГ с промышленным материалом Ф4Г15

Свойства	Ф4Г15 (аналог)	Ф4+10% ТРГ	Ф4+15% ТРГ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2140	2210	2200
Прочность при сжатии, МПа	12	27	27
Массовый износ, 10 <sup>-6</sup> , кг/ч	2,7	2	0,6
Коэффициент трения по стали	0,18	0,06	0,05

Как видно из рис. 1, структура на поверхностях трения существенно отличается от структуры в объеме: происходит переориентация структурных элементов ПКМ по направлению скольжения. Из рис.1, в видно, что в процессе трения происходит текстурирование поверхностных слоев ПТФЭ с образованием физического рельефа, характеризуемого бороздками по линиям скопления дислокаций. Зарегистрировано обогащение поверхностей трения ПКМ на основе ПТФЭ и 15 мас.% ТРГ наполнителем, причем, видно, что последний также ориентирован в направлении скольжения (рис. 1, г). Сконцентрированные на поверхности трения островки из частиц ТРГ выполняют роль защитного экрана, предохраняющего поверхностный слой материала от истирания (рис. 1, г).

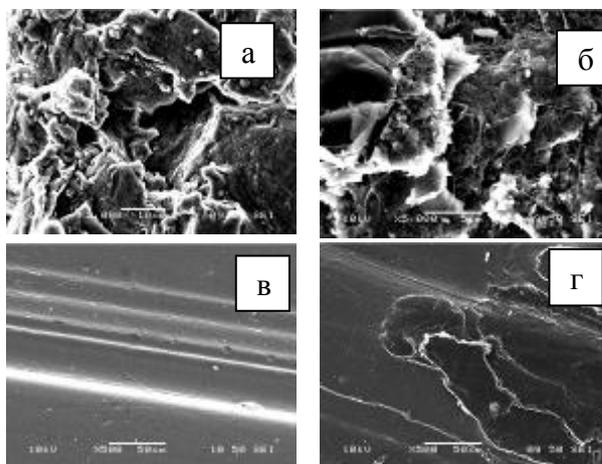


Рис.1. Структура ПКМ на основе ПТФЭ + 15 мас. % ТРГ: а - в объеме материала при увеличении (x2000), б – увеличении (x5000); в - поверхностей трения ПТФЭ; г – поверхностей трения ПКМ.

Таким образом, показана перспективность использования терморасширенного графита в качестве наполнителя политетрафторэтилена.

## **Полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена и углеродного волокна, усиленные нанощпинелью магния<sup>1</sup>**

**Стручкова Т.С., Колесова М.Г.**

*Ст. преподаватель ЯГУ, студентка ЯГУ 4 курса БГФ*

*ГОУ ВПО Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова Биолого-географический факультет г. Якутска, Россия*

*sts\_23@mail.ru*

Разработка высоконаполненных полимерных композиционных материалов с использованием бинарных наполнителей для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в узлах трения машин повышает надежность и долговечность технических средств, снижая энергозатраты на их изготовление, эксплуатацию.

Объекты исследования: политетрафторэтилен (ПТФЭ), углеродное волокно (УВ) и нанощпинель магния (НШ).

С целью улучшения триботехнических показателей полимерных композиционных материалов (ПКМ) для модификации ПТФЭ использовали бинарный наполнитель, содержащий УВ и НШ. Концентрация наномодификатора в ПКМ соответствовала 1 мас.%, а концентрация УВ варьировалась от 5 до 20 мас.%.

Высокое наполнение (5-15 мас.%) приводит к улучшению износостойкости композитов в 750 раз и 2-30 раз по сравнению с чистым полимером и промышленно выпускаемыми аналогами соответственно. Во всем концентрационном интервале приработка материалов заканчивается через 1-2 часа. Это связано с тем, что при трении исследуемых материалов образуется стабильная пленка переноса на поверхности контртела, и в дальнейшем образец из ПКМ трется по аналогичному материалу.

Известно, что надмолекулярная структура политетрафторэтилена характеризуется как ленточная с высокой степенью кристалличности. Введение в ПТФЭ углеродных волокон и наноразмерной шпинели магния приводит к трансформации надмолекулярной структуры связующего. Основными элементами структуры композитов становятся разнообразные по форме и размерам надмолекулярные образования, которые в ненаполненном состоянии не наблюдаются. Причиной их формирования может быть присутствие в композите структурно-активных частиц НШ, выступающей в качестве зародышей структурообразования, инициируя процессы структурирования. Увеличение содержания УВ в композиционном материале приводит к появлению рыхлоупакованных агрегатов с образованием пустот.

Одним из факторов, определяющих механизмы трения и изнашивания полимерных систем, является структура поверхностных слоев контактирующих тел, формирующаяся в процессе эксплуатации. В процессе фрикционного взаимодействия исходная структура поверхностных слоев претерпевает весьма существенные изменения. В процессе изнашивания структурные элементы ПТФЭ и частицы УВ ориентированы по направлению скольжения. В глубине образца УВ расположены хаотично. При трении из глубины происходит миграция наполнителей в подповерхностный слой. Такая структура характеризуется разрушением надмолекулярных образований и ориентацией углеродных наполнителей в направлении силы трения, а также частичным разрушением кристаллической фазы. Введение в ПТФЭ 15 мас.% УВ приводит к большей переориентации поверхностных слоев полимерных композитов по направлению скольжения, уменьшая износ материала.

Таким образом, показано перспективность введения в ПТФЭ бинарного наполнителя, содержащего УВ и НШ. Разработанные антифрикционные материалы, характеризуемые улучшенными служебными свойствами, для эксплуатации в экстремальных условиях эксплуатации: высоких нагрузках и скоростях скольжения, агрессивных средах, низких и криогенных температурах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98504-р\_восток\_a)

## Синтез нанокристаллического диоксида титана методом пиролиза аэрозолей

*Тарасов А.Б.*

*студент*

*Факультет Наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[\*albotar@yandex.ru\*](mailto:albotar@yandex.ru)

Наноматериалы на основе диоксида титана обладают рядом уникальных свойств и имеют широкие перспективы практического использования, в частности, в качестве фотокатализаторов, электродных и электрохромных материалов, катализаторов окислительных процессов, сенсоров. При этом практическое использование диоксида титана во многих случаях ограничивается отсутствием эффективных методик синтеза.

В работе рассматривается возможность синтеза методом USP (ultrasonic spray pyrolysis) из различных прекурсоров и исследование влияния условий синтеза на структурные, морфологические и функциональные свойства диоксида титана. В ходе работы на специально созданной лабораторной установке, оснащенной электрофильтром, использовались следующие параметры синтеза:

- Атмосфера – газ или двухкомпонентная смесь с контролируемым парциальным давлением компонентов (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, воздух, NO, NO<sub>2</sub>)
- Пропускная способность по газу носителю до 12 л/мин
- Время пребывания в реакторе 5-90 сек
- Частота УЗ-генератор 2.64 МГц;
- Среднее значение масс-медианного аэродинамического диаметра частиц аэрозоля (MMAD) - 3.94 мкм
- Производительность по аэрозолю - до 6 мл/мин
- Температура пиролиза - 550-1000°C

В качестве прекурсоров были использованы тетрахлорид титана, гель гидратированного TiO<sub>2</sub>, водные растворы солей нитрата титанила, спиртовые растворы тетрахлорида титана, коллоидные титансодержащие растворы.

Полученные образцы были исследованы с использованием комплекса методов анализа, включая РФА, РГА; капиллярную адсорбцию азота, ДТА, ТГА; РЭМ, ПЭМ; ИК, УФ-виз спектроскопии.

Частицы полученного диоксида титана имеют сферическую форму с диаметром от 50 до 2000 нм, со сложной структурой поверхности. При использовании прекурсора, содержащего органические компоненты, частицы содержат большое число пор, а также встречаются частицы в виде микросфер, фрагментированными при образовании газообразных продуктов разложения. По фазовому составу полученные образцы представляют собой анатаз различной степени кристалличности. При варьировании условий синтеза можно получать диоксид титана с малым содержанием примеси, различной кристалличности, пористости, морфологии и размера частиц с достаточно высоким выходом.

## Получение наночастиц палладия на микропористой углеродной основе методом пропитки

*Н.А. Тихонов, Е.В. Беляева*

*Аспирант*

*Московский Государственный Университет, Химический факультет, Кафедра  
Химической Технологии и Новых Материалов, Москва, Россия*

[natikh@tech.chem.msu.ru](mailto:natikh@tech.chem.msu.ru)

Наночастицы благородных металлов широко применяются в качестве катализаторов различных реакций. Обычно их наносят на какую-либо основу, что позволяет уменьшить потери катализатора и улучшить каталитические свойства за счет свойств основы. Использование волокнистых основ имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными, такими, как гранулы или сажа. В первую очередь это уменьшение диффузионного расстояния и доступность всей поверхности через большие транспортные поры между волокнами в пучках или в нетканом материале. Нетканые материалы также обладают лучшими механическими свойствами и более просты в применении по сравнению с отдельными волокнами. Использование активированных углеродных волокон и нетканых материалов на их основе увеличивает каталитическую активность за счет высокой удельной поверхности и наличия большого количества поверхностных функциональных групп. Обычно такие углеродные материалы получают карбонизацией полимерных прекурсоров в инертной атмосфере.

Полимерный нетканый материал был получен методом электроформования из промышленного клея БФ-2, который представляет собой 14-17%-й этанольный раствор смеси резольной фенолформальдегидной смолы и поливинилбутираля с соотношением компонентов 1:1. Условия процесса электроформования были подобраны так, чтобы получить материал с толщиной волокон 1-2 микрона.

Полимерный материал был шит нагревом на воздухе до 150°C со скоростью 10 К/час, а затем окислен путем дальнейшего нагрева до 250°C со скоростью 5 К/мин и выдержки при этой температуре в течение 40 минут. Окисленный материал был карбонизован в атмосфере азота по температурной программе, рассчитанной так, чтобы скорость потери массы была постоянна. Программа была рассчитана на основании кинетических данных при помощи пакета ПО Netzsch Kinetics 3 [1]. Конечная температура карбонизации составила 800°C. В итоге был получен высокопористый углеродный материал с удельной поверхностью по БЭТ 600 м<sup>2</sup>/г с преимущественно микропористой структурой.

Углеродный материал был пропитан раствором ацетилацетоната палладия в толуоле, высушен на воздухе, после чего помещен в пятидесятикратный избыток 10%-го водного раствора гидразина с рН=12 и выдержан при 90°C в течение 2 часов. После восстановления образец был высушен в печи при 150°C в течение 3 часов.

Полученный материал был проанализирован методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии.

### Литература

[1]. N.A. Tikhonov, et al., *Thermochimica Acta* 486 (2009), pp. 66-70.

## Химическое осаждение плёнок CdS

Трошин А.В., Дедюлин С.Н.

Студент, аспирант

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

[tral1990@gmail.com](mailto:tral1990@gmail.com)

Поликристаллические пленки сульфида кадмия и двухслойные тонкопленочные структуры PbS/CdS, нанесенные на подложки из твердого электролита NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ), могут, по аналогии с сульфидом свинца, служить в качестве материала рабочего электрода потенциометрического  $\text{H}_2\text{S}$ -сенсора [1]. Предполагается, что их использование поможет изучить механизм действия сенсора и улучшить его характеристики.

В качестве задачи данного исследования ставилась отработка методики получения химически чистых сплошных пленок CdS методом химического осаждения из водного раствора. С целью выбора оптимальных условий синтеза было опробовано несколько методик, выбранных на основании анализа литературных данных и отличающихся составом и концентрациями исходных реагентов (хлорид кадмия, тиомочевина, нитрат аммония, гидроксид калия). В качестве подложек помимо NASICON, использовались монокристаллический кремний и стекло, для оценки влияния природы подложки на морфологию образующихся пленок. Состав и морфология полученных пленок CdS исследовались методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

По результатам исследования морфологии и состава пленок CdS, осажденных на стекло и монокристаллический кремний, была выбрана методика [2], в результате которой получается сплошная пленка сульфида кадмия, представляющая собой смесь кубической и гексагональной структурных модификаций, примесные фазы отсутствуют. Состав реакционной ванны отвечает смеси 0.02M  $\text{CdCl}_2$ , 0.2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 1.5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 0.5M KOH. Данная методика была успешно опробована для осаждения пленок сульфида кадмия на NASICON. В настоящий момент ведется работа по оценке воспроизводимости указанной методики с целью дальнейшего использования пленок сульфида кадмия в качестве рабочего электрода потенциометрического сенсора на  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Литература

1. A. Levchenko et al., *Russian Journal of Electrochemistry*, 43 (2007), pp. 552-560.
2. K. V. Zinoviev et al., *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2001), pp. 100-102.

# Получение гексаферрита стронция методом пиролиза аэрозолей<sup>1</sup>

**Усович О.В.<sup>а</sup>, Трусов Л. А.<sup>б</sup>**

*студентка*

<sup>а</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>б</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[usovich@gmail.com](mailto:usovich@gmail.com)

Метод пиролиза аэрозолей широко применяется для получения наночастиц различных ферритов [1]. Этот метод отличается простотой исполнения в сравнении, к примеру, с методом кристаллизации стекла. Синтез проводится при относительно невысоких температурах и позволяет получать частицы ферритов либо в одну стадию, т.е. непосредственно при пиролизе аэрозоля, либо путем формирования аморфного прекурсора, после отжига которого кристаллизуется феррит. Для уменьшения размеров образующихся частиц также применяются инертные компоненты, такие как NaCl, SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.

В настоящей работе для синтеза гексаферрита стронция SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> методом пиролиза аэрозоля использовался раствор нитратов стронция и железа, борной кислоты и гидрокарбоната натрия в таком соотношении, чтобы состав итогового продукта получился 4Na<sub>2</sub>O-9SrO-6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Раствор распыляли в токе воздуха внутри трубчатой печи, нагретой до температуры 800 °С. При этом происходило быстрое испарение воды с последующим разложением твердого продукта. На выходе из печи частицы порошка улавливались при помощи стеклянного фильтра.

По данным рентгенофазового анализа, исходные порошки слабо закристаллизованы, однако на рентгенограммах присутствуют пики гексаферрита стронция. Намагниченность насыщения образцов достаточно велика и составляет около 10 э.м.е./г. Частицы порошка представляют собой сферы диаметром 1–3 мкм, состоящие из аморфной матрицы и гексагональных пластинчатых частиц диаметром менее 300 нм и толщиной до 30 нм. Такая форма характерна для частиц гексаферрита стронция. Таким образом, гексаферрит стронция образуется уже при пиролизе аэрозоля. Коэрцитивная сила полученного материала составляет 2400 Э.

Отжиг порошка при температуре 750 °С в течение двух часов привел к росту намагниченности насыщения до 23 э.м.е./г, что связано с кристаллизацией гексаферрита из аморфной фазы. Наличие инертной матрицы препятствует спеканию и сильной рекристаллизации частиц, поэтому они остаются однодоменными [2], и их коэрцитивная сила составляет 4300 Э. Средний диаметр частиц в процессе отжига не изменяется, а рост коэрцитивной силы можно связать с увеличением отношения толщины частиц к их диаметру [3].

## Литература

1. Pankov V. (1997) // Mater. Sci. Eng., A 224 101.
2. Kouzarova et al. in: Advances in Nanoscale Magnetism, Springer Berlin Heidelberg (2008), p. 183.
3. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. (2005) // J. Magn. Magn. Mater. 292 59.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 07-03-00569-а.

# Синтез и сравнение оптических свойств некоторых ароматических карбоксилатов тербия ( $Tb(bz)_3$ , $Tb(robz)_3$ ) в виде порошков и тонких пленок

Уточникова В.В., Котова О.В.

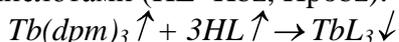
Магистрант 2 г/о

Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, г. Москва, Россия

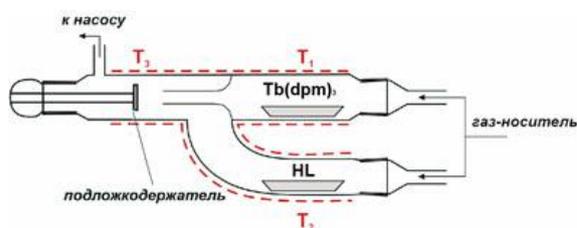
[Valentina.Utochnikova@gmail.com](mailto:Valentina.Utochnikova@gmail.com)

Координационные соединения (КС) некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ(III)), обладающие люминесцентными свойствами, используются в виде тонких пленок в органических светоизлучающих устройствах, оптических умножителях/преобразователях света и др. Чаще всего тонкие пленки этих соединений получают осаждением из газовой фазы и центрифугированием их растворов. Однако, пленки нелетучих и плохо растворимых в органических растворителях соединений трудно получать этими методами. Для таких систем в нашей работе предложен метод реакционного осаждения [1], эффективность использования которого была продемонстрирована на примере ароматических карбоксилатов РЗЭ [2] и их комплексов с основаниями Шиффа [3]. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны тонкие пленки и порошки ароматических карбоксилатов тербия с бензойной ( $Hbz$ ) и феноксibenзойной ( $Hrobz$ ) кислотами. Порошки соединений были выделены в результате их синтеза из раствора, а тонкие пленки были получены методом реакционного осаждения из газовой фазы. Целью данной работы являлся синтез тонких пленок комплексов и сравнение их оптических свойств со свойствами порошков.

В основе метода реакционного осаждения лежит реакция обменного взаимодействия в газовой фазе между летучими дивалоилметанатами тербия ( $Tb(dpm)_3$ ) и ароматическими карбоновыми кислотами ( $HL=Hbz$ ,  $Hrobz$ ):



Реакцию проводили в реакторе, представленном на рисунке, который содержит три температурные зоны: две зоны испарения исходных реагентов ( $T_1$ ,  $T_2$ ) и реакционную зону ( $T_3$ ). На данном этапе работы аналогично  $Tb(bz)_3$  была отработана методика получения тонких пленок  $Tb(robz)_3$ .



Состав пленок подтверждали по совокупности методов ИК и КР спектроскопии, а также измеряя времена жизни возбужденного состояния иона тербия. В ИК спектрах полосы валентных колебаний  $\nu(C-H)$  ароматического кольца являются характеристическими. Кроме того, расщепление полосы  $\nu(COO^-)$  в КР спектрах доказывает образование связи между ионом тербия и ароматическим лигандом.

Сравнение спектров поглощения порошков и тонких пленок  $TbL_3$  показало, что при переходе от порошка к тонкой пленке полоса поглощения в спектре смещается влево, а область поглощения сужается. Это может быть использовано для применения пленок этих материалов в качестве сенсоров на различные длины волн.

## Литература

- 1.Котова О.В., Уточникова В.В., Елисеева С.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. Газофазный синтез бензоатов РЗЭ(III) ( $Ln(Bz)_3$ ,  $Ln = La, Tb, Lu$ )//**Коорд. Хим.**, 2007, **33**, №6, с. 1.
- 2.Уточникова В.В., Котова О.В., Кузьмина Н.П. Синтез в растворе и в газовой фазе разнолигандного комплекса иттрия с дивалоилметаном и бис-салицилиденэтилендиамином ( $Y(dpm)(salen)$ )//**Вестн. Моск. Ун-та**, 2007, **48**, №4, с. 277.
- 3.Уточникова В.В., Шукина Е.М., Котова О.В., Кузьмина Н.П. Реакции обмена лигандами в газовой фазе // **ЖНХ**, 2008, **53**, №12, с. 1.

## **Повышение износостойкости композитов на основе политетрафторэтилена путем жидкофазного наполнения<sup>1</sup>**

**Федоров А.Л.<sup>1</sup>, Никифоров Л.А.<sup>2</sup>**

*Аспирант, студент*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН г. Якутск, Россия<sup>1</sup>,*

*Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия<sup>2</sup>*

[gelvirb@mail.ru](mailto:gelvirb@mail.ru)

Создание новых конструкций узлов трения, постоянно растущие требования к эксплуатационным характеристикам машин и механизмов обуславливают необходимость разработки новых износостойких материалов триботехнического назначения. В последние годы широкое распространение получил метод повышения фрикционных свойств полимерных материалов путем введения в их состав жидкофазных смазок и смазочных масел.

В данной работе приведены результаты по разработке новых износостойких материалов на основе ПТФЭ модифицированных жидкофазным наполнением в процессе их изготовления. Объектами исследования являются политетрафторэтилен (ГОСТ 10007-80) и моторное масло марки М-8В.

Разработана технология получения микропористого политетрафторэтилена и заполнение пор жидким моторным маслом марки М-8В. Установлено, что увеличение пористости изделия из ПТФЭ приводит к сорбционному проникновению масла на большую глубину, что сопровождается снижением скорости массового изнашивания, в зависимости от нагрузки при трении, в 75-190 раз по сравнению с исходным ПТФЭ.

Несмотря на то, что износостойкость разработанных материалов повышается, недостатком их является то, что уменьшение удельного давления прессования приводит к потере прочности и твердости композитов, а это отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках. В связи с этим, возникает необходимость увеличения содержания масла в образцах при незначительном уменьшении давления прессования. Так как проникновение масла в объем образца зависит от вязкости масла, с целью увеличения ее содержания, пропитывание проводилось при температуре 150 °С. Установлено, что увеличение температуры способствует более глубокой количественной адсорбции масла в ПТФЭ, чем при комнатной температуре. Это приводит к снижению скорости массового изнашивания композитов до 320 раза по сравнению с материалами, пропитанными маслом при комнатной температуре и до 700 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Установлено, что разработанные материалы отличаются высокой нагрузочной способностью по сравнению с образцами, полученными жидкофазным наполнением при комнатной температуре.

Механизм столь существенного повышения износостойкости композитов можно объяснить, тем, что моторные масла, введенные в объем композита, при температуре спекания полимерных композитов, подвергаются окислению в воздушной среде. Продуктами окисления моторных масел являются жирные кислоты и спирты. Образование полярных кислородсодержащих групп в объеме и поверхностных слоях полимера способствует увеличению адгезионного взаимодействия полимера и металла, что способствует, во-первых, образованию стабильной и прочной пленки переноса на поверхности контртела; во-вторых, продукты окисления масел (жирные кислоты и спирты), характеризующиеся наличием подвижного атома водорода и кислотными свойствами, выполняют роль ингибиторов изнашивания и обрывают цепь радикальных реакций окисления полимерного материала, тем самым предохраняют ПКМ от изнашивания.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р\_восток\_а).

## Катион- и анионзамещенные гидроксиапатиты

Филиппов Я.Ю., Ковалева Е.С.<sup>1</sup>

Студент, аспирантка

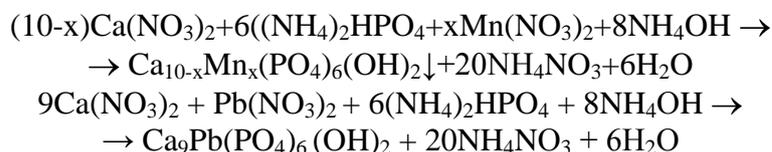
Московский государственный университет,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия.

[filippovya@gmail.com](mailto:filippovya@gmail.com)

В процессе бурного развития медицины одной из ключевых проблем по-прежнему является поиск новых материалов, пригодных для использования в качестве костных имплантантов. Желательно, чтобы подобный материал обладал высокой биорезорбцией и стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани - остеоиндукцией. С давних пор гидроксиапатит является широко распространенным материалом в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря химическому и фазовому подобию неорганической составляющей костной ткани. Однако, чистый гидроксиапатит не обладает достаточной биорезорбцией и остеоиндукцией, но его характеристики могут быть улучшены путем внедрения в кристаллическую структуру некоторых ионов.

Кристаллическая структура ГАП принадлежит к пространственной группе  $R\bar{6}_3/m$  гексагональной сингонии ( $a = b = 9.432 \text{ \AA}$  и  $c = 6.881 \text{ \AA}$ ). ГАП представляет собой слоистый кристалл, содержащий более ста атомов в элементарной ячейке. Структура ГАП нестехиометрична, и в ней возможны замещения во все катионные и анионные позиции. Известно, что замещения в данных позициях приводят к появлению напряжений в кристаллической структуре и уменьшению кристаллитов и, как следствие, к улучшению биорезорбируемости. Таким образом, целью данной работы было исследование физико-химических характеристик марганец-, свинец- а также карбонатзамещенного гидроксиапатита.

Допирование проводилось путем совместного осаждения из раствора нитратов кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) и марганца ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) или свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), а также гидрофосфата аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) в присутствии водного раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) согласно уравнениям:



Содержание ионов Mn варьировалось в пределах от 0,05 до 5 массовых процентов. В случае свинец содержащего ГАП проводилось варьирование времени рекристаллизации при постоянном содержании  $\text{Pb}^{2+}$  (10 мольных процентов).

Получение карбонат замещенного гидроксиапатита проводилось путем отжига чистого гидроксиапатита в токе  $\text{CO}_2$  при  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ .



В ходе данной работы было показано, что при увеличении содержания марганца наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, а также уменьшение ОКР. Увеличение времени рекристаллизации свинец содержащего гидроксиапатита приводит к увеличению среднего размера частиц и ОКР. Обнаружено что карбонатзамещенный гидроксиапатит, полученный твердофазным методом, является КГА А-типа (с замещением ОН-групп).

<sup>1</sup> Автор выражает признательность доц., к.х.н. Путляеву В.И. за помощь в подготовке тезисов.

## Использование шлака как компонента композиционного вяжущего бетонов ячеистой структуры

**Фомина Е.В.**

*Научный сотрудник, к.т.н.*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
научно-исследовательский институт «Наносистемы в строительном  
материаловедении», Белгород, Россия*

[fomina.katerina@mail.ru](mailto:fomina.katerina@mail.ru)

Одним из направлений повышения качества изделий ячеистой структуры является управление процессом гидратации компонентов композиционного вяжущего при получении и сохранении активности его компонентов в процессе приготовления смеси и формирования ячеистой структуры.

Известно [1], что в условиях автоклавной обработки гидратация белита значительно ускоряется. В то же время существует большое количество отходов различных производств содержащих белитовую фазу. В качестве такого компонента можно рассматривать сталеплавильные шлаки ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат», которые до 50% состоят из белитовой фазы.

Как было установлено ранее [2], полуводный гипс, полученный при высокой температуре гашения высокоактивной извести, в комплексе с высокодисперсными продуктами гашения оказывает активизирующее влияние на процессы взаимодействия композиционного вяжущего в автоклавных условиях. В данной работе в вяжущем контрольного состава ячеистобетонной смеси (соотношение компонентов известь: кв. песок: цемент: А1 паста = 1: 3,2: 0,8: 0,0048, плотность 840 кг/м<sup>3</sup> и прочность 4,5 МПа) портландцемент на 25 и 50 мас. % заменялся шлаком при оптимальных условиях гашения извести (расход воды на гашение извести увеличенный от теоретического в 1,5 раза). Для сохранения эффекта тепловыделения от гашения извести для лучшего прохождения реакции газообразования и получения более равномерной поровой структуры известь с добавкой гипса до момента формирования ячеистой структуры предварительно гасилась не полностью (табл.1).

Благоприятные условия вспучивания ячеистой структуры достигаются при предварительном гашении 20% извести в смеси с двуводным гипсом и замене 50% цемента шлаком.

Продукты твердения представлены в основном высокопрочными низкоосновными гидросиликатами кальция, гидросульфосиликатами кальция типа  $Ca_3Si(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 9H_2O$  и другими фазами. Активная составляющая полуводного гипса в смеси с высокодисперсными продуктами гашения высокоактивной извести является стабилизатором ячеистой структуры образцов композиционного вяжущего с получением равномерного распределения пор по объему образца и четких очертаний их поверхности, что позволяет повысить прочность ячеистой структуры в два раза (9,0 МПа) при уменьшении расхода цемента и получении удовлетворительной плотности.

Таблица 1.  
Физико-механические свойства образцов ячеистой структуры  
(соотношение компонентов и: п: ц: А1 паста = 1: 3,2: 0,8: 0,0048)

Массовая доля предварительно погашенной извести с добавкой 0,15 % двуводного гипса	Массовая доля шлака в цементной составляющей	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа
0,2	0,25	1000	5,5
0,2	0,50	900	9,0

1. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов – М.: Изд-во ассоциация строительных вузов, 2003. – 499 с.
2. Фомина, Е.В. Прочность смешанного вяжущего на извести предварительного гашения с добавкой природного гипса / Е.В. Фомина, Н.П. Кудеярова // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2006. – С. 17–19.

**Синтез коллоидных растворов индивидуальных оксидов металлов с использованием олеиламина**

**Цзэн Х., Шапоров А.С., Иванов В.К.**

*студент*

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

[zenghao@mail.ru](mailto:zenghao@mail.ru)

Функциональные наноматериалы на основе оксидов металлов в настоящее время привлекают интерес в связи с широкой областью их применения. В то же время, для целого ряда применений необходимо получать наночастицы с характерным размером менее 10 нм. В настоящее время известно лишь небольшое число методов, позволяющих получать частицы указанного размера, при этом большинство из них характеризуются теми или иными недостатками. В связи с этим, в настоящей работе был предложен новый универсальный метод синтеза коллоидных растворов наночастиц индивидуальных оксидов металлов.

Для синтеза коллоидных растворов нитраты соответствующих металлов смешивали с олеиламином и олеиновой кислотой, после чего подвергали температурной обработке при температурах 150-320°C в течение 15-240 минут. Полученные растворы подвергали очистке с использованием метода замены растворителя (в качестве пары полярный/неполярный растворитель использовали ацетон/гептан), а затем образовавшиеся коллоидные растворы наночастиц оксидов металлов в гептане исследовали методами РФА, ПЭМ, РЭМ, оптической, фотолюминесцентной и инфракрасной спектроскопии. По данным ПЭМ, все полученные коллоидные растворы состоят из хорошо отделенных друг от друга частиц, при этом электронная дифракция позволило установить кристалличность получаемых частиц.

Было проведено исследование зависимости микроморфологии синтезируемых наночастиц оксидов железа и цинка от температуры и продолжительности синтеза. По данным дифракции электронов было установлено, что синтезированный оксид железа представляет собой шпинель, и, согласно данным литературы относительно преимущественного образования соединений с минимальными степенями окисления, вероятно, является магнетитом ( $Fe_3O_4$ ). По данным ПЭМ, синтез  $Fe_3O_4$  при температуре 200°C в течение 1 часа приводит к формированию наночастиц с характерным размером частиц менее 2 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что синтез при указанных температуре и продолжительности протекает не до конца, поскольку увеличение как длительности синтеза (до 6 часов при температуре 200°C), так и температуры (до 250-300°C в течение 1 часа), приводит к образованию достаточно узко распределенных по размеру частиц  $Fe_3O_4$ , размер которых практически не зависит от условий синтеза и составляет ~4 нм. Синтез же из нитрата цинка приводит к формированию однофазного оксида цинка, при этом при температурах ниже 275°C наблюдается образование коллоидных растворов, а при более высоких температурах образуются крупнокристаллические частицы ZnO. Увеличение температуры синтеза приводит к закономерному росту частиц ZnO, а увеличение продолжительности – к снижению размеров, что, вероятно, связано с постепенным растворением частиц.

Были определены условия синтеза коллоидных частиц ZnO с характерным размером 3-10 нм. Было показано, что разработанная методика применима для синтеза большого числа индивидуальных оксидов металлов ( $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Mn_2O_3$  и др.), при этом диапазон размеров частиц составляет 1-10 нм.

Было также установлено, что синтез при относительно высоких температурах и продолжительностях синтеза (250-320°C) может приводить к образованию сферических агрегатов (с диаметром 50-500 нм) первичных наночастиц оксидов металлов, при этом имеет место взаимная ориентация исходных наночастиц, что выражается в точечной картине дифракции агрегатов.

## **Одномерные наноструктуры на основе одностенных углеродных нанотрубок: получение и свойства**

**Харламова М.В., Елисейев А.А.**

*Студентка*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
[x-mari-mir@yandex.ru](mailto:x-mari-mir@yandex.ru)

Особенный интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами (высокий фактор анизотропии, электрическая проводимость), зависящим от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением (высокие значения модуля Юнга и предела прочности на разрыв). ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром (от 0,4 нм) и максимальным среди всех известных структур параметром анизотропии, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок. Этот подход позволяет управлять электронной структурой ОСНТ путем внедрения во внутренний канал нанотрубок металлических или полупроводниковых материалов. Внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в лучшей проводимости нити композита; в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим целью данной работы является оптимизация метода получения наноструктур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов одномерными кристаллами галогенидов железа, никеля и кобальта и исследование влияния химической природы внедряемых наночастиц на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Метод синтеза наноструктур “одномерный кристалл-ОСНТ” заключается в капиллярном заполнении внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные нанокompозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, Рамановской спектроскопии, капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеноспектрального микроанализа.

Согласно данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов во внутреннем канале ОСНТ. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре углеродных нанотрубок после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренными наночастицами. Методами Рамановской спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения было установлено влияние вводимых в каналы ОСНТ наночастиц на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. На основании сравнительного анализа Рамановских спектров нанокompозитов установлено, что координация стенок нанотрубок с образованными наночастицами осуществляется через атомы металла. Методом РФЭС установлено, что в полученных нанокompозитах происходит перенос заряда между нанокристаллом и нанотрубкой, при этом эффективность переноса заряда определяется природой катиона, не зависит от природы галогенид-иона соли и максимальна для нанокompозитов ОСНТ с нанокристаллами солей железа.

## Синтез буферных слоев $\text{CaF}_2$ для ВТСП-материалов второго поколения методом химического осаждения из раствора<sup>1</sup>

*Харченко А.В.*

*Магистрант*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[\*kharchenko.andrey@gmail.com\*](mailto:kharchenko.andrey@gmail.com)

Сверхпроводящие кабели 2-го поколения представляют собой многослойную структуру, состоящую из металлической ленты-основы, буферного слоя, текстурированного слоя сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) и защитного слоя (Ag). Такие материалы могут применяться для передачи больших токов без потерь, в качестве обмоток криомоторов, генераторов, магнитов, криотрансформаторов и в других электротехнических проектах. Особое значение приобретает проблема создания простого, удобного и дешевого метода синтеза, позволяющего воспроизводимо получать протяженные функциональные слои высокого качества.

В работе предложена и опробована методика синтеза функционального буферного слоя  $\text{CaF}_2$  путем химического осаждения из растворов, для чего была создана опытная установка. Отличительной особенностью и новизной предлагаемого подхода является введение в него приемов координационной химии для направленного варьирования состава и свойств металл-органических прекурсоров. Поиск прекурсора был проведен среди разнолигандных комплексов трифторацетата кальция с аминспиртами: моноэтаноламином (МЕА), диэтаноламином, 3-аминопропанолом. По результатам исследования термической устойчивости полученных разнолигандных комплексов в качестве прекурсора выбран  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{МЕА})_2$ .

Основная задача данного этапа – отработка методики получения буферного слоя  $\text{CaF}_2$  на биаксиально ориентированной никелевой ленте при непрерывном пропускания ее через раствор  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{МЕА})_2$  в смеси МЕА-и-PrOH с последующим отжигом в атмосфере  $\text{Ar} + \text{H}_2$ .

В работе использованы термогравиметрический, рентгенофазовый методы, а также сканирующая электронная микроскопия для контроля сплошности поверхности буферного слоя.

---

<sup>1</sup> Тезисы основаны на материалах исследований, проведенных в рамках проекта РФФИ (грант №08-03-01012).

## Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином

*Чеботаева Г.С.*

*Студентка 3 курса*

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

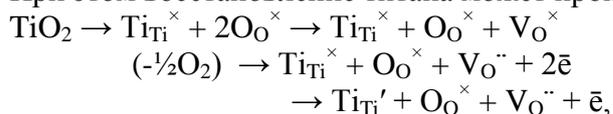
[chebotaeva@inorg.chem.msu.ru](mailto:chebotaeva@inorg.chem.msu.ru)

Мезопористый оксид титана обладает значительной фотокаталитической активностью в УФ-диапазоне, а также характеризуется узким распределением пор по размерам и хорошей кристалличностью, высокой устойчивостью к процессам фотокоррозии и отсутствием токсичности, что позволяет применять его в качестве компонента самоочищающихся покрытий, а также при бытовой и промышленной очистке воды и воздуха. Однако ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3-3,2 эВ (в зависимости от кристаллической фазы), поэтому, он проявляет значительную фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны меньше 400 нм. Расширение спектра поглощения в видимую область позволило бы использовать солнечное излучение. В связи с этим разработка методов модификации оптических свойств мезопористого оксида титана, представляют большой практический интерес.

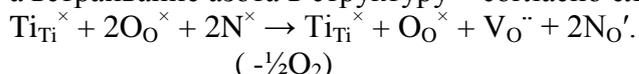
В настоящей работе методом темплатного синтеза был получен нанокристаллический мезопористый оксид титана, состоящий из фаз анатаза и брукита, с высокой удельной площадью поверхности (более 200 м<sup>2</sup>/г) и узким распределением пор по размерам (средний радиус пор 17Å). Для модификации его оптических свойств путем допирования азотом был использован метод, не приводящий к сильному изменению микроструктуры, позволяющий вводить допирующую добавку в наиболее мягких условиях, то есть, обработка гидразином.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии после пропитки оксида титана гидразином и при низкой температуре отжига происходит частичное восстановление титана и встраивание азота в кристаллическую решетку TiO<sub>2</sub> в позиции кислорода. При высокой температуре отжига происходит встраивание атомов азота в междоузлия кристаллической решетки.

При этом восстановление титана может происходить согласно уравнениям:



а встраивание азота в структуру – согласно следующему уравнению:



Согласно данным УФ-видимой спектроскопии, образование кислородных вакансий и допирование азотом мезопористого оксида титана не приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, однако приводит к появлению примесных уровней, что влечет за собой смещение края поглощения в видимую область.

**Исследование влияния размера и распределения примесных частиц оксидов иттрия и редкоземельных металлов на сверхпроводящие свойства тонких пленок на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

**Чендев В. Ю.**

Студент 4 курса

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

[4endeff@gmail.com](mailto:4endeff@gmail.com)

В настоящее время всё большее значение приобретают высокотемпературные сверхпроводники, которые в перспективе могут иметь широкий спектр применения (например, для передачи электроэнергии, в медицинской технике, в транспортных системах и т.д.).

Целью настоящей работы являлось увеличение значения критического тока и повышение критической температуры за счет образования центров пиннинга внутри тонкопленочной структуры.

Таким образом, основные задачи данной работы - получение и исследование сверхпроводящих тонких пленок, содержащих центры пиннинга с различными размерами и распределением, а также изучение влияния природы примеси на эпитаксиальность и сверхпроводящие свойства.

Методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллической подложке  $\text{SrTiO}_3$  (001) получены тонкопленочные композиты на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с включениями оксидов иттрия или редкоземельных металлов. В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты Y, Ba, Cu, Gd и Lu.

Структурный и фазовый состав полученных пленок исследовались методами рентгено-фазового анализа, дифракции обратно отраженных электронов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Из данных РФА и ПЭМВР рассчитаны параметр кристаллической решетки и размер включений оксида иттрия ( $20 \times 10$  нм). С помощью дифракции обратно отраженных электронов доказана эпитаксиальность матрицы пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и подложки, при этом наблюдается преимущественный рост включений в направлении (001) ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [001] ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [100]), что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Морфология поверхности была исследована методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Для полученных образцов проведены измерения электрического сопротивления и магнитных свойств. Значения критического тока и температуры составили  $2,2 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup> и 88К соответственно, что близко к рекордным показателям для эпитаксиальных пленок.

## **Использование нанодисперсного порошка цеолита для изготовления резин уплотнительного назначения**

**Шадрин Н.В., Давыдова М.Л.**

*аспирант*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН*

[NShadrinoff@yandex.ru](mailto:NShadrinoff@yandex.ru)

Повышение надежности и долговечности уплотнений в основном зависит от качества материала, из которого они изготавливаются. Для создания морозостойких резиновых уплотнений, необходимо сочетать два практически несовместимых свойств: морозостойкость и износостойкость. Решение данной проблемы представляется в виде использования смесей полимеров, в которых за морозостойкие свойства будет ответственен один полимер, а за прочностные свойства - другой полимер. В таких композициях особое внимание должно уделяться формированию развитого переходного слоя на границе раздела полимерных фаз, благодаря которому появляются новые уникальные свойства и проявляются преимущество смесевых полимерных композиций [1].

Для исследований, в качестве эластомерной матрицы, был выбран бутадиен-нитрильный каучук, в качестве полимера – сверхвысокомолекулярный полиэтилен со средневязкостной молекулярной массой 3,9 млн. В качестве наполнителя улучшающего взаимодействие двух несовместимых пар полимеров на границе раздела фаз, использован природный алюмосиликат – цеолит (месторождение Хонгуруу (Якутия)) [2].

Для достижения большей эффективности прокаленный цеолит подвергался механической активации в течение трех минут на планетарной мельнице АГО-2. Методом динамического светорассеяния установлено, что механоактивация в течение 3 минут, приводит к диспергированию частиц цеолита до нанометрового размера (30-169 нм) в тонкодисперсной фракции [3].

В результате проведения экспериментов было установлено:

- усиление взаимодействия на границе раздела фаз в системе «каучук-полиэтилен» в присутствии нанодисперсного цеолита приводит к улучшению прочностных свойств и морозостойкости. Так, по сравнению с композицией содержащей неактивированный цеолит, композиция с активированным (нанодисперсным) цеолитом, обладает относительным удлинением выше на 24% при сопоставимых значениях условного напряжения и условной прочности, износостойкостью - на 21%, маслостойкостью - на 19% и морозостойкостью - на 11%,

- преимущество технологической схемы введения дисперсного наполнителя, а именно введение механоактивированного цеолита в сверхвысокомолекулярный полиэтилен до введения в сырую резиновую смесь, позволяющей обеспечить формирование межфазных слоев в многокомпонентной системе с повышенной концентрацией наноконцентрации, что приводит к существенному улучшению релаксационных и морозостойких свойств полимерэластомерных наноконструкций.

### **Литература**

1. Краузе С. Полимерные смеси- М. :Мир, 1981. Т.1. С.26-144
2. Блох Г.А., Рапчинская С.Е. Цеолиты в резиновой промышленности. -М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1976. -86 с.
3. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Механохимическая активация природных цеолитов как способ получения резин высокой морозостойкости. Труды III Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Ч.3, г. Якутск, 2006, 91-100с.

# Исследование тонких пленок карбонитрида бора методом спектральной эллипсометрии<sup>1</sup>

Шаяпов В.Р., Суляева В.С.<sup>2</sup>

Аспиранты

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,  
Россия

[shayapov@ngs.ru](mailto:shayapov@ngs.ru)

Актуальной задачей современного материаловедения является поиск и исследование новых функциональных материалов с управляемыми свойствами. Один из таких материалов – карбонитрид бора, тройное соединение состава  $BC_xN_y$  [1]. Тонкие пленки карбонитрида бора перспективны из-за их механической прочности, химической и термической стойкости, высокой твердости, большой теплопроводности, малого термического расширения, прозрачности в широком диапазоне длин волн. Такие пленки могут применяться в качестве защитных покрытий оптических и оптоэлектронных приборов, работающих в условиях агрессивной внешней среды. Для получения пленок карбонитрида бора широко применяется метод химического осаждения из газовой фазы с активацией плазмой (PECVD) [2].

Цель данной работы – изучение возможностей управления оптическими свойствами пленок карбонитрида бора при изменении температуры синтеза, исследование влияния состава и структуры пленок на их оптические свойства. Для характеристики оптических свойств пленок использовался метод спектральной эллипсометрии [3]. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет получить достаточно полную и достоверную информацию об оптических свойствах исследуемого образца.

Тонкие пленки карбонитрида бора были получены методом PECVD из исходного элементоорганического соединения N-триметилборазина  $(CH_3)_3B_3N_3H_3$  на подложках из кремния (100) и кварцевого стекла при температурах синтеза от 100 °С до 700 °С. Спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$  измерялись в диапазоне длин волн 450-693 нм. По измеренным спектрам  $\psi$  и  $\Delta$  решалась обратная задача – определение дисперсий показателей преломления, спектров поглощения и толщин пленок. Обнаружено, что при увеличении температуры синтеза происходит увеличение показателей преломления и коэффициентов поглощения пленок  $BC_xN_y$ . Эти изменения оптических свойств связаны с изменениями состава и строения пленок, которые установлены методами ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, спектрофотометрии и др. Результаты работы могут быть полезны при разработке технологического процесса осаждения методом CVD пленок карбонитрида бора с заданными оптическими характеристиками.

## Литература

1. Kawaguchi, M. (1997) B/C/N materials based on the graphite network // *Advanced materials*, Vol. 9, N. 8, P. 615-625.
2. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. (2001) Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры // *Российский химический журнал*, Т. XLV, №3, С. 101-108.
3. Аззам, Р., Башара, Н. (1981) *Эллипсометрия и поляризованный свет*. М.: Мир.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках гранта №27 Программы №6 фундаментальных исследований Президиума РАН.

<sup>2</sup> Авторы выражают благодарность д. т. н. Аюпову Б.М. и к. х. н. Косиновой М.Л. за постановку задачи и обсуждение результатов.

**Образование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве  
 $Al_{85}Ni_{6.1}Co_5Gd_6Si_{0.9}$  в процессе прокатки**

***Ширнина Д.П.<sup>1</sup>***

*Студент*

*Московский государственный университет им. Ломоносова,  
физико-химический факультет, Москва, Россия*

[\*shirminadarja@rambler.ru\*](mailto:shirminadarja@rambler.ru)

Нанокристаллические сплавы на основе алюминия, обладая высокими прочностными характеристиками при малом удельном весе, являются весьма перспективными конструкционными материалами. Оптимальные механические свойства имеют образцы, полученные частичной кристаллизацией исходного аморфного сплава, то есть структура которых состоит из нанокристаллической фракции и аморфной матрицы. Обычным методом получения нанокристаллической структуры в аморфном сплаве на основе Al является изотермический отжиг при температуре, близкой к температуре кристаллизации.

В представленной работе изучена эволюция структуры аморфного сплава на основе алюминия в процессе холодной прокатки с разными степенями деформации. Исходные аморфные образцы сплава  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_5Gd_6Si_{0.9}$  были получены методом скоростной закалки расплава и представляли собой ленты толщиной 60 мкм. Прокатка лент производилась при комнатной температуре. Показано, что в результате обработки в исходной аморфной матрице образуются нанокристаллы Al. Особенности структуры сплава после обработки, размер и распределение выделяющихся кристаллов исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Для сравнения была рассмотрена структура, формирующаяся в аморфном сплаве  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_5Gd_6Si_{0.9}$  в процессе термической обработки (нагрев со скоростью 5 К/мин до 553 К, т.е. первая стадия кристаллизации), изучены морфология и распределение по размерам образующихся в аморфной матрице кристаллов Al.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность к.ф.-м.н. Рыбченко О.Г. за помощь в подготовке тезисов.

# Синтез биосовместимых материалов для медицинского применения<sup>1</sup>

**Ширяев М.А.**

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[shiryaev.michael@gmail.com](mailto:shiryaev.michael@gmail.com)

Получение и исследование биосовместимых материалов в качестве костных имплантатов – одна из важнейших задач, стоящих перед материаловедением. Необходимость разработки таких материалов является, без сомнения, актуальной задачей, потому что количество людей, нуждающихся в замене костной ткани, исчисляется сотнями тысяч каждый год.

Современные методики лечения в костной пластике требуют от биоматериалов сочетания многих свойств, например биоактивности материала, биорезорбируемости, хороших механических характеристик. В зависимости от характера повреждения и методики лечения требуются материалы, обладающие различным уровнем биорезорбируемости-биорезистивности. Поэтому одна из ключевых задач – синтез композиционных материалов с регулируемым уровнем и скоростью биорезорбции. В качестве биорезистивной фазы выступает гидроксиапатит. Биорезорбируемая фаза, которая должна растворяться в организме по мере нарастания кости, давая материал для ее образования, может быть представлена различными фосфатами, в частности, пирофосфатом кальция, получаемым разложением монетита. Влияние пирофосфата кальция практически не было изучено, хотя известно, что он обладает биорезорбируемостью, высокой биоактивностью и способен инициировать нарастание костной ткани.

Цель нашей работы – получение и исследование композиционной керамики, полученной из порошков гидроксиапатита (ГАП) и брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Задачи, стоящие перед нами – получение порошков гидроксиапатита и брушита, изучение их свойств, а также исследование влияния сопутствующего продукта (КСI) на спекание керамических материалов.

Порошки ГАП и брушита были получены из растворов хлорида кальция и гидрофосфата калия разных концентраций. Синтез ГАП проводился при  $\text{pH} \sim 9-10$  (щелочность среды была обеспечена с помощью добавления гидроксида калия) при  $60^\circ\text{C}$ . Брушит был получен быстрым сливанием растворов без регулирования  $\text{pH}$  при  $80^\circ\text{C}$ . Концентрация исходных растворов варьировалась от 0,25 до 1 моль/л. Исходные порошки были исследованы с помощью РФА. Было показано, что порошки, как и ожидалось, состоят из основной фазы – ГАП или брушита. Также порошки содержат значительное количество КСИ, адсорбированного на поверхности порошков. Был проведен дилатометрический и термический анализ образцов, выявлены интервалы температур, при которых происходят процессы, влияющие на формирование структуры материала: удаление физической и кристаллизационной воды, разложение монетита, удаление КСИ, процессы спекания.

Образцы были исследованы методом изотермических выдержек при температурах от  $500$  до  $1200^\circ\text{C}$ . Обожженные образцы исследовали методом РФА, благодаря чему были выявлены фазы, появляющиеся при различных температурах, была измерена усадка и плотность образцов, выявлены закономерности их изменения, а также влияние сопутствующего продукта (КСI) на протекание процессов спекания.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-08-00576

## Получение нанопорошков железа и никеля и исследование материалов на их основе

**Штейникова В. В.**

Студентка

Пермский государственный технический университет,  
механико-технологический факультет, Пермь, Россия

[Nika171986@yandex.ru](mailto:Nika171986@yandex.ru)

В настоящее время получение и применение нанопорошков является актуальной задачей. Основными препятствиями для широкого внедрения этих уникальных материалов является разработка методов их получения, многие из которых не всегда эффективны.

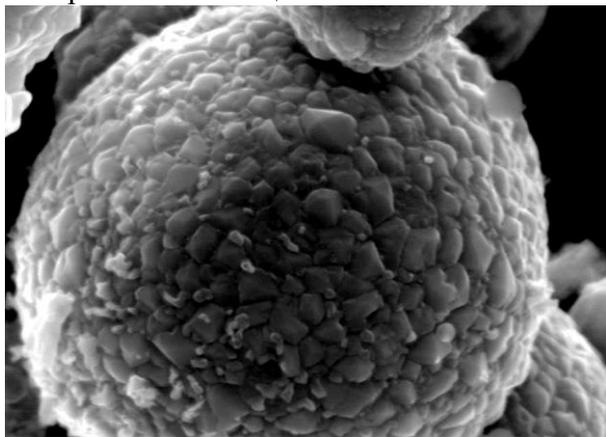
Целью работы было разработать способ получения наноразмерных порошков железа и никеля, исследовать их структуру и особенности структуры спеченных материалов из полученных нанопорошков и композиционного материала «распыленное железо – наноникель».

В результате исследований был предложен химико-металлургический способ получения нанопорошков никеля и железа, а также композиционного материала «распыленное железо – наноникель». Для получения наноразмерных порошков железа и никеля использовали двухстадийный химико-металлургический метод. Первой стадией процесса является осаждение наноразмерного гидроксида из соли получаемого порошка, второй – его низкотемпературное восстановление.

На полученных порошках исследовали фазовый состав методом рентгенофазового анализа, измеряли удельную поверхность методом адсорбции азота на приборе Sorbi №4.1, и по ее значению вычисляли средний размер частиц. Морфологию порошков исследовали на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе ULTRA 55/60 Carl Zeiss с разрешением 1 нм.

Полученные порошки имели средний размер частиц 40–60 нм и низкое содержание примесей.

Были проведены исследования по получению плакированного порошка «железо распыленное – наноникель». В качестве исходного материала был использован порошок железа марки ПЖРВ 2.200.28 и наноразмерный никель. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы никеля с размерами 50-100 нм покрывают поверхность частиц железа плотным слоем.



Электронно-микроскопическая фотография нанопорошка железа, осажденного на крупнокристаллический порошок карбонильного железа,  $\times 10^4$ .

Полученные порошки никеля и композиты «железо – никель» обладают повышенной активностью к спеканию, энергия активации спекания снижается для чистого никеля в 40 раз, для композиции – в 3 раза. Спеченные порошки никеля и композиции «железо-никель» обладают пористостью <5% и повышенными в 2-3 раза значениями микротвердости. В композиции формируется аномальная структура – при наблюдаемых диффузионных процессах сохраняются четко выделенные ферритные и аустенитные участки.

Результаты исследований могут быть использованы для разработки материалов с повышенными физико-механическими характеристиками для изготовления конструкционных и износостойких порошковых изделий.

## Изучение ударной вязкости материалов численными и экспериментальными методами

Шушаков Р.А.<sup>1</sup>, Козулин А.А.

Студент третьего курса, старший преподаватель  
Томский государственный университет, физико-технический  
факультет, Томск, Россия  
[kozulyn@ftf.tsu.ru](mailto:kozulyn@ftf.tsu.ru)

Испытание на ударную вязкость широко применяется для определения сопротивления вязкому разрушению металлических материалов и является самым распространенным (после испытаний на растяжение) испытанием материалов в металлургическом производстве, металлообрабатывающей промышленности, автомобилестроении. Использование образцов с надрезом определяет склонность испытываемых материалов к хрупкому разрушению по следующим двум причинам: во-первых, благодаря надрезу устраняется поперечное сужение, и вместе с тем формируется объемное напряженное состояние; во-вторых, концентрация деформации в малом объеме вблизи надреза обеспечивает высокую локальную скорость деформации.

Применение сервогидравлического испытательного стенда INSTRON VHS-40/50, существенно расширяет информативность испытаний на ударную вязкость по сравнению с известными копровыми установками, позволяя регистрировать изменение во времени параметры силового воздействия и смещения образцов с требуемой скоростью воздействия.

В данной работе обсуждается возможность определения закономерностей динамического разрушения материалов при численном анализе экспериментальных данных, полученных при испытании образцов материалов на ударный трехточечный изгиб. Предложена физико-математическая модель, предназначенная для имитационного компьютерного моделирования динамических испытаний образцов с надрезом на трехточечный изгиб при скоростях ударника от 1 до 20 м/с. В расчетах, выполненных на ANSYS Workbench 11/ AUTODYN использовались модели упруго-пластического поведения материала, учитывающие деформационное упрочнение и влияние скорости деформации на напряжении течения. Для моделирования распространения трещины использована эрозийная модель, которая в программе AUTODYN предусматривает исключение из расчета сеточных элементов при достижении в них предельно допустимой кумулятивной пластической деформации. Величина предельно допустимой пластической деформации принималась равной предельной деформации при растяжении того же материала на одноосное растяжение.

Плотность элементов расчетной сетки трехмерной модели подбиралась из условий сходимости численных результатов и составляла около 100 тыс. элементов. При этом, расчетная сетка в ударнике, опорах должна иметь сгущение в области их непосредственного контакта с образцом. Регулярную сетку со сгущением необходимо формировать также в области, через которую предполагается распространение трещины.

Сопоставление результатов расчета движения поверхности контакта образца и ударника с соответствующими экспериментальными диаграммами, позволяет оценивать параметры динамической вязкости разрушения испытываемых материалов.

При анализе численных результатов картина распространения трещины в деформируемом образце, приводящей к его разрушению, отличается от экспериментальной. Этот факт можно объяснить идеализацией физико-математической модели путем неучета наличия в материале экспериментальных образцов технологических дефектов. Поэтому в последующих работах планирует дополнительно провести исследование микроструктуры образцов в области разрушения до и после деформации.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, д.ф.-м.н. Скрипняку В.А. за помощь в подготовке тезисов.

**Нанесение эпитаксиальных пленок фторида стронция  
методом MOCVD с парами воды**

**Шукин А.Е., Макаревич А.М.**

*Студент, аспирант*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

[aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru)

В настоящее время весьма интенсивно развиваются технологии создания ВТСП-кабелей второго поколения, где в качестве подложек используются ориентированные ленты из никелевых сплавов. Основная проблема использования таких лент заключается в их неустойчивости в окислительных условиях при высоких температурах. Решением проблемы является нанесение специального буферного слоя, защищающего ленту от окисления. В качестве такого буферного слоя в данной работе предложено использовать эпитаксиальные пленки фторида стронция, что обусловлено его высокой устойчивостью и близкими кристаллографическими параметрами.

Для осаждения этих соединений при низких температурах использовали метод MOCVD с парами воды, в котором совместное воздействие температуры и процесса гидролиза позволяет проводить осаждение пленок в «мягких» условиях. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при синтезе аморфных пленок монометаллических оксидов, так как позволяет проводить синтез при низких температурах (<400°C), уменьшает загрязнение пленки углеродом и улучшает качество получаемых покрытий.

В качестве прекурсоров использовали комплексы  $\text{Sr}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})$  и  $\text{Sr}(\text{hfa})_2(\text{tetraglyme})$ , обладающие высокой летучестью и содержащие все необходимые компоненты пленки. Присутствие фтора в молекулах прекурсора позволяет использовать одноисточниковый метод MOCVD.

Целью данной работы являлось изучение возможности нанесения эпитаксиальных пленок фторида стронция при низких температурах (<450°C) и выявление роли пирогидролита в процессе получения таких пленок методом MOCVD.

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы комплексы состава  $\text{Sr}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})$  и  $\text{Sr}(\text{hfa})_2(\text{tetraglyme})$ , которые использовали для осаждения тонких пленок одноисточниковым методом MOCVD с парами воды. Нанесение пленок проводили на подложки  $\text{SiO}_2/(111)\text{Si}$ ,  $\text{R-Al}_2\text{O}_3$  и  $(001)\text{SrTiO}_3$  при температурах осаждения 300-450°C. Кинетические особенности роста пленок исследовали оптическим методом. Показано, что присутствие водяного пара приводит к существенному увеличению скорости осаждения пленок. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в присутствии паров воды эпитаксиальный рост пленок фторида стронция на монокристаллических подложках происходит при температурах нанесения около 400°C.

## Магнитные свойства интерметаллидов RNi и их гидридов (R=Sm, Gd, Tb, Dy)

*Яропов Ю.Л.*

*Аспирант 1 г.о.*

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

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[yaropolov@yandex.ru](mailto:yaropolov@yandex.ru)

Интерметаллические соединения (ИМС) редкоземельных и переходных металлов привлекают значительное внимание исследователей благодаря возможности применения в самых разных областях. В последнее время возрос интерес к магнетокалорическим материалам, перспективным с точки зрения магнитного охлаждения. Редкоземельные металлы и их соединения считаются наиболее подходящими для этих целей материалами, главным образом благодаря большим магнитным моментам. Известно, например, что образование гидридов соединений  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  сопровождается значительным повышением температуры Кюри, причем величина магнетокалорического эффекта (МКЭ) гидридов при этом сохраняется высокой [1]. В связи с этим вызывают интерес интерметаллические соединения типа RNi (R-редкоземельный элемент). С одной стороны ИМС DyNi, HoNi, ErNi и GdNi обладают большими значениями МКЭ [2]. С другой стороны, многие ИМС такого типа легко взаимодействуют с водородом, поглощая около трех атомов на формульную единицу соединения. Таким образом, основной целью данной работы было исследование влияния водорода на магнитные свойства ИМС RNi.

Нами было проведено исследование взаимодействия водорода с соединениями SmNi, GdNi (CrB-тип), DyNi (FeB-тип) и TbNi (структурный тип TbNi, низкотемпературная модификация), а также исследование магнитных свойств этих ИМС и их гидридов. Взаимодействие водорода с интерметаллидами протекает довольно легко при относительно низких давлениях водорода и комнатной температуре. Образование гидридов ИМС TbNi и DyNi сопровождается перестройкой металлической подрешетки, а в случае SmNi и GdNi структура металлической подрешетки сохраняется. То есть тройные гидриды интерметаллидов, независимо от структурного типа исходных ИМС, обладают структурой типа CrB.

Измерения намагниченности проводили на вибрационном магнетометре в интервале температур от температуры кипения азота (~78 К) до комнатной. При измерениях намагниченности образцов температуры магнитных переходов не были достигнуты вплоть до температуры кипения азота. Поэтому оценка температур переходов проводилась экстраполяцией температурной зависимости обратной восприимчивости в парамагнитной области до пересечения с осью абсцисс. Следует отметить, что введение атомов водорода в структуру этих интерметаллидов и вызванное этим расширение их кристаллических решеток приводит к значительному понижению температуры Кюри. Такой эффект может быть использован для получения материалов с низкими температурами магнитных переходов. Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов образцов в расчете на атом редкоземельного металла близки к значениям магнитных моментов свободных ионов РЗМ.

### Литература

1. Fujieda S., Hasegawa Y., Fujita A., K. Fukamichi. (2004) Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272-276. part 3. p. 2365.
2. P.Kumar, K.G.Suresh, A.K.Nigam, O.Gutfleisch. (2008) Large reversible magnetocaloric effect in RNi compounds // J.Phys.D: Appl.Phys. №41, 245006.

**Получение электростатически стабилизированных  
коллоидных растворов гексаферрита стронция в водной среде**

**Ярошинская Н. В.**

*студентка 3 курса*

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

[Natasha1298@yandex.ru](mailto:Natasha1298@yandex.ru)

Гексаферрит стронция является одним из наиболее распространенных магнитотвердых материалов. На данный момент его наиболее широкое применение — создание постоянных магнитов и устройств на их основе [1]. Наночастицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  обладают рядом преимуществ перед наночастицами металлов. Они отличаются высокой химической устойчивостью и не требуют использования стабилизирующих агентов или покрытий. Кроме того, благодаря высокой магнитокристаллической анизотропии гексаферриты вплоть до размеров частиц менее 10 нм не переходят в суперпарамагнитное состояние и обладают значительной коэрцитивной силой [2].

Метод кристаллизации оксидных стекол [3] позволяет получать неагрегированные наночастицы гексаферритов, распределенные в немагнитной матрице. Далее частицы могут быть выделены в виде ультрадисперсных порошков или коллоидных растворов путем растворения матричных фаз.

В настоящей работе были получены стёкла номинальных составов  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  и  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$ . Исходные образцы стекол были рентгеноаморфны и парамагнитны. Температура стеклования составляет около 550 °С для обоих составов. После отжига стекол при температурах 570–700 °С в них происходит кристаллизация гексаферрита стронция, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и магнитных измерений.

При растворении стеклокерамики в 10 % растворе уксусной кислоты частицы формируют стабильные коллоидные растворы. При длительном взаимодействии с сильным магнитным полем растворы расслаиваются, образуется слой магнитной жидкости.

Выделение частиц проводили добавляя раствор электролита, под действием которого резко возрастает скорость седиментации. Полученные магнитные порошки исследовали методами рентгеновской дифракции, магнитных измерений и электронной микроскопии. Частицы гексаферрита стронция имеют форму тонких пластинок. В зависимости от условий получения их диаметр варьируется от 10 до 100 нм. Толщина пластинок также изменяется в достаточно широких пределах, наночастицы, синтезированные при 570 °С, по толщине соответствуют всего одной элементарной ячейке гексаферрита. С увеличением размеров частиц растут коэрцитивная сила и намагниченность насыщения. Так для наиболее мелких частиц характерно суперпарамагнитное поведение, а коэрцитивная сила и намагниченность насыщения крупных достигают значений 3000 Э и 40 э.м.е./г, соответственно.

#### **Литература**

[1] H. Kojima, in: E.P. Wohlfarth (Editor), *Ferromagnetic Materials*. North-Holland Publishing Company, 1982, p. 305.

[2] Kouzarova et al. in: *Advances in Nanoscale Magnetism*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 183.

[3] B.T. Shirk, W.R. Buessem, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 192.