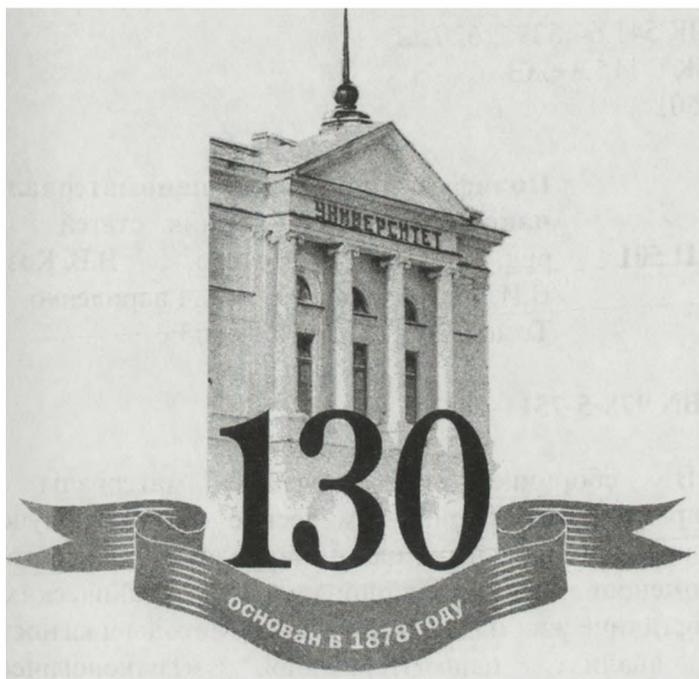


Томский Государственный Университет



**Полифункциональные
наноматериалы
и нанотехнологии
том 1**



**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ
И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Том I

**Издательство Томского университета
2008**

УДК 541.64:539.2;620.22

ББК Г 115.3+ЖЗ

П 501

Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сборник статей / Под ред. Г.Е. Дунаевского, В.В. Козика, В.И. Сырямкина, М.А. Гавриленко. – Томск, 2008. – Том 1. – 303 с.

П 501

ISBN 978-5-7511-18822

В сборнике представлены материалы по направлениям «Физико-химические основы получения полифункциональных наноматериалов», «Свойства и применение полифункциональных органических и неорганических наноматериалов», «Методы диагностики и анализа наноматериалов», «Технологический менеджмент и инновационная деятельность в химии и технологии наноматериалов».

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок в сфере наноматериалов и нанотехнологий.

УДК 541.64:539.2:620.22

ББК Г 115.3+ЖЗ

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-7511-18822

©Томский государственный университет. 2008



**Всероссийская с международным участием
конференция «Полифункциональные
наноматериалы и нанотехнологии»,**

посвященная 130-летию
Томского государственного университета,

проводится при поддержке:

Федерального агентства по образованию Министерства
образования и науки Российской Федерации,
Российского фонда фундаментальных исследований,
Фонда содействия развитию малых форм предприятий
в научно-технической сфере,
Ассоциации сибирских и дальневосточных городов,
Администрации Томской области,
Администрации г. Томска,
Томского регионального некоммерческого фонда
«Инновационно-технологический центр»

19–22 сентября 2008 г.
Томск

130 лет Томскому государственному университету

Томский университет был учрежден 28 мая 1878 г. императором Александром II и стал первым высшим учебным заведением в азиатской части России. ТГУ создан и развивается как классический университет исследовательского типа, центр образования, науки, просвещения и культуры национального значения. Именно на него была возложена высокая миссия подготовки научно-педагогической и культурной элиты для Сибири и Дальнего Востока.

Сегодня университет готовит высококвалифицированных специалистов по широкому спектру гуманитарных, физико-математических и естественных наук. Учебный процесс, интегрированный с научными исследованиями при активном использовании инновационных подходов и информационных технологий, интеллектуальный потенциал ведущих научных школ, а также традиции международного сотрудничества позволяют студенту не только получить глубокие знания, но и быть успешным в современном обществе и экономике знаний.

Томский государственный университет – это вуз с мировым именем, один из лидеров российского образования, привлекающий в свои стены выдающихся ученых и ищущую знаний молодежь со всех уголков России, СНГ, дальнего зарубежья.

За последние десять лет в Томском университете 193 сотрудника стали докторами наук, 830 – кандидатами наук, 17 – лауреатами государственных премий в области науки и образования; 17 студентов стали обладателями медалей Российской академии наук, 114 – медалей и 367 – дипломов Министерства образования и науки за лучшую научную работу студентов; ежегодно свыше 500 студентов становятся стипендиатами российских и зарубежных фондов.

За выдающиеся заслуги в развитии образования, науки и культуры Томский университет в 1967 г. награжден орденом Трудового Красного Знамени, в 1980 г. – орденом Октябрьской революции, в 1978 г. орденом Трудового Красного Знамени

награжден Сибирский физико-технический институт Томского университета, в 1998 г. указом Президента РФ ТГУ внесен в Государственный свод особо ценных объектов культурного наследия народов Российской Федерации.

Университет является членом ряда национальных и международных ассоциаций и союзов, имеет сертификат компании National Quality Assurance о соответствии системы менеджмента качества международному стандарту ISO 9001:2000.

В 2006 г. ТГУ вошел в число первых 17 вузов-победителей Всероссийского конкурса инновационных образовательных программ, проведенного в рамках национального проекта «Образование». Реализация программы придала мощный импульс развитию университета и укреплению его роли в российском и мировом научно-образовательном пространстве, существенно повысила конкурентоспособность выпускников ТГУ.

Томский государственный университет динамично развивается и уверенно смотрит в будущее!

Ректор ТГУ *Г.В.Майер*

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО С УГЛЕРОД-, АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ КВАРЦА

Р.Г. Абдулкаримова

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Новые подходы к созданию композиционных материалов требуют использования нанотехнологий. Получение керамических и композиционных материалов, содержащих наноразмерные фазовые и структурные составляющие, входит в число важнейших проблем XXI в.

Одно из направлений при решении таких задач – это сочетание нескольких технологических приемов, позволяющих направленно изменять структуру материала на стадии подготовки и проведения последующего синтеза]. Использование технологического горения, т.е. самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с предварительной механохимической обработкой (МХО) сырьевого материала для направленного изменения состояния и структуры составляющих компонентов, является одним из эффективных подходов при создании новых материалов. Комплексное использование этих двух приемов в настоящей работе было направлено на решение задач по созданию карбид-, нитридсодержащих композиционных систем.

В качестве оксидной составляющей шихтовой смеси использовался кварц чистотой 98,98%, восстановителем в процессах СВС являлся алюминиевый порошок марки ПА-4. При проведении механохимической обработки кварца применялись модифицирующие добавки: ацетамид CH_3CONH_2 и карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а также 20%-ный водный раствор аммиака.

Механохимическая обработка исследуемых смесей проводилась в планетарно-центробежной мельнице динамического действия. Скорость вращения платформы составляет 700 оборотов в минуту, скорость вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту. Величина ускорения при обработке в центробежной планетарной мельнице достигала 20 g.

Активная форма углеродной добавки и ее равномерное распределение по объему шихтовой СВС-смеси могут быть получены в результате предварительного термического или механохимического зауглероживания частиц, составляющих шихтовую смесь компонентов. Термическое зауглероживание порошковых систем проводилось в электрической печи с вращающимся кварцевым реактором в интервале температур 850–860 °С в токе пропан-бутановой смеси при расходе 20 и 50 см³/мин. Зауглероживание проводилось в течение одного часа при постоянном вращении реактора. Из смеси порошков активированного вместе с углерод-, азотсодержащими соединениями кварца, а также предварительно активированного зауглероженного кварца с алюминием в стехиометрическом соотношении компонентов формовали цилиндрические образцы и проводили СВС в муфельной печи при начальной температуре 700–1000 °С, максимальная температура синтеза достигала 1500–1700 °С.

Следует отметить, что предварительно механоактивированный кварц зауглероживается в большей степени, что, вероятно, связано с дефектностью структуры кварца, а также с наличием включений железа, поступающего со стенок стального сосуда и размалывающих шаров при механической обработке порошка в планетарно-центробежной мельнице. Наличие ультрадисперсных частичек железа на поверхности кварцевых частиц после МХО играет исключительно важную роль при формировании углеродных наночастиц при последующем термическом зауглероживании, вероятно, выполняя роль катализатора этого процесса. Структура термически зауглероженного кварцевого порошка после предварительной МХО

характеризуется наличием тубулярных форм углерода различных размеров и конфигурации на поверхности частиц SiO_2 (рис. 1). Установлено большое разнообразие трубчатых, ленточно-трубчатых образований и частиц, имеющих графитоподобную упаковку слоев. Отличительной чертой процесса зауглероживания после МХО кварца является образование петельчатых волокнистых структур с множеством металлических включений

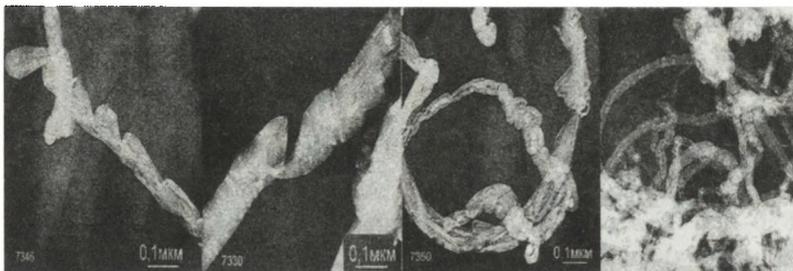


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки углеродных наночастиц, полученных термическим зауглероживанием кварца после МХО

В результате электронно-микроскопических исследований установлена стадийность формирования таких частиц. Началом роста последующего звена могут служить как металлические частицы в канале трубки, так и дефекты в ее многослойной стенке.

Методом рентгенофазового анализа показано, что использование азот- и углерод содержащих модификаторов и термического зауглероживания приводит к увеличению в продуктах СВС карбида кремния, нитридов и оксинитридов алюминия, что способствует повышению огнеупорности и прочности синтезируемого материала.

По результатам исследований можно сделать заключение, что все особенности структуры модифицированного при МХО и зауглероженного диоксида кремния ответственны за специфику последующего взаимодействия частиц SiO_2 с алюминием в процессе горения системы и СВ-синтеза многофазного термически стойкого керамического материала.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ Р- И D-ЛЕМЕНТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ

М.А. Абулхаирова, К.Н. Шумская
Томский государственный университет

Одной из актуальных задач является создание с использованием однотипных технологий и сырья материалов различного назначения: катализаторов, пигментов, терморегулирующих составов, преобразователей электромагнитного излучения, электронных и ионных проводников электрического тока, модификаторов неорганических и полимерных матриц.

Целью работы является получение и исследование свойств смешанных и легированных нано- и микродисперсных оксидных систем/композиций на основе р- и d-элементов периодической системы для последующего создания на их основе полифункциональных материалов.

Задачи исследования: получить и исследовать термические и электропроводящие свойства нестехиометрических оксидных систем на основе титана, циркония, алюминия, магния, цинка, интеркалированных галлием, в зависимости от состава, времени термообработки и хранения в естественных условиях; методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, флуоресценции, ИК-, Фурье-спектроскопии и комбинационного рассеяния исследовать строение оксида цинка в зависимости от состава и размера частиц исходных компонентов, условий получения и обработки; рассмотреть сорбционную, флуоресцентную и терморегулирующую способность полученных систем.

В основе способов достижения цели лежат основные физико-химические закономерности и подходы к созданию и исследованию свойств систем в зависимости от их состава и условий обработки. Основной способ получения

нестехиометрических веществ – твердотельное взаимодействие с предварительным и в процессе синтеза механохимическим активированием систем оксид – галлий, термообработка.

Методом математического моделирования эксперимента нами было установлено оптимальное время предварительного механохимического активирования выбранных систем (25–40 мин). Для последующего активирования процесса синтеза и дополнительной стабилизации полученных систем на основе данных термогравиметрии был выбран режим термообработки ($T = 275, 500$ и $850\text{--}900$ °С).

Нами исследована зависимость сопротивления оксидных систем от содержания вводимого металла, времени отжига, размера зерна исходных оксидов. При увеличении концентрации металла (до 17–22 вес %) на несколько порядков увеличивается электрическая проводимость практически всех рассмотренных систем. Электропроводность системы складывается из электрической проводимости как остатков непрореагировавших веществ, так и модифицированной металлом оксидной матрицы. Исследование зависимости сопротивления соединений от времени отжига показало, что эта зависимость носит экстремальный характер.

Наиболее подробно изучены системы на основе оксида цинка. Оксид цинка измельчался в пневмоциркуляционном аппарате с двумя циклонами и фильтром, классификация порошкообразного материала на фракции проводилась в несущей газовой среде (воздух). Результаты исследования распределения частиц оксида по размерам показали, что их средний размер изменялся от 1,5 до 0,6 мкм. Дальнейшее измельчение и допирование частиц галлием проводили с применением механохимического активирования и термообработки.

Структуру частиц исследовали методами ИК-, Фурье-спектроскопии, комбинационного рассеяния (КР) и рентгеновской дифракции. В спектрах КР наблюдается увеличение второго порядка колебаний ZnO ($170\text{--}210$ см⁻¹),

что может быть связано с уменьшением размерности частиц и появлением нелистовой структуры; наличие последней в направлении $\langle 101 \rangle$ установлено методом рентгеновской дифракции. После измельчения оксида цинка в его структуре появились внутренние напряжения и дефекты, возможно, в виде внедренного в междоузлия ионов цинка, о чем свидетельствует изменение параметров кристаллической решетки. ИК-спектры образцов подтверждают наличие размерного эффекта.

Термические свойства оксида цинка без и с введенным галлием были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследование спектров люминесценции проводилось на спектрофлуорофотометре RF-5301 PC Shimadzu. Длина волны возбуждения 360 нм. При уменьшении размера оксида цинка наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции в области 470–500 нм и увеличение свечения в области 390–410 нм. С увеличением концентрации вводимого галлия интенсивность люминесценции уменьшается.

Известно, что увеличение концентрации свободных электронов в оксидных полупроводниках при легировании донорными или акцепторными примесями приводит к резкому уменьшению пропускания и росту отражательной способности в ИК-области спектра. Увеличивая электропроводность оксида цинка, например за счет активирования галлием или варьирования содержанием внедренного междоузельного цинка, можно добиться увеличения отражения ИК-излучения; при этом также наблюдается сдвиг полосы люминесценции в синефиолетовую область, что можно использовать для создания люминесцирующих терморегулирующих покрытий.

Таким образом, показано, что активирование низкоразмерных оксидов р- и d-элементов перспективно для создания терморегулирующих, светоперераспределяющих и электропроводящих композиций.

ПОДГОТОВКА РУКОВОДИТЕЛЕЙ (ТОП- МЕНЕДЖЕРОВ) И БИЗНЕС-КОМАНД МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РЕГИОНАХ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Т.В. Аксютичева

Томский государственный университет

В докладе рассматриваются проблемы подготовки руководителей (топ-менеджеров) и бизнес-команд малых инновационных предприятий, специализирующихся на производстве наноматериалов. Для многих малых инновационных предприятий наиболее остро стоит проблема нехватки высококвалифицированных специалистов юридического и экономического направлений. Спецификация инновационного бизнеса предполагает нетрадиционные для обычного бизнеса процедуры и процессы. По данным проведенного мониторинга, 12 выявленных проблем из 18 так или иначе связаны с функциями специалистов экономической направленности. Большинство проектов реализуется неэффективно из-за этой проблемы, а тем специалистам, которые уже работают в этой сфере, часто не хватает знаний специфики инновационного бизнеса и практических навыков, многие малые инновационные предприятия не могут пользоваться услугами сторонних организаций, опять-таки из-за специфики документации и требований к оформлению финансовой отчетности.

Для решения этой проблемы нужно использовать не отдельные мероприятия и способы, а комплексную программу, которая будет давать максимальные, а главное – долговременные (стратегические) результаты. Стратегическая направленность данной программы заключается в создании постоянно пополняющейся базы высококвалифицированных кадров в области менеджмента,

финансов, логистики, маркетинга со специализацией на инновационных проектах, реализующей идеи, связанные с нанотехнологиями и наноматериалами, а также формирование бизнес-команд на основе имеющейся базы. В процессе их формирования будет решаться проблема психологической совместимости участников команды и максимизации эффективности ее работы.

Вся программа должна осуществляться на основе сотрудничества малых инновационных предприятий, высших и профессиональных учебных заведений, научно-учебных центров, бизнес-инкубаторов и других заинтересованных участников.

Комплексная программа должна реализовывать 3 этапа: выявление интеллектуально одаренной молодежи (как на химических, физических, так и экономических и юридических факультетах), информационное сопровождение и практическая подготовка специалистов-экономистов, внедрение подготовленных специалистов в реальный инновационный проект.

На первом этапе необходима программа, которая заинтересует инициативную интеллектуально одаренную молодежь и позволит выделить наиболее перспективных участников, с которыми будет продолжена дальнейшая работа. К таким мероприятиям можно отнести конференции, олимпиады, деловые игры.

На втором этапе необходим комплекс мероприятий, которые позволят раскрыть и сформировать инновационную компоненту личности, углубить знания и приобрести необходимые навыки для дальнейшей работы уже в реальной бизнес-команде по реализации конкретного инновационного проекта. На этом же этапе создается база данных имеющихся специалистов с указанием их места и времени обучения, результатов научной деятельности (публикации, участие и призовые места на конференциях, олимпиадах, конкурсах) и дополнительных личностных характеристик. На втором этапе будут разрабатываться и проводиться семинары, тренинги, деловые игры с определенной направленностью,

моделированием реальных ситуаций, стажировка в малых инновационных предприятиях, бизнес-инкубаторе и т.д.

Третий этап предполагает уже непосредственное формирование эффективной бизнес-команды на основе имеющийся базы данных, с привязкой к конкретному проекту и его практическую реализацию.

Для подготовки руководителей (топ-менеджеров) малых инновационных предприятий будет проводиться «специализация» наиболее перспективных участников программы. Специализация будет предполагать прохождение специальных тренингов, деловых игр, развитие лидерских качеств, самоменеджмента, получение необходимых дополнительных умений и навыков с учетом специфики бизнеса нанотехнологий и наноматериалов.

Для успешной реализации программы необходима личная заинтересованность студентов и молодых ученых в участии в ней. Для студентов мотивационными факторами будут являться:

- 1) наличие призовых мест в конференциях и олимпиадах;
- 2) возможность получать дополнительную стипендию за успешную научную деятельность;
- 3) получение практических навыков работы на инновационном предприятии;
- 4) последующее трудоустройство после окончания вуза или участие и разработка собственного инновационного проекта;
- 5) возможность реализации своих личных амбиций.

Малым инновационным предприятиям по производству наноматериалов данная программа позволит:

- 1) решить проблему нехватки высококвалифицированных управленческих кадров;
- 2) решить проблему подготовки и подбора руководителей инновационных предприятий;
- 3) решить проблему формирования бизнес-команды;
- 4) снизить издержки на подготовку и поиск необходимого персонала, в первую очередь управленческого, и т.д.

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Т.А. Алексеева, Н.А. Третьякова

Уральский государственный технический университет

Особый интерес для прогнозирования результатов гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфидов металлов и соединений на их основе представляет выявление физико-химических закономерностей и отдельных факторов, учет которых обеспечивает разработку условий их целенаправленного и воспроизводимого синтеза для последующего использования в качестве функциональных материалов в оптоэлектронике и сенсорной технике.

В настоящей работе была исследована кинетика осаждения сульфида свинца из реакционной смеси, компоненты которой на стадии ее приготовления были подвергнуты как предварительному охлаждению, так и предварительному нагреву в пределах температурного интервала 275–369 К. В ходе эксперимента исследуемые водные растворы предварительно охлаждались до 275 ± 1 К в холодильнике с последующей выдержкой при этой температуре в течение 30 мин и предварительно нагревались в термостате с выдержкой в закрытом объеме при 369 ± 1 К в пределах указанного выше временного интервала. В последующем все водные растворы компонентов реакционной смеси приводились к температуре синтеза – 298 К и использовались для составления реакционной ванны.

Полученные кинетические кривые показали, что в результате предварительного нагрева растворов образование сульфида свинца в объеме реакционной смеси начинается сразу же после сливания всех ее компонентов. Практически одновременно начинается рост пленки на подложке. Использование же в составе реакционной смеси предварительно охлажденных компонентов сдвигает время

начала образования фазы PbS в объеме раствора до 150 мин, в течение которого реакционная смесь остается относительно прозрачной. Однако при помещении в нее подложки с первых же минут наблюдается активный рост пленки, иначе говоря, формирование слоя PbS на подложке происходит в отсутствие процесса в объеме раствора. Можно предположить, что установленные различия в поведении реакционной смеси будут оказывать непосредственное влияние как на механизм зародышеобразования твердой фазы, так и на ее последующий рост.

Электронно-микроскопические исследования полученных пленок PbS показали, что в слое, полученном при применении в реакционной смеси предварительно нагретого раствора соли свинца, кристаллиты имеют размеры $0,35 \div 0,50$ мкм, они более плотно упакованы по сравнению с пленкой, полученной при использовании раствора с предварительным охлаждением, где размеры кристаллитов составляют $0,50 \div 0,75$ мкм.

Обнаружено, что большее влияние температурная предыстория оказывает на сенсорные свойства пленок PbS при определении в воздушной среде диоксида азота. Наибольшим откликом обладают слои, полученные в течение 70–90 мин с использованием предварительно охлажденной соли свинца до 275 К. Изменение сопротивления пленок PbS уже за 20 с контакта с концентрацией газа составляет не менее 79–82 %. Этот факт говорит о хороших динамических характеристиках слоев, может быть использован для экспресс определения содержания NO_2 в воздухе путем ограничения времени контакта сенсора с газом на уровне 10–15 с без ухудшения точности анализа. Следует также отметить, что пленки PbS надежно обеспечивают устойчивое обнаружение NO_2 в воздухе уже при концентрации $0,05 \text{ мг/м}^3$, что на 50–60 % ниже ПДК. Проведенные предварительные исследования по оценке селективности отклика в присутствии сопутствующих газов O_2 , CH_4 , CO_2 , H_2 показали, что их вклад в величину сигнала не превышает 3 % в условиях превышения их содержания над NO_2 в 10^3 – 10^4 раз.

ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМАХ $\text{Ag}_2\text{X}-\text{AgBiX}_2-\text{PbX}$ (X–Se, Te)

К.Н. Бабанлы, Н.Б. Бабанлы, И.И. Алиев

Институт химических проблем НАН Азербайджана

В последние годы значительно возрос интерес к узкозонным полупроводникам на основе теллуридов и селенидов тяжелых металлов как к перспективным термоэлектрическим материалам. Варьирование состава и кристаллической структуры этих веществ открывает широкие возможности для улучшения их термоэлектрических свойств.

В данной работе представлены результаты изучения фазовых равновесий в четверных системах $\text{Ag}-\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Se}(\text{Te})$ по плоскостям $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{AgBiSe}_2-\text{PbSe}$ (А) и $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{AgBiTe}_2-\text{PbTe}$ (Б).

Синтезы исходных соединений и сплавов исследуемых систем проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па) в кварцевых ампулах.

Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 , обладающим чистой ионной проводимостью по катиону Ag^+ , построены различные политермические сечения, изотермические сечения при 500 и 800 К, а также проекции поверхностей ликвидуса систем (А) и (Б).

Установлено, что система (А) является квазитройной плоскостью соответствующей четверной системы. Боковая система $\text{AgBiSe}_2-\text{PbSe}$ характеризуется образованием непрерывного ряда высокотемпературных твердых растворов с примитивной кубической решеткой (γ -фаза). При этом наблюдается практически линейное изменение периода кубической решетки в интервале $5,822 \div 6,125 \text{ \AA}$. Образование

γ -фазы приводит к сильному понижению температуры полиморфного превращения AgBiSe_2 от 590 К до ниже комнатной (~10 мол. % PbSe). Область гомогенности γ -фазы несколько (3–4 мол. %) проникает вглубь концентрационного треугольника (А).

Система (А) имеет фазовую диаграмму с моновариантным эвтектическим равновесием и в субсолидусной области состоит из двухфазных смесей $\text{Ag}_2\text{Se}+\gamma$.

Система (Б) также характеризуется образованием широкой полосы непрерывных высокотемпературных твердых растворов (δ) с кубической структурой вдоль боковой системы $\text{PbTe}-\text{AgBiTe}_2$. Эти твердые растворы образуют непрерывную двухфазную область с Ag_2Te . При понижении температуры происходит твердофазовое разложение AgBiTe_2 и частичный распад δ -твердых растворов вблизи этого соединения с образованием гетерогенных областей $\delta+\text{Ag}_2\text{Te}+\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\delta+\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{PbBi}_4\text{Te}_7$.

Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей вычислены активность и парциальные молярные термодинамические функции серебра ($\Delta\bar{G}, \Delta\bar{H}, \Delta\bar{S}$) в сплавах в интервале температур 298÷400 К. Анализ изотерм этих функций, особенно, парциальной энтропии, показал их воспроизводимость и высокую чувствительность к изменению состава твердых растворов и фазового состава гетерогенных сплавов. Это позволило использовать метод ЭДС для уточнения границ фазовых областей и направления коннодных линий в двухфазных областях исследуемых систем.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ

В.Ш. Алиев, И.А. Бадмаева

Институт физики полупроводников СО РАН

Тонкие органические пленки, сформированные методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), являются удобным модельным объектом для изучения физико-химических закономерностей топохимической фотополимеризации в низкоразмерных системах. В данной работе методами ИК-спектроскопии МНПВО, спектроскопии комбинационного рассеяния света, УФ-спектроскопии, многоугловой эллипсометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведены сравнительные исследования процессов фотополимеризации тонких пленок ЛБ (1–4 монослоев) Рb-солей длинноцепных алкиновых кислот с концевой и внутренней тройной связью: 23-тетракозиновой $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{21}\text{COOH}$ (1) и 2-докозиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ (2) под действием ультрафиолетового излучения. Такие соединения могут быть использованы в качестве электронных резистов в нанолитографии с разрешением 20–50 нм и в сенсорных устройствах на основе органических проводящих ультратонких пленок. Поэтому исследование кинетических закономерностей их фотополимеризации представляет практическое значение.

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что пленки представляют собой высокоупорядоченную систему с транс-конфигурацией алкильных цепей. Определено состояние координационного комплекса RbCOO^- в молекулярной упаковке слоя ЛБ. Показаны отличия в организации моно- и бислоя. Исследована динамика изменений состояния комплекса RbCOO^- в процессе фотополимеризации. По изменению интенсивности полос

поглощения, отвечающих колебаниям тройной связи, рассчитана степень полимеризации в зависимости от времени облучения. Установлено, что кинетические закономерности скоростей фотополимеризации зависят от числа слоев. Из данных ИК-измерений следует, что в процессе полимеризации не происходит значительных изменений в конфигурации метиленовых цепей: сохраняется транс-конфигурация, не нарушается структурная упорядоченность молекул в пленке.

КРС исследования позволили заключить, что в процессе фотополимеризации происходит разрыв тройных связей с образованием системы сопряженных двойных, которым в спектрах соответствует пик при $\sim 1635 \text{ см}^{-1}$.

Предложена оригинальная модель двумерной реакционной кинетики моноацетиленовых соединений, основанной на предположении о том, что решающую роль в фотополимеризации играет взаимодействие фотовозбужденных молекул с их окружением. Составлено кинетическое уравнение в дифференциальной форме для степени превращения слоя в произвольный момент времени $\alpha(t)$. Модельные зависимости $\alpha(t)$ хорошо описывают наблюдаемые экспериментальные кривые. Сопоставление экспериментальных и расчетных кривых показало, что наблюдаемое насыщение зависимостей $\alpha(t)$ для монослоев на уровне 0,5-0,6 может быть объяснено увеличением среднего расстояния между мономерами в слое в процессе полимеризации. Было найдено, что экспериментальная зависимость $\alpha(t)$ для моно- и бислоя соли кислоты (1) практически одинаковая, что указывает на слабую взаимосвязь процессов полимеризации в смежных слоях.

Наоборот, для соли кислоты (2) было обнаружено, что степень полимеризации значительно выше для бислоевой, чем для монослойной пленки. Такое поведение обусловлено межслоевым взаимодействием карбоксильных групп в кислоте (2), которое способствует пространственной координации молекул в бислое. Эффект межслоевой

координации в бислоях объясняет высокие значения α для толстых пленок, содержащих 20 и более ЛБ слоев. Кроме этого, модельный расчет показал, что наиболее медленным процессом при фотополимеризации является зарождение цепей (образование димеров).

Экспериментально было найдено, что степень превращения увеличивается при увеличении поверхностного давления в процессе формирования пленок. Моделирование показывает, что возможной причиной этого увеличения является изменение количества соседей в пленке с 4 до 6, т.е. изменение упаковки молекул в слое.

ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФАЗ НА ОСНОВЕ ТИОИТТЕРБИАТА КАЛЬЦИЯ

*Б.А. Ананченко, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова,
Е.Г. Фоминых, Е.В. Кошурникова*
Вятский государственный университет

Дефектные фазы на основе титтербиата кальция кристаллизуются в орторомбической решетке типа Yb_3S_4 , где ионы Yb^{2+} замещены на ионы Ca^{2+} и интересны как потенциальные сульфидпроводящие твердые электролиты.

Синтез CaYb_2S_4 и образцов со сверхстехиометрическим содержанием CaS и Yb_2S_3 приводили керамическим методом из оксидов кальция и иттербия (III) в потоке аргона с сероуглеродом в качестве сульфидирующего агента.

Все синтезированные и отожженные образцы были аттестованы методом РФА, позволяющим изучить фазовый состав, структуру и наличие возможных примесей. Рентгенофазовое исследование образцов в области $(100-x)\text{CaS} - x\text{Yb}_2\text{S}_3$, где $x = 47-55$ мол. % Yb_2S_3 , показало наличие одной фазы – CaYb_2S_4 , которая кристаллизуется в ромбической структуре типа Yb_3S_4 . Таким образом, синтезированные образцы можно представить как фазы $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x\text{Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - y\text{CaS}$ (где x меняется от 0 до

10 мол. % Yb_2S_3 , а у – от 0 до 6 мол. % CaS), а общие химические формулы для ТР максимальных концентрации можно записать как $\text{CaYb}_{1,88}\text{S}_{3,82}$ и $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_2\text{S}_{0,9}$.

Исследование температурной зависимости комплексной электропроводности проводили в интервале температур 298–833 К. Для образцов всех составов в исследуемой системе на зависимостях $\lg\sigma=f(10^3/T)$ наблюдается изменение наклона при температурах 470–550 К в области с избытком CaS в CaYb_2S_4 , и 450–510 К в области с избытком Yb_2S_3 в CaYb_2S_4 . Энергия активации электропроводности в области, отвечающей ионной проводимости, лежит в пределах от 0,15 до 0,67 эВ. Электропроводность в фазах с избытком сульфида кальция в CaYb_2S_4 на 1–1,5 порядка больше, чем в фазах с избытком Yb_2S_3 , что может быть обусловлено увеличением вклада электронной составляющей проводимости при легировании CaYb_2S_4 сульфидом кальция за счет неполной ионизации вакансий в подрешетке иттербия, так как иттербий поливалентен и легко меняет степени окисления.

Электронные числа переноса измеряли поляризационным методом Хебба – Вагнера. При исследовании электронных чисел переноса было показано, что вольт-амперные характеристики для твердых растворов CaS в CaYb_2S_4 не имеют площадок, отвечающих электронному току насыщения. Отсутствие результатов в случае применения поляризационного метода позволяет сделать вывод об увеличении вклада электронной составляющей проводимости при легировании CaYb_2S_4 сульфидом кальция за счет неполной ионизации вакансий в подрешетке иттербия. Электронные числа переноса в твердых растворах Yb_2S_3 в CaYb_2S_4 невелики ($t_e \sim 10^{-2}$), что характеризует эти фазы как смешанные проводники с преимущественно ионным типом носителей.

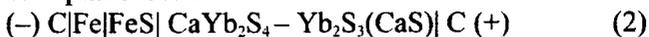
Средние ионные числа переноса, полученные по методу ЭДС, слабо зависят от состава и температуры, однако несколько повышаются при температуре 603 К, близкой к нижнему пределу температурного электролитического

интервала. Это может быть связано с уменьшением возможности термической диссоциации, сопровождающейся появлением свободных электронов при понижении температуры. На основании данных о числах переноса можно сделать вывод, что стехиометрический CaYb_2S_4 и твёрдые растворы Yb_2S_3 на его основе являются проводниками с преимущественно ионным типом носителей.

Выполненное кондуктометрическое исследование кристаллов CaYb_2S_4 и фаз на его основе позволило определить коэффициенты самодиффузии по уравнению Эйнштейна и энергии активации самодиффузии:

$$D_3 = f \cdot \frac{\sigma \cdot \bar{t}_i \cdot T \cdot K}{C_0} \quad (9)$$

Коэффициенты диффузии основных носителей ионов серы определяли методом потенциостатической хроноамперометрии в ячейке



при условии, что эффективная глубина диффузии мала по сравнению с длиной исследуемого образца. Эффективные коэффициенты диффузии основного носителя определяли в зависимости от количества содержания сверхстехиометрической примеси Yb_2S_3 в CaYb_2S_4 . Значения эффективных коэффициентов диффузии представлены в таблице.

Эффективные коэффициенты диффузии, самодиффузии и энергии активации диффузии сульфид иона в системе $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x$ мол. % Yb_2S_3

x	D , (cm^2/c) при T, K			\tilde{D}_i (cm^2/c) при T, K	E_D , эВ
	653	673	693	693	
0	$4,46 \cdot 10^{-11}$	$6,28 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$4,73 \cdot 10^{-15}$	0,79
2	$3,70 \cdot 10^{-9}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$	$6,89 \cdot 10^{-9}$		0,61
4	$4,13 \cdot 10^{-9}$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	$7,11 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-12}$	0,52
6	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$2,91 \cdot 10^{-9}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$	$0,98 \cdot 10^{-13}$	0,41
10	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$4,24 \cdot 10^{-9}$		0,7

Коэффициенты самодиффузии превышают коэффициенты эффективной диффузии основного носителя. Такое соотношение возможно в случае сильно разупорядоченной решетки с большой концентрацией вакансий, взаимодействие которых может привести к образованию ассоциатов и уменьшению эффективных коэффициентов диффузии основного носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-96353

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М.В. Анищенко, А.А. Морев, А.К. Шульга
Томский государственный университет

Инверсионные электроаналитические методы располагают большим арсеналом методик, позволяющих проводить определение широкого круга химических элементов в различных объектах с высокой чувствительностью. Однако метрологические характеристики методик анализа во многом ограничиваются из-за несовершенства электродных систем.

Повысить избирательность метода ИВА можно путем использования модифицированных электродов и/или введения в электрохимическую ячейку специфических реагентов, способных образовывать с определяемым элементом электроактивные комплексы. При этом зачастую достигается более низкий предел обнаружения, что позволяет проводить измерение аналитического сигнала без предварительного концентрирования, существенно сократить процедуру анализа во времени и снизить расход реактивов. Кроме того, уменьшение количества операций при пробоподготовке способствует устранению субъективного

(человеческого) фактора, благодаря чему создаются условия для минимизации случайной и систематической составляющей погрешности измерений и получения наиболее достоверной информации о составе исследуемого объекта.

Наибольшее распространение в вольтамперометрии получили металлические электроды, изготовленные из благородных металлов. Улучшить их характеристики можно путем перехода от макрофазы электродного материала к дисперсным системам, представляющим собой включения большого количества электроактивных частиц, где повышение общего аналитического сигнала будет достигаться за счет суммирования сигналов реакций, протекающих на таких центрах. Причем очевидно, что для развития краевой поверхности, на которой и протекает электрохимическая реакция, необходимо, чтобы степень дисперсности была достаточно высокой, но при этом не терялись металлические свойства материала, т. е. металл не переходил в ионную форму.

Ранее проведенные нами исследования [1] показали возможность восстановления наноразмерных частиц серебра в полимерной матрице из трифторацетата серебра. При термообработке сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой наблюдали выделение серебра на поверхности. Этому процессу предшествует образование наноразмерных частиц металла в растворе сополимера. Растворители способствуют гомогенному распределению соли металла в растворе и одновременно могут являться восстановительной средой по отношению к ионам серебра, а молекулы сополимера стабилизируют дисперсную фазу, непосредственно участвуя в процессе формирования частиц металла.

Наличие наноразмерных частиц в системах органический растворитель – трифторацетат серебра показано с помощью метода АСМ. Изображения частиц, нанесенных на поверхность кремния, представлены на рис. 1. Размер частиц составляет 50–500 нм.

Апробация электродов с наноразмерными частицами серебра была проведена на системе Fe(II)/Fe(III). Методом факторного планирования эксперимента были установлены оптимальный состав полимерной пленки МАК:ММА (1:6) +0,005% ТФААg и оптимальные условия определения различных форм железа: для Fe(II) – фоновый электролит 0,1 М KCl, $\varphi_3 = -1,2$ В; для Fe(III) – фоновый электролит 0,1 М NH₄Cl, $\varphi_3 = -1,6$ В. В зависимости от содержания определяемых ионов в пробе время электролиза может варьироваться от 20 до 180 с. Аналитический сигнал Fe(II) и Fe(III) линеен в интервале от 0,05 до 10 мг/дм³.

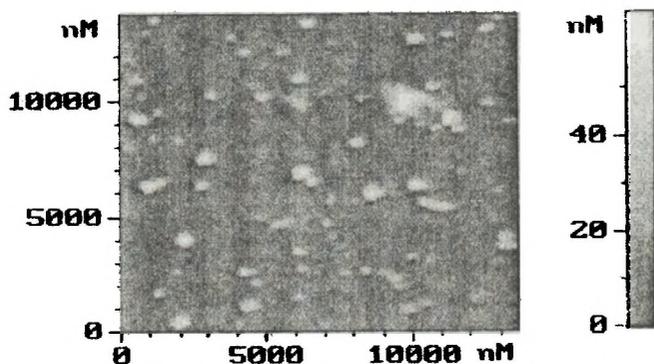


Рис. 1. АСМ-изображение частиц серебра, полученных в композиционном растворителе (метилцелозольв-бутилацетат-толуол), содержащем CF₃COOAg (0,1 М)

В литературе [3] имеются сведения о возможности получения наночастиц золота в полиметилметакрилате. Аналогично с формированием электродов с наночастицами серебра в полимерных пленках мы предполагаем возможность создания электродов, модифицированных наночастицами золота. Разработка таких электродов позволит решить проблему определения As, Hg, Se и др.

Литература

1. Анищенко Е. В. , Анищенко М. В. , Лямина Г. В. // Полифункциональные химические материалы и технологии.

Материалы Российской научно-практической конф. Томск, 2004. С. 5–6.

2. Анищенко М.В., Юшка Т.И., Морев А.А., Шелковников В.В. // Полифункциональные химические материалы и технологии. Материалы Российской научно-практической конф. Томск, 2007. С. 191–194.

3. Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А. и др. // Вестник Нижегород. ун-та. 2004. № 1. С. 170–174.

УГЛЕОТЛОЖЕНИЕ НА КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА МЕТАНА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

*Л.А. Аркатова¹, Л.Н. Курина¹, Н.И. Косова¹,
В.Н. Белоусова¹, Ю.С. Найбороденко², Н.Г. Касацкий²,
Н.Н. Голобоков²*

¹Томский государственный университет

²Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Многие процессы каталитической переработки углеводородов (крекинг, риформинг, паровая конверсия, алкилирование и т.д.) сопровождаются образованием углеродсодержащих осадков [продуктов уплотнения (ПУ)], блокирующих активную поверхность и являющихся одной из основных причин дезактивации катализаторов. Поэтому изучение особенностей углеотложения имеет большое теоретическое и прикладное значение. Зауглероживание может сопровождаться как полной, так и частичной экранировкой поверхности катализатора с сохранением морфологии или полным преобразованием, например до морфологии клубка волокон. В этих случаях образуются углерод-минеральные композиции (УМК) с поверхностью, представленной углеродными или углеродными и минеральными компонентами.

В данной работе исследованы процессы зауглероживания катализаторов на основе алюминиды никеля в процессе конверсии метана углекислым газом. Показано, что максимальное количество продуктов уплотнения наблюдается для катализаторов, содержащих значительные количества свободного металлического никеля. В принципе катализаторы, содержащие в своем составе металлы (Fe, Co, Ni, Pt и др.), способны образовывать карбиды (т.е. достаточно прочные связи металл–углерод), формирование продуктов углеотложения на которых происходит через стадию образования элементарного углерода при разложении углеводородов различного состава на поверхности катализатора, и последующее его растворение и диффузию через объем металлической частицы.

Также исследована морфология серии катализаторов УКМ. Например, показано, что поверхность исходного образца $Ni_3Al (+Mo)$ достаточно однородна, имеет небольшое количество вкраплений со средним размером 100 нм. Она рассечена на отдельные составляющие размером 15–20 нм, между которыми наблюдаются ярко выраженные щели с шириной 0,5–1 мкм и различной протяженности (около 50 мкм). Поверхность относительно плотная, практически не содержит пор, однако фрагментально можно наблюдать глобулы диаметром примерно 0,5 мкм. При более детальном изучении структуры данного катализатора (при увеличении в 10000 раз) можно обнаружить кратеры диаметром 1–2 мкм.

После испытания данного катализатора в процессе УКМ было выявлено значительное изменение структуры. Из рис. следует, что поверхность зачехлена фазами со структурой, приближающейся к глобулярной. Размер данных фаз колеблется в пределах 0,3–1,3 мкм.

Причем, как следует из рис., можно наблюдать плавный переход интенсивности окраски в радиальном направлении единичной глобулы, что может служить предположением о многофазности последней. Также наблюдается небольшое количество углеродных волокон, инициаторами роста которых могут быть металлический никель и молибден.

Электронно-микроскопические исследования различных видов фаз позволили предложить модель строения частицы сажи в виде полиэдра.

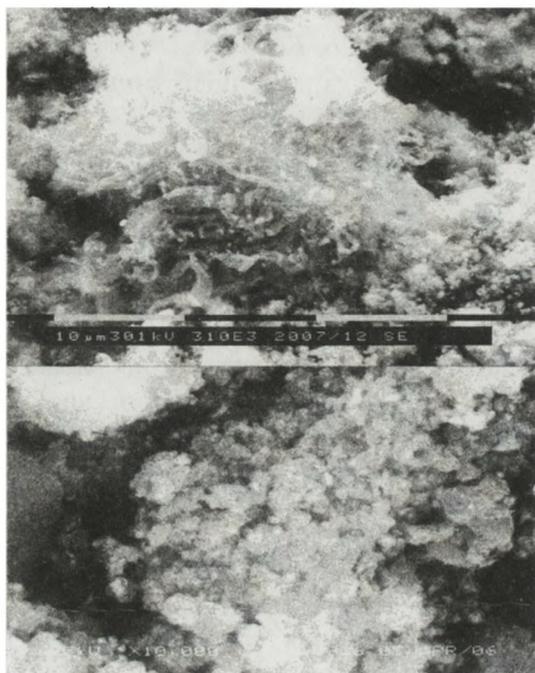


Рис. Морфология катализатора Ni_3Al (модифицированного молибденом), закоксованного в ходе углекислотной конверсии метана при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ и молярном соотношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$.

С помощью дифференциального термического анализа показаны закономерности выгорания продуктов углеотложения на исследуемых катализаторах.

При введении в состав катализатора переходных металлов углеотложение снижается.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $Tl_5Te_3-Tl_4Nd(Cu)Te_3-Tl_9BiTe_6$

*С.З. Имамалиева, З.Э. Салимов, Ф.Н. Гусейнов,
М.Б. Бабанлы*

Бакинский государственный университет

Теллурид таллия с висмутом Tl_9BiTe_6 считается перспективным матричным соединением для создания новых термоэлектрических материалов [1, 2]. Он кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (пр.гр. $I4/mcm$) [3, 4]. В структуре Tl_9BiTe_6 можно выделить перовскитоподобную последовательность октаэдров из атомов теллура, внутри которых расположены атомы висмута и таллия. Большое содержание тяжелых атомов таллия и висмута и их статистическое чередование в октаэдрических позициях обеспечивают низкую теплопроводность и высокую термоэлектрическую добротность Tl_9BiTe_6 .

В системах $Tl-Nd(Cu)-Te$ образуются тройные полупроводниковые соединения Tl_4NdTe_3 , Tl_9NdTe_6 и Tl_4CuTe_3 , также являющиеся структурными аналогами Tl_5Te_3 . Учитывая это, для получения твердых растворов на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 нами исследованы фазовые равновесия в четверных системах $Tl-Nd(Cu)-Bi-Te$ по концентрационным плоскостям $Tl_5Te_3-Tl_4NdTe_3-Tl_9BiTe_6$ (I) и $Tl_5Te_3-Tl_4CuTe_3-Tl_9BiTe_6$ (II).

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих элементов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500–1000 ч) при температуре 600 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА. Для уточнения границ твердофазовых областей, в том числе областей гомогенности фаз, использовали микроструктурный анализ, измерения микротвердости сплавов и ЭДС. Нами составлены концентрационные цепи типа

(-) Tl (тв) | глицерин + KCl + TlCl [[Tl-Nd(Cu)-Bi-Te] (тв) (+)
(I) и измерены их ЭДС в интервале температур 300–430 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 и 600 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса систем (I) и (II).

Установлено, что обе изученные системы характеризуются образованием непрерывных твердых растворов. Система (II) является квазитройной плоскостью соответствующей четверной системы и образует фазовую диаграмму без точек экстремума на поверхностях ликвидуса и солидуса. Система (I) не является квазитройной в силу инконгруэнтного плавления соединения Tl_4NdTe_3 .

На основании данных T-x-y диаграммы и ее изотермических сечений выбраны составы раствор-расплавов и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена – Стокбаргера.

В работе также приводятся результаты исследования термоэлектрических свойств твердых растворов систем (I) и (II), богатых Tl_9BiTe_6 , свидетельствующие о наличии среди них фаз с хорошими термоэлектрическими показателями.

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т.77. №1. С.3–21.
2. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. // J. All. Comp. 2003. Vol.352. 3.275–278.
3. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. // Ж. неорган. Химии. 1985. Т.30. №9. С. 2356–2360.
4. Doert T., Böttcher P. // Z. Kristallogr. 1994. Bd. 209. S. 95.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_5Te_2\Gamma$ ($\Gamma=Cl, Br, I$) И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

*Д.М. Бабанлы, С.В. Аскерова, И.М. Бабанлы,
Ю.А. Юсубов*
Бакинский государственный университет

В последние годы значительно возрос интерес к сложным теллуридам таллия как к матричным соединениям для разработки термоэлектрических материалов. Это стимулирует поиск новых многокомпонентных фаз на их основе. Решение этой проблемы в значительной степени связано с исследованием фазовых равновесий в сложных системах на основе узкозонных полупроводниковых теллуридов таллия [1].

Исследование фазовых равновесий в системах $Tl-Te-\Gamma$ ($\Gamma=Cl, Br, I$) показало образование в них тройных соединений типа $Tl_5Te_2\Gamma$. Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (пр. гр. $I4/mcm$) и образуют широкие области гомогенности по квазибинарным разрезам $Tl\Gamma-Tl_2Te$ [2, 3].

Известны также тройные катионзамещенные аналоги Tl_5Te_3 : $Tl_4B^{IV}Te_3$, $Tl_9B^VTe_6$. Один из представителей этого класса соединений – Tl_9BiTe_6 считается перспективным базовым соединением для создания новых термоэлектрических материалов [4]. Это соединение образует непрерывный ряд твердых растворов с Tl_2Te [5].

Учитывая вышеизложенное, в данной работе с целью получения новых четырехкомпонентных фаз переменного состава со структурой Tl_5Te_3 изучены фазовые равновесия в системах $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_5Te_2\Gamma$.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из элементарных Tl , Bi , Te высокой степени чистоты и предварительно синтезированных соединений $Tl\Gamma$ в

вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500–1000 ч) при температуре 650 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей типа

(–) Tl (тв) | глицерин + KCl + TlCl | (Tl–Te–Г) (тв) (+) (1)
в интервале температур 300–430 К.

Построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 600 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса вышеуказанных систем.

Установлено, что все три изученные системы стабильны ниже солидуса и характеризуются образованием широких твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (δ -фаза). Области гомогенности Tl_2Te (α -фаза) и двухфазные поля ($\alpha+\delta$) занимают не более 10 мол. % площади соответствующих концентрационных треугольников вблизи Tl_2Te .

Однако эти системы в целом неквазибинарны в связи с инконгруэнтным плавлением соединений $Tl_5Te_2Г$.

На основании фазовых диаграмм разработаны методики и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом направленной кристаллизации.

В работе также обсуждаются результаты изучения термоэлектрических свойств полученных твердых растворов систем Tl_2Te – Tl_9BiTe_6 – $Tl_5Te_2Г$.

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т.77. №1. С.3.
2. Алиева Р.А., Бабанлы И.М., Бабанлы Д.М., Алиев И.И. // Хим. проблемы. 2004. №4. С. 83–88.
3. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. // Хим. проблемы. 2005. №2. С.149–151.
4. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. // J. All. Comp. 2003. Vol.352. P.275–278.
5. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А // Ж. неорганической химии. 1985. Т. 30. №9. С. 2356–2359.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ МЫШЬЯКА

*М.Б. Бабанлы, Т.М. Ильяслы, З.С. Алиев
Г.М. Велиева, Г.В. Мурадова*

Бакинский государственный университет

Халькогениды мышьяка и сплавы на их основе обладают интересными полупроводниковыми и фотоэлектрическими свойствами как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Однако, несмотря на подробное изучение различных физико-химических свойств систем As-S(Se) в кристаллическом и стеклообразном состояниях, термодинамические свойства стекол и процессов их кристаллизации не исследованы.

В данной работе представлены результаты исследования систем As-S(Se) в стеклообразном и кристаллическом состояниях методом РФА и измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа

$(-)\text{As (тв)} \mid \text{жидкий электролит, As}^{3+} \mid [\text{As-S(Se)}] \text{ (тв.) (+)} \quad (1)$
в интервале температур 300–380 К.

В цепях типа (1) правыми электродами служили стеклообразные или равновесные кристаллические сплавы исследуемых систем. В качестве электролита использовали глицериновый раствор KCl с добавлением AsCl_3 .

Системы As-S(Se) характеризуются образованием широких областей стеклообразования. Стеклообразные образцы готовили сплавлением соответствующих элементарных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах с последующей закалкой на воздухе. Равновесные кристаллические образцы получали путем длительного (до 2000 ч) ступенчатого термического отжига литых негомогенизированных сплавов.

По данным измерений ЭДС цепей типа (1) для стеклообразных сплавов построены графики концентрационных зависимостей ЭДС, которые позволили определить области стеклообразования. Показано, что в системе As-S область стеклообразования простирается от 6 до 45 мол. % As, а в системе As-Se – от 0 до 60 мол. % As.

По результатам измерения ЭДС рассчитаны парциальные термодинамические функции мышьяка в стеклообразных и кристаллических образцах систем As-S(Se). На основании парциальных молярных величин стеклофаз интегрированием уравнения Гиббса – Дюгема вычислены их термодинамические функции смешения.

Из парциальных молярных функций мышьяка в равновесных кристаллических образцах вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений As_2S_3 , AsS, As_2Se_3 и AsSe.

Используя полученные данные по интегральным термодинамическим функциям указанных соединений в стеклообразном и кристаллическом состояниях, рассчитаны их теплота, свободная энергия Гиббса и энтропия кристаллизации.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ ЛЕТУЧИХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ

А.М. Бадалян, О.В. Поляков, Л.Ф. Бахтурова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Низкотемпературный синтез пленок функциональных материалов из паров летучих соединений с активацией удаленной плазмой (RPE CVD – Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) перспективен для применения в нанотехнологиях, так как позволяет получать тонкопленочные материалы высокой чистоты с заданными свойствами. В основе метода лежит превращение паров

молекулярных предшественников при их взаимодействии с активированными в разряде атомами плазмообразующих газов с последующим осаждением продуктов на поверхность нагретой подложки с образованием тонких слоев.

При исследовании процессов синтеза пленок карбонитрида кремния из летучих силильных производных несимметричного диметилгидразина [1] было замечено, что качество полученного материала существенно улучшается, если в химическом строении пленки сохранены C(sp³)-N связи – фрагменты исходного мономера. Это натолкнуло нас на мысль использовать для синтеза пленок нитрида углерода в качестве исходных веществ (прекурсоров) соединения типа аминопроизводных, в молекулярных каркасах которых присутствуют ординарные валентные связи углерода с азотом. Мы использовали два летучих прекурсора: гексаметилентетрамин (уротропин) и тиомочевину.

Молекула уротропина (CH₂)₆N₄ имеет адамантановую структуру с характерными C(sp³)-N связями. Молекула тиомочевины CS(NH₂)₂ также содержит ординарные связи углерод-азот, но со значительно лучшим соотношением N:C = 2:1 (для уротропина – 2:3). Относительно слабая связь C=S в плазмохимическом процессе разрушается и не препятствует синтезу целевого продукта [2]. Эти аминопроизводные представляются перспективными для разработки новых плазмохимических процессов синтеза тонкопленочных диэлектрических материалов на основе нитрида углерода.

Эксперименты по осаждению пленок на кремниевые и кварцевые подложки проведены на установке с плазмохимическим кварцевым реактором (рис. 1). В качестве плазмообразующих газов применялись гелий, аргон, азот и их смеси с аммиаком. Условия осаждения пленок: общее давление около 200 Па, плотность введенной мощности разряда ~ 0,2 Вт/см³, температура синтеза – от 373 до 873 К.

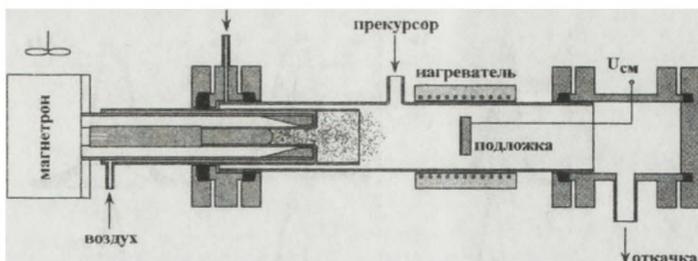


Рис. 1. Плазмохимический реактор с СВЧ-плазмотроном.

Характеризация полученных пленок осуществлялась с помощью комплекса современных аппаратных методов. Толщину и коэффициент преломления определяли методом эллипсометрии на ЛЭФ-2 ($\lambda = 632,8$ нм). Колебательные спектры регистрировались Фурье-спектрометром FTIR 8300 Shimadzu; спектры поглощения в УФ- и видимой областях спектра – спектрофотометром UV-2201 Shimadzu; рентгеновские дифрактограммы – на дифрактометре высокого разрешения Сибирского центра синхротронного излучения. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия выполнялась на спектрометре VG ESCALAB HP с немонохроматическим излучением MgK α ($h\nu = 1253,6$ эВ).

Изучение оптических характеристик, структуры материала и морфологии поверхности пленок дает основание полагать, что синтезированные слои являются аморфными диэлектриками. Химический состав пленок и их физические свойства зависят от условий синтеза, что предоставляет широкие возможности управления параметрами синтезируемых образцов. РФЭ-спектры для пленок нитрида углерода, полученных из уротропина, показаны на рис. 2. В отсутствие аммиака (рис. 2,а) пленки содержат значительное количество C-C связей в фазе типа аморфного углерода или в сопряженных π -системах циклических C-C-N и N-C-N связей (C1s с E = 284,4 эВ и N1s с E = 398,4 эВ). Пики с E = 285,5 и 399,9 эВ свидетельствуют о наличии ординарных связей C-N.

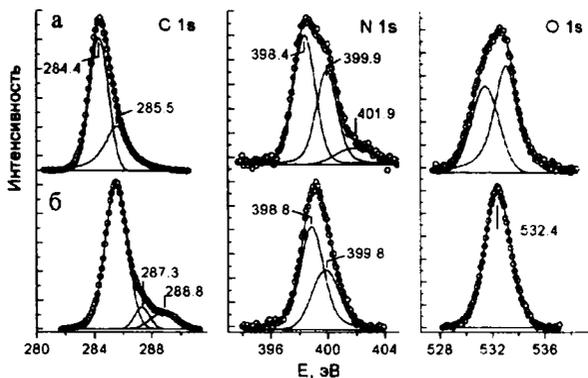


Рис. 2. РФЭ-спектры пленок, полученных из уротропина в системах с гелием (а) и смесью 0,8 He + 0,2 NH₃ (б)

В присутствии аммиака (рис. 2,б) в составе материала преобладают C(sp³)-N связи, как мы полагаем, в основном, во фрагментах с третичным азотом (пики с E = 285,5 и 399,8 эВ для C1s и N1s), а также C-N связи в соответствующих фрагментах с первичным азотом (E = 287,3 и 398,8 эВ). Пики основных уровней O1s в обоих случаях обусловлены, возможно, наличием карбонильного углерода во фрагментах N-C-O (пик C1s при 288,8 эВ), или «встраиванием» кислорода при травлении пленки ионами аргона.

Литература

1. Смирнова Т.П., Бадалян А.М., Борисов В.О. и др. // Неорган. матер. 2005. Т. 41, № 7. С. 808–815.
2. Elias M., Sustek J., Lorenc M., Janca J. // 1998. ICPP & 25th EPS Conf. on Controlled Fusion and Plasma Physics. Praha. ECA. 1998. Vol. 22C. P. 2777.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

И.А. Бадмаева

Институт физики полупроводников СО РАН

Организованные молекулярные ансамбли представляют собой искусственно созданные или возникающие в процессе химической самоорганизации метастабильные надмолекулярные образования, обладающие способностью преобразования электромагнитного сигнала в эффекты возбуждения или переноса заряда. Одним из методов создания таких структур является метод Ленгмюра–Блоджетт, позволяющий получать ультратонкие высокоупорядоченные слои органических молекул. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) представляют собой ансамбли слоев из амфифильных молекул, имеющих гидрофильную «головку» – например, карбоксильную группу и гидрофобный «хвост» – углеводородную цепь. Для получения мультимолекулярных систем можно использовать самые различные классы органических соединений: жирные кислоты и их соли, производные ацетилена, красители, белки, липиды. Такие молекулы, нанесенные на поверхность воды, обращены к ней гидрофильной частью и растекаются по поверхности, как правило, в виде мономолекулярной пленки. Монослой можно перенести на твердую подложку путем многократного прохождения подложки через границу раздела. Используя функциональные особенности молекул, можно модифицировать свойства системы, создавая молекулярные ансамбли, обладающие определенной совокупностью свойств: ансамбли, чувствительные к УФ-излучению, ансамбли, включающие рецепторные центры химического распознавания простых молекул, ансамбли, обладающие квантово-размерными эффектами. Такие молекулярные системы могут найти применение в устройствах

нанозлектроники, квантовой электроники и микросистемной техники.

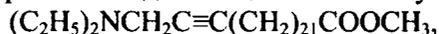
Для понимания свойств таких сложных систем существенное значение имеет детальное изучение их структуры. Основными методами изучения структуры пленок ЛБ являются рентгеновское малоугловое рассеяние и электронография. Рентгеновский малоугловый анализ позволяет получать информацию об общей толщине пленки на подложке, рассчитать профиль электронной плотности поперек слоя, определить величину наклона углеводородных цепочек в слое и тип их упаковки в двумерную решетку. Электронография помимо изучения трехмерной структуры позволяет определить параметры упаковки молекул в двумерной решетке монослоя. Пленки ЛБ представляют собой двумерные упорядоченные слоистые структуры с периодами нанометрового размера. Углеводородные цепи в молекулах, образующих пленку, чаще всего наклонены к нормали к плоскости слоя; так, для солей жирных кислот угол наклона составляет 25–30°.

В пленках ЛБ соединений, содержащих тройные связи, под действием УФ- и электронного излучений протекает процесс топохимической полимеризации, приводящий к образованию полимера с сопряженными связями. В процессе фотополимеризации солей ацетиленовых кислот можно выделить две реакции, протекающие одновременно: собственно полимеризацию, протекающую с разрывом тройных связей и образованием полиеновой цепи, и фотолиз соли. Скорость полимеризации зависит от химической природы молекулы и возрастает с увеличением числа тройных связей. Показано, что слои ЛБ ацетиленовых соединений могут быть использованы в качестве электронного резиста [2].

Метод ЛБ позволяет получать большое разнообразие мультимолекулярных систем, которые путем модификации могут быть преобразованы в систему нанокластеров, распределенных в мультимолекулярной матрице. При воздействии на пленки солей Pb, Cu, Cd, Zn, Ag органических

кислот УФ-излучением или газообразным сероводородом были получены нанокластеры металлов и полупроводниковых соединений, обладающих свойствами квантовых точек. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии, УФ-, РФЭ-, ИК- и КР-спектроскопии доказано образование нанокластеров металлов и полупроводниковых сульфидов и установлен квантово-размерный эффект [3].

Пленки ЛБ с различными функциональными группами могут быть использованы в качестве чувствительных слоев в сенсорных устройствах на различные газы. Например, для создания сенсора на диоксид серы использовали мультимолекулярные слои длинноцепных молекул



содержащих рецепторные центры: этилзамещенную аминогруппу [3]. В полученных слоях рецепторные центры отделены друг от друга углеводородными цепями длиной ~ 20 Å. Концентрация центров составляла $5 \cdot 10^{14}$ см⁻². Динамика взаимодействия SO₂ с рецепторными центрами исследовалась поляризационным методом. Исследованы слои толщиной от 10 до 25 нм в диапазоне концентраций SO₂ от 100 до 3000 мг/м³. Показано, что реакция взаимодействия SO₂ с пленкой протекает обратимо при комнатной температуре, в равновесных условиях количество адсорбированного SO₂ пропорционально его концентрации в газовой фазе.

Литература

1. Бадмаева И.А., Свешникова Л.Л., Репинский С.М. и др. // Журн. физической химии. 2001. Т.75. № 12. С. 2249–2255.
2. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешникова Л.Л. и др. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т.37, вып. 11. С. 1358–1362.
3. Бадмаева И.А., Васильева Л.Л., Свешникова Л.Л. и др. // Журн. аналитической химии. 2003. Т.58. №3. С. 323–325.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОК ПОЛИМЕТАЛЛХЕЛАТООРГАНОСИЛОКСАНОВ И МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ

А.В. Плетнёва, М.В. Тутов, В.В. Баженев, Н.П. Шапкин
Институт химии и прикладной экологии
Дальневосточный государственный университет

Ранее реакцией присоединения к винилсилоксану сульфенхлоридов 2,4-пентандионатов хрома, алюминия, кобальта были получены гели полиметаллхелатоорганосилоксанов, являющиеся типичными наногибридными материалами [1]. Используя метод «молекулярного наслаивания», мы нанесли на поверхность слюды полихром(2,4-пентандионато-3-тио)этил(хлор)силоксан.

Нанесение пленки винилсилоксана проводили винилтрихлорсиланом из газовой фазы с последующим гидролизом хлорида на поверхности. Следующая стадия — обработка плёнки винилсилоксана сульфенхлоридом ацетилацетоната хрома. Согласно данным атомно-силовой спектроскопии, такое наслаивание приводит к образованию столбчатой структуры пленки сшитого полихромхелатоорганосилоксана.

Данные рентгеноэлектронной спектроскопии для пленки полихромхелатоорганосилоксана, нанесённой на подложку TiO_2 на поверхности алюминия, аналогично вышеизложенному методу, подтверждают элементный состав гибридной плёнки, причем соотношение Si/C равно 2,2.

При нанесении плёнок полиметалл(2,4-пентандионато-3-тио)этил(хлор)силоксанов (содержащих хром, кобальт или алюминий) на поверхность полированного стекла золь-гель методом из разбавленных растворов дендронов было показано, что морфология образующихся плёнок имеет различную «шершавость» поверхности и увеличивается в ряду $Co(III) < Al(III) < Cr(III)$.

Плѐнки на основе дендронов и хитозана, полученные золь-гель методом, нанесѐнные на поверхность нетканного материала, обладают мембранными свойствами и показали высокую проницаемость для ионов натрия.

Введение сшивающего агента органической природы приводит к увеличению проницаемости из-за увеличения скорости образования сетчатого пространственного полимера.

С увеличением концентрации ионов натрия проницаемость мембраны уменьшается, что предполагает возможность использования таких мембран для разделения солевых растворов с высокой концентрацией.

Литература

1. Шапкин Н.П., Свистунов Г.М., Шапкина В.Я. // Высокомол. соед. 1989, Т. 31А. №3. С. 573–576.

НАНЕСЕНИЕ НАНОСЛОЯ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА НА КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫЙ ПЕРОВСКИТ PrBaCuFeO_{5+x}

*Т.В. Байдерина¹, Л.А. Калинина¹, Е.Г. Фоминых¹,
Ю.Н. Ушакова¹, А.И. Клындюк²*

¹Вятский государственный университет

²Белорусский государственный технологический университет

Слоистые кислороддефицитные перовскиты Pr-Ba-Cu-Fe-O привлекают повышенное внимание из-за возможности создания на их основе функциональных материалов, пригодных для практического использования в электронной технике и спинтронике.

Основная идея настоящей работы заключается в том, что электротранспортными свойствами КДП можно управлять путем варьирования анионного состава нестехиометрических оксидов, легируя их микроколичествами гетеропримеси – серы.

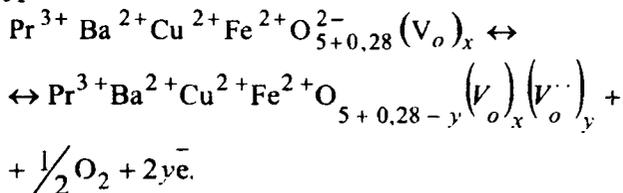
Для получения нанослоев серосодержащих оксидов на поверхности КДП PrBaCuFeO_{5+x} и исследования их транспортных свойств использован электрохимический метод легирования, включающий кулонометрическое титрование и метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфидионной проводимостью.

Электрохимическое легирование проводилось в ячейке с разделенным газовым пространством:

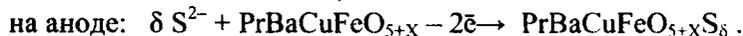
$(-) \text{C} | \text{PbS}, \text{S} | \text{BaSm}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Sm}_2\text{S}_3 | \text{PrBaCuFeO}_{5+x} | \text{C} (+)$
 при температуре 653 К и напряжении $1 \pm 0,002$ В. Выбранные параметры легирования обеспечивали высокие электролитические свойства сульфидпроводящей мембраны и не приводили к изменению состава электролита и электродов из-за возможной потери серы в газовую фазу.

Контроль за изменением электрофизических и электрохимических свойств PrBaCuFeO_{5+x} при допировании его серой осуществлялся методами РФА, высокочастотной кондуктометрии и ЭДС.

Исходный PrBaCuFeO_{5+x} при $P_{\text{O}_2} \approx 0,21$ атм является проводником р-типа, в котором присутствуют нейтральные вакансии кислорода (V_o). В условиях эксперимента, в атмосфере аргона давление кислорода понижено, и возможно образование заряженных вакансий по кислороду ($V_o^{\cdot\cdot}$) по уравнению



Процесс электрохимического введения серы можно записать уравнениями:

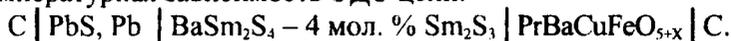


Вводимая в оксид электрохимическим путем сера заполняет кислородные вакансии [1]. Встраивание серы в нейтральные вакансии может увеличить собственную дырочную проводимость кристалла. Сера, занявшая двукратноионизированную вакансию по кислороду, уменьшает дырочную проводимость за счет появления компенсирующих электронов с последующей аннигиляцией электронов и дырок.

Изотермическая зависимость электропроводности PrBaCuFeO_{5+x} от количества легирующей серы имеет сложный характер. После первого шага кулонометрического титрования электропроводность нестехиометрического оксида уменьшилась на порядок. Уменьшение проводимости кислороддефицитного перовскита р-типа при легировании его серой показывает, что доминирующим, энергетически более выгодным, является механизм замещения серой двукратноионизированных вакансий по кислороду.

Дальнейшее увеличение количества легирующей серы слабо влияет на электропроводность образца, однако введение $\delta = 4,3125 \cdot 10^{-8}$ г-ат. серы /моль КДП вызывает резкое экстремальное падение электропроводности до $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, после чего электропроводность возвращается к практически постоянному для легированного образца значению $10^{-1,5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

После каждой порции введенной серы измерялась температурная зависимость ЭДС цепи:



Анализ температурной зависимости ЭДС токообразующей реакции для ряда составов КДП $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ с различной величиной δ позволил рассчитать парциальные мольные величины процесса растворения серы в $\text{PrBaCuFeO}_{5,\delta}$.

В соответствии с полученными данными изменение парциальной мольной энергии Гиббса симбатно изменению электропроводности. Процесс растворения серы в КДП экзотермичен, а тенденцию увеличения отрицательной энтальпии можно связать с уменьшением количества

кислородных вакансий в процессе заполнения их единожды ионизированной серой [1].

Сравнение рассчитанного в первом приближении по второму закону Фика объема кристалла, занятого растворенной серой, с объемом элементарной ячейки базисного оксида позволяет судить о получении нанослоя серосодержащего оксида на поверхности PrBaCuFeO_{5+x} и объяснить немонотонное изменение свойств при незначительном изменении состава.

Литература

1. Конев В.И. Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука, 1964. С. 121.
2. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во. МГУ, 1974. 364 с.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ BaSm_2S_4

*Ю.Н. Ушакова¹, Л.А. Калинина¹, И.С. Юрлов¹,
Т.В. Байдерина¹, И.В. Мурин²*

¹Вятский государственный университет»,

²Санкт-Петербургский государственный университет

Особенностью современного этапа развития науки и техники является вовлечение в сферу ее непосредственных интересов широкой номенклатуры ионпроводящих материалов и полупроводников. Значительный интерес представляет получение новых материалов с принципиально новым типом проводимости. Поэтому фазы на основе BaSm_2S_4 интересны как сульфидпроводящие твердые электролиты (ТЭ).

В настоящей работе для получения высокоомогенной сульфидной керамики на основе BaSm_2S_4 использованы

керамический и золь-гель методы синтеза оксидных прекурсоров с последующей их сульфидизацией. В случае применения цитратной золь-гель технологии варьировались химическая предыстория прекурсоров и продолжительность термической обработки при синтезе.

Исследование качества полученной керамики и ее функциональных свойств в зависимости от способа получения прекурсора проводили методами РФА, электронной микроскопии и кондуктометрии. Электролитические свойства твердых растворов на основе BaSm_2S_4 , такие как средние ионные, электронные числа переноса, исследовались методами ЭДС, Хебба – Вагнера. Разделение ионной составляющей на катионную и анионную с одновременным изучением термодинамики растворения BaS и Sm_2S_3 в BaSm_2S_4 проводили методом ЭДС с использованием нескольких концентрационных элементов.

РФА образцов исследуемой системы, синтезированных с привлечением различных методов получения прекурсоров, показал наличие одной фазы – BaSm_2S_4 , которая кристаллизуется в орторомбической структуре типа шпинели, что свидетельствует о получении однофазного тиосамарата бария. По результатам электронного микрозондового анализа можно сказать, что в образцах присутствуют только рефлексы элементов бария, самария и серы в количествах, соответствующих формуле тернарного соединения.

Полученные образцы ТЭ представляют собой неправильные многогранники с произвольным числом граней, независимо от способа получения прекурсора. Кроме того, с увеличением содержания сульфида самария в тиосамарате бария имеется тенденция к агломерации. В сульфидпроводящих ТЭ из прекурсоров, полученных при помощи золь-гель метода, происходит уменьшение размера

частиц по сравнению с керамическим способом, так как исходные порошки имеют высокоразвитую поверхность, мелкодисперсны и достаточно активны к прессованию. С ростом содержания Sm_2S_3 в BaSm_2S_4 в образцах размер частиц увеличивается незначительно. Поэтому можно ожидать меньший вклад емкостной составляющей электропроводности у керамических образцов, а следовательно, более высокую ионную составляющую электропроводности.

Проведенное изучение электропроводности образцов позволяет сделать вывод, что транспортные свойства образцов, полученных с использованием золь-гель метода, несколько хуже образцов, полученных керамическим способом. Это может определяться как размером зерна керамики, существенно меньшим, чем в результате керамической технологии, так и возможными специфическими примесями.

Электронные и средние ионные числа переноса приведены в таблице. Электронные числа переноса достаточно малы ($\sim 10^{-4}$), а \bar{t}_i достигают 0,9-1,0 в исследуемом температурном интервале. Причем электронные числа переноса для образцов с химической предысторией ниже, чем для образцов с керамической предысторией. В этой же таблице приведены числа переноса сульфид-ионов и катионов, рассчитанные с учетом изотермических зависимостей $E_s = f(E_{\text{Sm}})$ для электролитов различного состава.

Таблица. Числа переноса в твердых электролитах на основе $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол % $\text{Sm}_2\text{S}_3(\text{BaS})$

x , мол. %	Температура. 673 К				Числа переноса ионов $\pm 0,02$			
	$\bar{t}_i \pm 0.1$		$t_e \cdot 10^4$		673 К		693 К	
	(1)	(2)	(1)	(2)	$t_{\text{кат}}$	$t_{\text{S}^{2-}}$	$t_{\text{кат}}$	$t_{\text{S}^{2-}}$
	$\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол % Sm_2S_3							
0	0.7	0.7	58.00	0.94	-	-	-	-
2	1.0	1.0	3.00	0.04	0.00	1.00	0.00	1.00
4	1.0	-	0.26	-	0.00	1.00	0.00	1.00
6	1.0	-	0.81	-	0.00	1.00	0.00	1.00
$\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол % BaS								
0	0.7	0.7	58.00	0.94	-	-	-	-
2	1.0	1.0	3.10	-	0.00	1.00	0.00	1.00
4	1.0	0.9	1.30	0.09	0.00	1.00	0.00	1.00
6	0.9	-	2.63	4.57	0.00	1.00	0.00	1.00

Примечание. (1) – керамический метод синтеза прекурсора; (2) – золь-гель метод синтеза прекурсора

Таким образом, изучение комплексных электролитических свойств ($\sigma, \bar{t}_i, t_e, t_{\text{S}^{2-}}$) позволило охарактеризовать фазы на основе тиосамарата бария как твердые электролиты с достаточно высокой ионной проводимостью и небольшой составляющей электронной проводимости вне зависимости от способа получения прекурсора.

Однако электропроводность и вклад ее электронной составляющей для образцов с химической предысторией несколько ниже, чем для образцов с керамической предысторией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-96353.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО - И НАНОВИСКЕРОВ ОКСИДА СКАНДИЯ

*В. Н. Красильников, О. И. Гырдасова, А. П. Тютюнник,
В. Г. Зубков, Л. А. Перелеева, И. В. Бакланова*
Институт химии твердого тела УрО РАН

Прекурсорные методы синтеза функциональных наноразмерных материалов на основе оксидов переходных элементов все шире используются в препаративной химии и технологии. Особое внимание уделяется развитию методов получения оксидных материалов с квазиодномерной структурой в виде вискероРис. 1. РЭМ снимки $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (1) и продукта его термолиза при 450°C (2)в, волокон, иголок, трубок и т.д., обладающих уникальными электрическими, магнитными, оптическими и каталитическими свойствами [1]. Термолиз карбоксилатов и гликолятов, кристаллы, которых имеют протяженное строение, часто проходит с передачей морфологии этих кристаллов частицам образующегося оксида. Основная цель настоящей работы состояла в получении микро- и нановискероРис. 1. РЭМ снимки $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (1) и продукта его термолиза при 450°C (2)в оксида скандия Sc_2O_3 , представляющего интерес в качестве активного материала для различных оптических устройств: лазерных дисплеев, оптических усилителей, твердотельных лазеров [2-4]. В качестве прекурсора был выбран ацетата скандия, который кристаллизуется из раствора в виде иголок и волокон [5] и при термообработке протяженных кристаллов $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ образуются механически прочные вискеры Sc_2O_3 .

Согласно данным микроскопического анализа кристаллы ацетата скандия $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, полученные путем спонтанной кристаллизации насыщенного раствора, формируются в виде

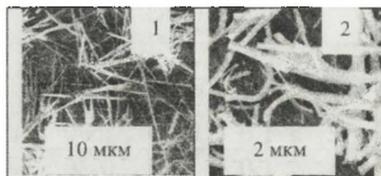


Рис. 1. РЭМ снимки $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (1) и продукта его термолиза при 450°C (2)

иголок с поперечным сечением порядка 0,5–1 мкм и длиной до 30–40 мкм, имеющих тенденцию к продольному срастанию. Двупреломление кристаллов $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ очень высокое: $n_g = 1,608$, $n_p = 1,506$, $n_g - n_p = 0,102$. При медленном охлаждении растворов $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ образуются волокна диаметром менее 0,5 мкм. Процесс термического разложения $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ протекает на воздухе при нагревании до 450 °С со скоростью 10 °/мин с передачей частицам продукта морфологии кристаллов прекурсора (рис. 1). Повышение температуры не влияет на форму частиц продукта термоллиза. Рентгенограмма образца, нагретого при 450 °С, характеризуется широкими линиями и большим фоном, свидетельствующими о высокой дисперсности продукта термоллиза.

Дифрактограмма $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ была проиндицирована на основе гексагональной решетки с параметрами: $a = b = 7,9308(5)$, $c = 8,8527(6)$ Å, $V = 482,22$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа $R\bar{6}3/mcm$ (№ 193). Ацетатные анионы в мостиковых комплексах своими кислородными атомами создают октаэдрическое окружение скандия. Соседние октаэдры, связанные через общую грань, образуют бесконечные цепочки вдоль оси «с». Расстояние Sc-O [2,036(6) Å] меньше теоретического значения 2,097 Å. Если \angle ОСО связи вдоль диагоналей октаэдра равен 180°, то между самими диагоналями он отличается от прямого [82,7° (3) и 97,3° (3)], т.е. октаэдр деформирован. В то же время сумма углов: \angle ОС(1)О + 2 \angle ОС(1)С(2) = 360°. Это указывает на то, что углерод-кислородная часть ацетатного иона является плоской. Длины связей C(1)-O [1,267(6) Å] и C(1)-C(2) [1,44(1) Å] указывают на их промежуточный, между ординарной и двойной, характер. Связи C(1)-C(2) геометрически расположены вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Оси симметрично связанных пар C(1)-C(2) с $z = 1/4$ и $3/4$ копланарны, параллельны и имеют смещение $c/2 = 4,4263(6)$ Å. Атомы водорода не локализованы вследствие динамического вращения метильной группы [6].

В ИК-спектрах карбоксилатов металлов асимметричные и симметричные валентные колебания С-О связей группы (COO) проявляются при 1610–1550 и 1400 см⁻¹, соответственно. В ИК- и КР-спектрах связям С-О карбоксилат-иона соответствуют частоты 1538 см⁻¹ (ИК) и 1533 см⁻¹ (КР) - $\nu_{as}(\text{COO})$, 1464 см⁻¹ (ИК) и 1480 см⁻¹ (КР) – $\nu_s(\text{COO})$. Асимметричные и симметричные деформационные колебания водородных атомов метильной группы CH₃ проявляются в ИК- и КР-спектрах в диапазоне 1413–1346 см⁻¹ и 1449–1339 см⁻¹ соответственно. С учетом октаэдрического окружения скандия кислородными атомами к валентным колебаниям скандий-кислородных связей отнесены ИК и КР частоты в диапазоне 500–200 см⁻¹. Поскольку в октаэдрах селективные расстояния Sc-O неэквивалентны, наблюдается набор колебательных частот для Sc-O связей.

Спектры КР записаны в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН, спектры ИК – в ЦКП «Спектроскопия и анализ органических соединений» ИОС УрО РАН.

Литература

1. Xuchuan Jiang, Yuliang Wang, Thurston Herricks, Younan Xia // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 695.
2. Tissue B.M., Corckroft N.J., Lu L., Nguyen D.C., Yen W.M. // *J. Luminescence.* 1991. Vol. 48–49. Part 2. P. 477.
3. Krsmanovic R., Lebedev O.I., Speghini M. Et al. // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 2805.
4. Lupei V., Lupei A., Boulon G. et al. // *J. Alloys and Compounds.* 2008. Vol. 451, № 1–2. P. 179.
5. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Корякова О.В. и др. Порядок, беспорядок и свойства оксидов // Труды 8-го Междунар. симп. Сочи. 2005. 19–22 сент. Ч. II. С. 94–97.
6. Takeda S., Kataoka H., Ikeda S., Yamaguchi K. // *Physica B: Condensed Mater.* 1996. Vol. 226, № 1-3. P. 174.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ЖИДКОСТИ НА БАЗЕ МОДУЛЬНОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СТАНДАРТА РХІ

П.Ф. Баранов

Томский политехнический университет

При проведении технологического процесса микроплазменного оксидирования требуется проводить анализ состава электролита, так как он имеет решающее значение для качества получаемого покрытия. Одним из таких анализов является измерение его электропроводности. В настоящей работе представлена разработанная на кафедре компьютерных измерительных систем и метрологии компьютерная система измерений электропроводности электролита в диапазоне от 0,1 до 30 См/м с помощью модульного оборудования фирмы National Instruments.

Данная компьютерная система является модульной измерительной системой, которая базируется на промышленном стандарте РХІ, что обеспечивает высокую

производительность при невысокой цене. РХІ система представляет собой шасси на базе встроенной

высокоскоростной шины установленны модули измерительная система производит измерение трех параметров электролита: электропроводности и сопротивления. Структура измерительной системы представлена на рис.1. Принцип

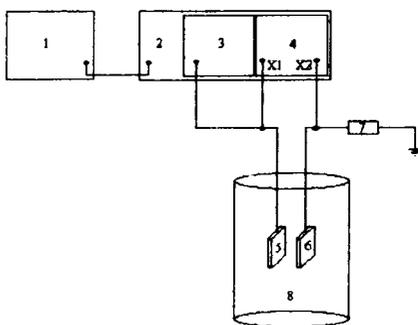


Рис.1. Измерительная система

в PCI, в которое могут быть введены/выведены. Компьютерная производит измерение трех параметров электролита: электропроводности и сопротивления. Структура измерительной системы представлена на рис.1. Принцип

действия: ПК (1) используется для обработки информации и управления системой РХИ (2) для измерения УЭП в систему РХИ (2) установлены модули генератора сигналов (3) и двухканального осциллографа (4). Сигнал с генератора сигналов (4) подается на электрод (5), погруженный в сосуд с жидкостью (8). С помощью осциллографа (4) производится измерение напряжения на электродах (5) и (6). Результаты измерения обрабатываются ПК и значение УЭП выводится на экран ПК.

Расчет УЭП проводится по формуле

$$\chi = \left(\frac{U_{x2}/R}{U_{x1} - U_{x2}} \right) \cdot C, \text{ где } U_{x1} - \text{амплитуда сигнала } x1; U_{x2} -$$

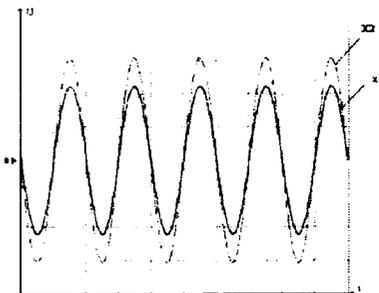
амплитуда сигнала $x2$; R – сопротивление резистора; C – константа электролитической ячейки.

Для разработанной системы была определена константа кондуктометрической ячейки, которая представляет собой отношение площади электродов к расстоянию между ними. Данная константа была определена экспериментально с использованием калибровочного раствора электролита. В качестве образцового калибровочного раствора электролита использовался KCl с концентрацией 1, 0,1 и 0,01 н. Экспериментально было определено, что константа кондуктометрической ячейки не зависит от объема электролита и геометрии сосуда с электролитом.

При проведении измерений с генератора подавался сигнал синусоидальной формы частотой 100 кГц и амплитудой 5 В. Для уменьшения эффекта поляризации электродов частота выходного сигнала с генератора подбиралась таким образом, чтобы сдвиг по фазе между измеряемыми осциллографом сигналами был минимален.

На рис. 2 представлена осциллограмма, полученная при измерении электропроводности электролита KCl с концентрацией 1 н.

Погрешность измерительного канала определялась экспериментально. Основная погрешность определялась методом прямого измерения УЭП водного раствора хлористого калия при различных концентрациях с многократными наблюдениями. Измерения проводились при температуре 21 °С. Обработка результатов измерений проводилась в соответствии с ГОСТ 8.207.



Погрешность измерительного

канала составляет $\pm 3\%$.

Рис. 2. Примерная сциллограмма

При определении электропроводности

электролита применялись электроды, выполненные из нержавеющей стали. Погрешность измерения при использовании электродов выполненных из нержавеющей стали, составляет 2,1% [1]. Для уменьшения погрешности, вносимой электродами, можно применять электроды, выполненные из платины или другого химически инертного материала. Разработанная компьютерная измерительная система может применяться не только в технологическом процессе микроплазменного оксидирования, но и для кондуктометрического титрования.

Литература

1. Лопатин Б.А., Маршаков И.К. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. шк., 1975. С. 88–108.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ α - Fe_2O_3 ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ

А.Е. Баранчиков, А.С. Ванецев
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Синтез оксидных материалов с использованием метода матричной изоляции позволяет получать высокодисперсные и нанопорошки, характеризующиеся относительно низкой степенью агрегирования. При синтезе простых и сложных оксидов с использованием данного подхода в качестве инертной матрицы используют галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, характеризующиеся химической инертностью и относительно высокими температурами плавления, что позволяет избежать появления жидкой фазы в ходе синтеза.

Целью настоящей работы явилось изучение процессов кристаллизации α - Fe_2O_3 при термолизе гидроксида железа (III) в солевых матрицах и выявление влияния условий проведения синтеза на фазовый состав и микроморфологию конечного продукта.

По данным дифференциально-термического анализа кристаллизация гематита при термолизе $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в отсутствие солевой матрицы происходит при температуре 400 °С (скорость нагрева составляла 10 К/мин). Изотермическая выдержка образца $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при температуре 350 °С в течение 2 ч привела к получению кристаллического Fe_2O_3 с небольшой примесью аморфной фазы [гидроксида железа (III)]. При этом термическая обработка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при более низких температурах не приводит к образованию заметных количеств Fe_2O_3 . Введение гидроксида железа (III) в солевую матрицу приводит к заметному уменьшению скорости кристаллизации конечного продукта, при этом указанный эффект, по-видимому, является общим для галогенидов

щелочных и щелочноземельных металлов. Действительно, в результате термической обработки гидроксида железа (III) в матрице NaCl при температуре 350 °С в течение 2 ч заметных количеств кристаллических фаз не образуется, а при использовании в качестве матрицы CaCl₂ образование кристаллического гематита происходит, однако количество остаточной аморфной фазы значительно превышает аналогичную величину в случае отжига Fe(OH)₃ в отсутствие соли. Аналогичные результаты были также получены для LiCl и CsCl.

Анализ данных, полученных в результате термической обработки ксерогелей Fe(OH)₃ в течение 2 ч при 400 °С показал, что в указанных условиях вне зависимости от типа используемой солевой матрицы формируется хорошо закристаллизованный α-Fe₂O₃ без заметных примесей аморфной фазы. Отметим, что в отсутствие солевой матрицы в образце остается незначительное количество аморфной фазы, которое полностью исчезает при увеличении температуры обработки до 500 °С.

Анализ размеров областей когерентного рассеяния образцов ксерогелей Fe(OH)₃, отожженных в различных условиях в отсутствие солевой матрицы, показал, что рост частиц гематита начинает происходить при температурах около 450 °С. Так, размер ОКР Fe₂O₃ составляет 20–22 нм при температурах 400–450 °С и 30–32 нм при 500 °С. Отметим, что аналогичная картина наблюдается и в случае термолиза Fe(OH)₃ в матрице CaCl₂, при этом размеры ОКР с удовлетворительной точностью совпадают с вышеприведенными. В случае использования матрицы NaCl, несмотря на то, что в интервале температур 400–500 °С происходит некоторое увеличение размеров ОКР, их абсолютные значения заметно ниже, чем в описанных выше случаях, и составляют 15–17 и 20–24 нм при 400 и 500 °С, соответственно.

Таким образом, можно видеть, что кристаллизация Fe₂O₃ при термолизе гидроксида железа (III) происходит с заметно

меньшей скоростью при использовании матрицы NaCl. Это приводит к формированию частиц гематита меньшего размера и уменьшению скорости их роста.

Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что при относительно низких температурах (до 300 °С) микроморфология продуктов термолитиза порошков в отсутствие солевых добавок характеризуется наличием крупных (> 200 нм) агрегатов очень мелких (5–10 нм) аморфных частиц. В дальнейшем при увеличении температуры (до 400–450 °С) и кристаллизации Fe₂O₃ происходит формирование ажурных структур из сросшихся частиц размером около 15–20 нм (что находится в соответствии с данными рентгенографического анализа). Характерной особенностью образцов, полученных в этих условиях, является также наличие большого количества мезопор размером 3–5 нм, которые практически полностью исчезают при увеличении температуры до 500 °С.

Изменение микроморфологии продуктов термолитиза ксерогелей Fe(OH)₃ в солевых матрицах происходит несколько иначе: при температурах 400–450 °С наряду с образованием ажурных агрегатов формируется большое число мелких (около 5 нм) частиц. То есть использование метода матричной изоляции позволяет получить высокодисперсные частицы оксида и предотвратить их агрегацию. Следует подчеркнуть, что образование мезопористых частиц при использовании солевых матриц происходит только при температуре 500 °С, однако, по-видимому, в этом случае частицы обладают открытой пористостью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 06-03-33042

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов

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

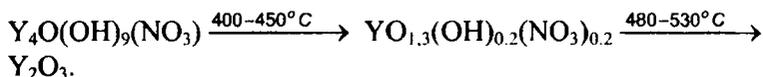
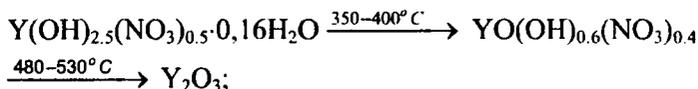
Разработка методов получения керамики на основе оксида иттрия в настоящее время является одной из актуальных задач современного неорганического материаловедения. Значительное внимание к данным материалам обусловлено уникальными свойствами Y_2O_3 , такими как высокая химическая и термическая устойчивость, отсутствие фазовых переходов в широком диапазоне температур (вплоть до $2300^\circ C$), высокий коэффициент пропускания (в диапазоне длин волн от 280 нм до 8 мкм) и высокая теплопроводность. Наличие такого комплекса свойств позволяет создавать на основе оксида иттрия термостойкую керамику, барьерные и оптические материалы, в том числе поликристаллическую оптически прозрачную керамику.

В то же время в литературе практически отсутствуют сведения о химических процессах, протекающих на пути синтеза высокодисперсных порошков Y_2O_3 -прекурсоров для получения плотной керамики. В частности, практически неизученным остается характер изменения микроморфологии, а также химического и фазового состава синтезируемых из водных растворов оксо- и гидроксо соединений иттрия при их термической обработке.

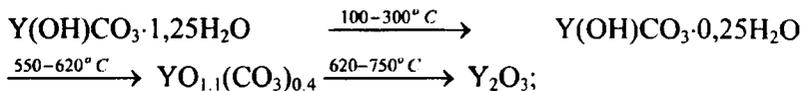
Исходный гидроксонитрат $(Y(OH)_{2.5}(NO_3)_{0.5} \cdot 0.16H_2O)$ и гидрокарбонат $(Y(OH)CO_3 \cdot 1.25H_2O)$ иттрия синтезировали соответственно добавлением раствора аммиака к раствору нитрата иттрия и кипячением раствора $Y(NO_3)_3$ в присутствии мочевины. Оксогидроксонитрат иттрия состава $Y_4O(OH)_9(NO_3)$ и безводный гидрокарбонат иттрия $Y(OH)CO_3$ были синтезированы в условиях гидротермально-

ультразвуковой обработки суспензий $Y(OH)_{2.5}(NO_3)_{0.5} \cdot 0,16H_2O$ и $Y(OH)CO_3 \cdot 1,25H_2O$, соответственно, при температуре 250 °С в течение 2 ч. Анализ фазового состава полученных образцов был подтвержден методом РФА и термогравиметрического анализа. Микроморфологию порошков анализировали методом РЭМ.

Анализ данных термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией (МС) газообразных продуктов термолитиза, позволил заключить, что термолитиз гидроксонитрата и оксогидроксонитрата иттрия является двухстадийным процессом. Полученные результаты также позволяют заключить, что разложение гидроксонитрата протекает как по механизму гидролиза, так и по механизму пиролиза, в то время как для соединения оксогидроксонитрата реализуется только механизм пиролиза. Последовательность стадий термического разложения этих соединений можно представить в виде следующих схем:



Аналогичные данные, описывающие процесс термического разложения гидроксокарбонатов иттрия $Y(OH)CO_3 \cdot 1,25H_2O$ и $Y(OH)CO_3$, представлены ниже:



Сопоставление этих данных с предложенной выше схемой термолитиза гидрата гидроксокарбоната иттрия позволяет утверждать о существовании оксокарбоната иттрия состава $YO_{1.1}(CO_3)_{0.4}$, который может быть синтезирован термическим разложением кристаллического $Y(OH)CO_3$ при температуре 600–620 °С. Заметим, что к настоящему времени в качестве

индивидуальной фазы был синтезирован только оксокарбонат иттрия состава $Y_2O_2CO_3$ [1,2].

Литература

1. Imanaka N., Masui T., Mayama Y. et al. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178, № 11. P. 3601–3603.
2. Koyabu K., Mayama Y., Masui T. et al. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 418, № 1–2. P. 230–233.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-5317.2007.3)

ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ

Я.Е. Барбашин¹, А.В. Восмерилов¹, А.П. Ильин²

¹Институт химии нефти СО РАН

²Томский политехнический университет

Методом термического анализа проведено исследование наноразмерного порошка (НРП) W, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона [1], его удельная поверхность составляла $1,96 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ.

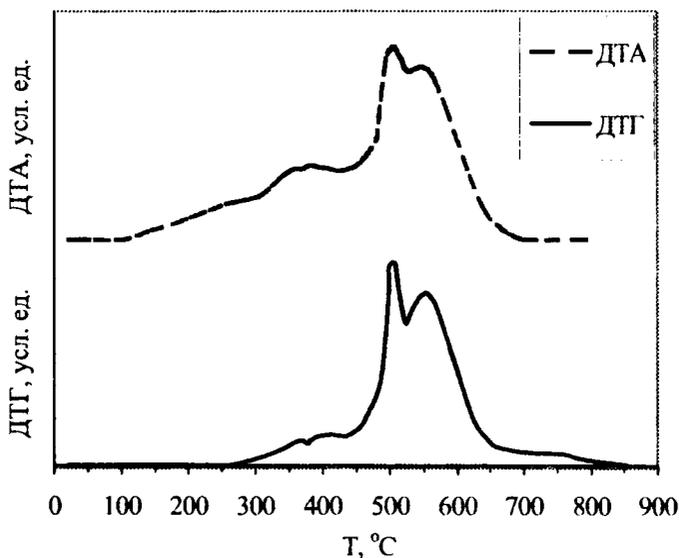
При нагревании на воздухе до $240 \text{ }^\circ\text{C}$ регистрируется снижение массы порошка на 0,4% за счет удаления адсорбированных газов. Затем при нагревании до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение массы, соответствующее 97% превращению W в WO_3 . Далее при нагревании до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ изменений не наблюдается. Известно, что частичное окисление электровзрывных порошков происходит, как правило, в процессе так называемой «пассивации» и первого контакта с воздухом при извлечении их из электровзрывной камеры, а также при хранении. Если учесть, что образец уже немного окислен, то полученный результат хорошо согласуется с предположением, что при нагревании на воздухе происходит именно процесс окисления. Это

подтверждается тем, что конечный продукт имеет внешний вид, характерный для WO_3 .

На дериватограмме, представленной на рис., отчетливо выделяются три стадии окисления. На кривых ДТГ первая стадия – относительно медленное окисление (до $430^\circ C$) с максимумом при $400^\circ C$ и две перекрывающиеся стадии относительно быстрого окисления с максимумами при 510 и $560^\circ C$.

В полном соответствии с этим на кривых ДТА наблюдаются экзоэффекты при 405 , 520 и $565^\circ C$.

В ходе первой стадии окисления от 240 до $430^\circ C$ масса образца возрастает на $2,7\%$, что практически совпадает с теоретической величиной ($2,898\%$) для полного превращения



W в оксид с брутто-формулой W_3O . В работе [1] также показано, что на начальной стадии окисление идет с образованием оксида W_3O , наличие которого подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Количественное разделение перекрывающихся форм с максимумами при 510 и 560 °С требует знания механизма и кинетики этих стадий окисления. Проведенное формально-математическое разделение этих форм не дало соответствия приращений массы образца предположению о том, что наличие двух интенсивных максимумов при 510 и 560 °С является отражением последовательного образования сначала оксида WO_2 , а затем WO_3 . Тем не менее, этот простейший расчет не исключает полностью того, что наличие нескольких форм на кривых ДТГ и ДТА может быть обусловлено образованием соответствующих фаз.

Литература

1. Громов А.А., Квон Я.С., Ильин А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 9. С. 1689–1693.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СТРУКТУРНОЙ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, ВЫЗВАННОЕ МЕХНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

Я.Е. Барбашин, В.А. Восмерилов, Н.А. Юркин¹

Институт химии нефти СО РАН

¹ЗАО НПП «Химико-технологический центр»,

Хорошо известно [1], что такие высокодисперсные кремнеземы, как аэросилы, силикагели, белые сажи и др., состоят из первичных сферообразных частиц с диаметрами преимущественно от 3 до 15 нм. Именно эти наноразмерные образования, а также их агрегаты, во многом определяют важнейшие свойства дисперсных кремнеземов, такие как удельная поверхность, пористость, адсорбционная способность и т.п.

Известно также, что механическое воздействие определённой интенсивности позволяет разрушать агрегаты и активировать твердые тела в отношении целого ряда химических реакций. Например, скачкообразно сокращается

время растворения и т.д. Проведенное нами исследование показало, что в результате подобного воздействия на оксиды, помимо прочего, изменяются свойства их поверхности, в частности, меняется соотношение различных поверхностных форм структурной воды.

В данной статье приведены результаты, полученные при обработке промышленного силикагеля марки КСКГ в вихревой мельнице. Поскольку в данном типе мельниц измельчение достигается вследствие соударения в потоках самих измельчаемых частиц, можно избежать загрязнения продукта так называемым «намолом», вследствие абразивного истирания рабочих поверхностей мельницы. По данным седиментационного анализа, размер частиц в полученном образце составил 20 мкм. Удельная поверхность исходного силикагеля – 375 м²/г, определенная по методу БЭТ, или 363 м²/г по сравнительному методу STSA, увеличилась после помола до 461 м²/г согласно обоим методам.

За состоянием поверхности наблюдали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) воды. Измерительная установка и методика описаны в [2].

На кривых ТПД воды с поверхности силикагеля КСКГ пики, обусловленные удалением физически адсорбированной воды, в данной работе не рассматриваются, поскольку её содержание в образцах сильно зависит от влажности окружающей среды. Большие же её количества могут маскировать влияние химической природы поверхности адсорбента.

Положения максимумов зависят от предыстории образцов (подвергались ли они нагреванию и др.) и условий съёмки. Как и следовало ожидать, при увеличении скорости нагревания температуры максимумов смещаются в высокотемпературную область. Основные измерения были выполнены при скорости нагревания 10 град/мин.

Для исходного силикагеля на кривой ТПД воды можно выделить две формы: небольшая с температурой максимума около 330 °С и основная форма с максимумом около 570 °С.

Такая картина хорошо воспроизводится для различных партий товарного силикагеля. Количества воды, соответствующие этим формам, для данного образца составили 0,2 и 1,2 ммоль H_2O в расчёте на 1 г непрокаленного силикагеля.

Для образца, подвергнутого механической активации, на термодесорбционной кривой обнаруживается интенсивный максимум около 350°C , на его фоне лишь слегка заметна форма с максимумом около 560°C . Ввиду сильного перекрытия форм, найдено лишь суммарное содержание соответствующей им воды, составившее 1,6 ммоль H_2O в расчёте на 1 г силикагеля. Количественное разделение этих форм требует учёта механизма и кинетики удаления воды.

Для выяснения природы наблюдаемых термодесорбционных форм проведено измерение ИК-спектров адсорбированного состояния силикагеля. Удаление формы при 560°C коррелирует с исчезновением в ИК-спектре силикагеля широкой полосы поглощения около 3550 см^{-1} приписываемой валентным колебаниям гидроксильных групп поверхности кремнезема, связанных между собой водородными связями [1, 3–6]. Изменения в ИК-спектрах не дают однозначного ответа на вопрос, в каком виде на поверхности кремнезема находится вода, вызывающая появление максимума около 330°C . Возможно, это поверхностные гидроксильные группы связанные между собой сильными водородными связями. Возможно также, что это вода в молекулярном виде, прочно удерживаемая на активных центрах поверхности. Не исключена и другая интерпретация.

Использование метода ТПД позволило обнаружить, что в результате механической активации силикагеля структурная вода на его поверхности перестраивается в сторону преобладания форм, удаляемых при меньших температурах.

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 2. С. 631–1004.

2. Барбашин Я.Е., Коробицина Л.Л., Ерофеев В.И. Структура растворов и дисперсий: свойства коллоидных систем и нефтяных растворов полимеров. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1988. С. 21–26.

3. Snyder L.R. Principles of adsorption chromatography. Separation of Nonionic Organic Compounds. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. P. 156–163.

4. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.

5. Чукин Г.Д., Игнатьева А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 8, №4. С. 872–876.

6. Соболев В.А., Чуйко А.А., Тертых В.А. и др. Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1974. Вып. 3. С. 62–73.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР $Al_xGa_{1-x}As$ /GaAs

О.Р. Баятова, Ю.Г. Галицин

Институт физики полупроводников СО РАН

Селективное окисление кристаллических Al-содержащих полупроводниковых соединений в парах воды является новой методикой и в настоящее время этот новый технологический прием получает все более широкое распространение и с успехом используется в создании фотонных кристаллов, изготовлении транзисторных, фотоприемных и лазерных структур для формирования оптического и токового ограничений [1-3]. Уникальность данной технологии состоит в том, что она позволяет создавать скрытые диэлектрические слои высокого структурного качества с требуемыми электрическими и оптическими параметрами. Понимание физико-химических процессов селективного окисления слоёв $Al_xGa_{1-x}As$ в гетероструктурах позволит сделать процесс

окисления управляемым и обеспечит получение качественных слоёв.

Исследования кинетики образования оксида алюминия показали, что на скорость окисления существенное влияние оказывают такие параметры, как температура окисления, состав x в слоях $Al_xGa_{1-x}As$, толщина слоя, геометрия мезоструктуры. Несмотря на интенсивное исследование физико-химических и кинетических вопросов данного процесса, многие важные детали этого остаются не выясненными. Влияние состава x на кинетику окисления отмечено в ряде работ [4, 5], однако объяснения данному факту не дано.

В процессе работы построены температурные зависимости скорости окисления, на основе которых рассчитаны энергии активации и построена зависимость энергии активации от состава x . Селективность процесса означает сильную зависимость скорости окисления от содержания Al. Воздействие даже незначительного количества атомов галлия на порядок снижает скорость окисления. Для $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной равной 60 нм с $x=1$ скорость окисления при температуре 460 °C составляет 3,39 мкм/мин, в то время как для состава $x=0,9$ скорость окисления составляет 0,314 мкм/мин. Кроме того, эффективная энергия активации процесса для $Al_xGa_{1-x}As$ с $x=1$ равна 1,05 эВ, а для состава $x=0,9$ она резко возрастает и равна 1,76 эВ. Маловероятно, что малое количество атомов Ga в матрице $Al_xGa_{1-x}As$ так резко влияет на диффузию реагентов, поэтому мы предполагаем, что процесс окисления инициируется на поверхности через зарождение и рост ядер твердого продукта окисления, как обычно и предполагается в твердофазных химических процессах. Зарождение ядер твердого продукта происходит в отдельных дефектных местах, концентрация которых весьма незначительна. Незначительная концентрация атомов Ga блокирует поверхностные центры окисления, вследствие чего требуется значительная энергия активации для процесса окисления.

Структурное совершенство окисленных слоев исследовано методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС).

В спектрах КР практически не наблюдается пиков, соответствующих As и аморфного As_2O_3 , что свидетельствует о выводе промежуточных продуктов реакции в процессе высокотемпературного отжига.

Литература

1. Yacomotti A.M., Raineri F., Vecchi G. et al // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 81. P. 333–336.
2. Wierer J.J., Evans P.W., Holonyak N. et al // J. Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 2742.
3. Zou Z., Huffaker D.L., Csutak S. et al // J. Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 22.
4. Langenfelder T., Schroder St., Grothe H. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 3548.
5. Naone R.L., Coldren L.A. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 2277.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.Ф. Бейзель^{1,2}, С.В. Ильдяков²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН

²Новосибирский государственный университет

В Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) ведутся исследования по направленному поиску и синтезу новых соединений на основе молибдатов и вольфраматов, в частности, тройных молибдатов «одно-одно-двухвалентных металлов». Синтез и изучение молибдатов с различными сочетаниями катионов представляет интерес для материаловедения и обусловлен

необходимостью получения новых физико-химических характеристик.

Для выявления факторов, управляющих свойствами, необходимо изучение зависимости «структура–свойство» и «состав–свойство».

Целью настоящей работы является разработка методики определения основного состава тройных молибдатов $\text{LiK}_3\text{Mn}_4(\text{MoO}_4)_6$, $\text{LiK}_3\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_6$, $\text{LiRb}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{LiCs}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Из различных аналитических методов для решения данной задачи наиболее подходящим является метод атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии, что обусловлено такими его характеристиками, как достаточно высокая точность, широкий диапазон определяемых содержаний, низкие пределы обнаружения, экспрессность и др.

В работе использовали АА спектрофотометр с зеемановской коррекцией фона Z 8000, Hitachi (Япония), источники излучения – лампы с полым катодом. Точные навески анализируемых материалов (30–50 мг) растворяли в 1–2 мл HCl , растворы переносили в колбы на 50 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. При необходимости растворы разбавляли 2%-ной HCl . Головные растворы сравнения готовили растворением металлов, оксидов или солей определяемых компонентов в смеси HCl и HNO_3 , рабочие растворы сравнения готовили также на основе 2%-ной HCl . Растворы распыляли в пламя воздух-ацетилен и измеряли атомное поглощение (Mg , Mn , Zn) или атомную эмиссию (K , Li , Rb , Cs) определяемых элементов.

На первом этапе выбирались оптимальные, с точки зрения минимальных показателей сходимости, концентрации всех определяемых элементов. Для этого строили зависимости $S_{\text{отн}}$ (C), измеряя аналитический сигнал в каждой точке не менее 10 раз. В изученных диапазонах концентраций величины относительного стандартного отклонения оказались в диапазоне от 0,5 до 3%, и можно выбрать такие концентрации, где $S_{\text{отн}} < 1\%$, что достаточно для определения основного состава.

Для обеспечения нужных метрологических характеристик, прежде всего правильности, необходимо было провести эксперименты по оценке матричных влияний и выбору способов их учета или устранения. В качестве способа устранения влияний мы проверяли действие 1% лантана, оценивая взаимные влияния элементов в растворах на основе 2%-ной HCl и в присутствии 1% La. Обнаружено наличие завышающего влияния Rb и Cs на сигнал лития, а также влияние молибдена на магний и марганец. Эти влияния устраняются добавлением лантана, остальные элементы можно определять по «чистым» растворам сравнения.

Проверку правильности анализа проводили на модельных растворах, имитирующих растворы соответствующих кристаллов. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что выбранная методика проведения анализа даст удовлетворительные с точки зрения правильности анализа результаты. Найденные и введенные концентрации значительно не различаются (совпадают в пределах доверительного интервала для $P=0,95$; $S_{отн}$ лежит в интервале 0,5–2,5 %; $n=3$).

Таблица 1. Результаты анализа модельных растворов

Состав «образца»	Элемент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
$LiK_3Mn_4(MoO_4)_6$	Li	3,00	$3,08 \pm 0,13$
	K	50,7	$50,1 \pm 2,1$
	Mn	95,0	$94,8 \pm 1,5$
$LiK_3Mg_4(MoO_4)_6$	Li	3,00	$3,09 \pm 0,15$
	K	50,7	$51,0 \pm 2,4$
	Mg	42,0	$41,9 \pm 1,4$
$LiCs_3Zn_2(MoO_4)_4$	Li	3,00	$3,06 \pm 0,09$
	Cs	172	173 ± 2
	Zn	56,5	$56,5 \pm 2,0$
$LiRb_3Zn_2(MoO_4)_4$	Li	3,00	$3,04 \pm 0,13$
	Rb	110	110 ± 1
	Zn	56,5	$56,5 \pm 2,0$

Таблица 2. Результаты анализа шихты

Образец	Li	K	Cs	Zn	Mn
Li ₂ Mn ₂ (MoO ₄) ₃	2,4±0,1 (2,3)				18,4±0,2 (18,2)
K ₃ LiMn ₄ (MoO ₄) ₆	0,53 (0,53)	9,0 (9,0)			17,1±0,2 (16,9)
Cs ₃ Li Zn ₂ (MoO ₄) ₄	0,59 (0,59)		34,4±0,4 (33,9)	11,2±0,2 (11,1)	

В качестве альтернативного способа учета влияний мы проверили возможность анализа (образцом являлась шихта – основа будущих кристаллов) с использованием в качестве образцов сравнения растворов молибдатов, предварительно проанализированных на содержание соответствующего металла. Как и следовало ожидать, такой подход также обеспечивает отсутствие значимых систематических погрешностей. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены результаты анализа двойного молибдата и шихты (в скобках указаны расчетные значения концентраций).

СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛАПАТИТА С ДОБАВКАМИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Л.В. Бельская, О.А. Голованова, А.П. Солоненко
Омский государственный университет
им. Ф.М. Достоевского

Известно, что апатиты бывают физиогенного (кости, зубы) и патогенного (кальцификаты сердечных клапанов, мочевые, почечные, зубные камни и др.) происхождения. В последнее время существенно возрос интерес к изучению данных минералов, поскольку неорганическая часть костей и многих патогенных образований человека представлена минералом гидроксилapatитом – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Гидроксилapatит в химическом плане наиболее близок минеральной составляющей кости, он прекрасно совместим с мускульной

тканью и с кожным покровом, после имплантации он может напрямую срастаться с костной тканью в организме.

Кристаллы гидроксилapatита микро- и наноразмера, как правило, имеют нестехиометрический состав, в них широко развиты изоморфные замещения. С целью изучения состава данных соединений осуществлен синтез гидроксилapatита в условиях, приближенных к биологическим, в присутствии неорганических (ионы магния) и органических (белок, глюкоза) добавок. Концентрации всех добавок варьировали, взяв в качестве исходных концентрации ионов, соответствующие их содержанию в ротовой жидкости и жидкой фазе зубного налета человека (Mg^{2+} – 0,4 моль/л; казеин – 1,0 г/л; глюкоза – 0,1008 г/л).

Существенная роль при образовании гидроксилapatита принадлежит органическому веществу, поэтому первым этапом модельного эксперимента было изучение влияния органических добавок на состав образующейся твердой фазы. Для этого были приготовлены три серии растворов с концентрациями основных элементов, равными таковым для слюны и жидкой фазы зубного налета, без добавок, а также с добавками белка (казеина), аминокислот (глутаминовой кислоты и серина) и глюкозы.

Во всех случаях РФА показал, что твердая фаза представляет собой гидроксилapatит. Присутствие в растворе добавок глюкозы способствует формированию хорошо окристаллизованного осадка в достаточно короткие сроки (время созревания осадка – 1 мес). Отмечено также увеличение количества осадка при повышении содержания глюкозы в фазе. Напротив, в присутствии белка в растворе наблюдается ухудшение кристаллической структуры осадка, а также замедление образования твердой фазы. Можно предположить, что наличие в среде белка стабилизирует коллоидные частицы за счет сил адсорбционного взаимодействия, тем самым препятствуя коагуляции и формированию агрегатов, которые могут являться центрами кристаллизации при образовании гидроксилapatита.

Исследование состава осадков методом ИК-спектроскопии показало, что белок и глюкоза входят в состав всех получаемых осадков. Для твердых фаз, кристаллизующихся в присутствии белка, наблюдается уширение полос поглощения молекул воды (3440 и 1650 см^{-1}) и фосфат-ионов (1090 , 1042 , 961 , 600 и 567 см^{-1}), а также относительное увеличение поглощения карбонатов (дублет 1460 и 1420 , 876 см^{-1}). Известно, что при таких закономерностях наблюдается уменьшение размеров кристаллов и снижение степени кристалличности осадка. На ИК-спектрах осадков, образование которых проходило из раствора с глюкозой, наблюдается обратная тенденция.

При изучении кинетики кристаллизации гидроксилapatита *in vitro* в присутствии аминокислот (глутаминовая кислота – $0,107\text{ г/л}$, серин – $0,128\text{ г/л}$) было отмечено значительное уменьшение массы твердой фазы, полученной из растворов с добавками аминокислот, по сравнению с раствором без добавок. Это связано с ингибированием процесса кристаллизации на стадии роста зародышей, вызванного адсорбцией аминокислот на растущей поверхности, а также конкуренцией органических молекул и твердой фазы за ионы кальция вследствие образования прочных растворимых комплексов с аминокислотами.

В интервале $30\text{--}90$ дней происходят изменения в структуре гидроксилapatита; интенсивность полос поглощения карбонатов и воды уменьшается, что связано с созреванием осадка под маточным раствором и улучшением его структуры, т.к. процесс идет по механизму растворения – осаждения. При этом не наблюдается значительного увеличения массы твердой фазы, осаждающейся из раствора с добавками аминокислот при выдерживании модельных систем более одного месяца.

Известно, что ионы магния оказывают значительное влияние на вторичные процессы кристаллизации фосфатов кальция, протекающие в биологических системах. Поэтому параллельно был проведен эксперимент по изучению влияния добавок ионов магния на процесс кристаллизации в

модельных системах ($\text{pH} = 7,00 \pm 0,05$). Установлено, что при увеличении содержания ионов Mg^{2+} происходит изменение фазового состава осадка. Так, при физиологической концентрации ($C = 0,4$ моль/л) твердая фаза представляет собой гидроксилapatит, при трехкратном избытке магния – смесь гидроксилapatита и брушита, при пятикратном – только брушит, что свидетельствует об ингибирующем влиянии добавок ионов магния.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что присутствие исследуемых органических веществ (белок, глюкоза, аминокислоты) и ионов магния в ротовой жидкости человека оказывает влияние на структуру и состав гидроксилapatита, а также сроки его образования. Кристаллизация с белком протекает медленнее и окристаллизованность осадка хуже, чем в случае с глюкозой. Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии белка и ионов магния и промотирующей роли глюкозы в процессе формирования гидроксилapatита в физиологических условиях.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОУГЛЕРОДАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

В.Н. Беляев, И.С. Ларионова
ФГУП ФНПЦ «Алтай»

Увеличение ресурса работы изделий, работающих в условиях интенсивного трения, всегда является актуальной задачей. Одним из направлений в науке и технике, обеспечивающим снижение трения, является применение высокоэффективных трибологических материалов, к которым относят различные смазки, масла, смазочно-охлаждающие технологические среды и др. Создание новых материалов с высокими трибологическими характеристиками на основе

наноуглеродных частиц позволит эффективно влиять на процессы трения и решать задачи на новом качественном уровне.

Использование наноразмерных частиц детонационного алмаза и углерода в качестве модификаторов процесса трения известно уже более 20 лет. Уникальные разработки в этой области проведены ФГУП ФНПЦ «Алтай» в 1986–1990 гг., где был создан первый в мире опытный участок производства присадок марки «Деста».

В настоящее время многими учеными разработаны новые виды присадок на основе детонационных наноалмазов и новых коммерческих моторных масел (ООО НПП «Ресурс», г. Красноярск, ФГУ комбинат «Электрохимприбор» и др.). Отсутствие данных о проведении сравнительных испытаний присадок на основе детонационных алмазоуглеродных порошков и наноалмазов определяет актуальность исследований в этой области.

В ФГУП ФНПЦ «Алтай» проводились исследования противоизносных свойств «чистого» моторного масла и моторного масла с добавками исследованных ультрадисперсных порошков: алмазоуглеродный ($C=0,1\%$), наноалмазный ($C=0,1\%$), алмазоуглеродный фракционированный ($C=0,01\%$). Пара трения: ролик – пластина. Эксперименты реализовывались на машине трения модели СМТ-1 2070 в диапазоне скоростей вращения ролика 18–190 м/мин.

В результате проведенных исследований были определены величины износа экспериментальных образцов при различных скоростях и нагрузках, величины интенсивности износа и параметры изменения температуры масла, легированного алмазоуглеродными и наноалмазными присадками.

Полученные результаты исследований показали эффективность применения присадок на основе детонационных алмазоуглеродных порошков. Введение в масло алмазоуглеродного продукта обеспечивает снижение

износа материала в среднем от 15 до 80% по сравнению с «чистым» моторным маслом.

Введение фракционированных алмазоуглеродных продуктов при нагрузке 3 кг снижает износ образца до 60%, но при увеличении нагрузки антифрикционность данной присадки снижается, что можно объяснить уменьшением эффективности действия УДП из-за малой их концентрации в рабочем объеме масла ($C=0,01$).

Применение масла с наноалмазами показало, что при начальной нагрузке (3 кг) износ экспериментальных образцов был большим на 5–15% по сравнению с базовым маслом, т.е. проявились абразивные свойства УДП. При возрастании нагрузки антифрикционные свойства наноалмазов стали определяющими, что позволило снизить износ до 20%.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения моторных масел с присадками в виде алмазоуглеродных порошков детонационного синтеза, при этом полученные результаты определили актуальность дальнейших исследований с целью нахождения оптимальных условий применения каждого из видов алмазоуглеродных УДП.

ОЦЕНКА НЕОБХОДИМОСТИ НАНОФИЛЬТРАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЫНКА ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

С.Ю. Беляева, В.И. Юрченко

**ООО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»**

Проблемы экологии ставят перед человечеством глобальные задачи сохранения здоровья. И если охрана окружающей среды, постройка очистных сооружений, контроль за чистотой атмосферы – вопросы масштабные, доступные серьезному государственному бюджету, то обеспечить себя питьевой водой уже теперь может каждый

самостоятельно. Для этого достаточно всего лишь приобрести хороший бытовой водоочиститель.

Пока же основная часть населения нашей страны пьет воду из-под крана, фильтрами в России пользуется около 5% населения.

Объектом исследования являются современные системы доочистки воды.

В данном исследовании были поставлены следующие вопросы:

– уровень информированности населения: насколько люди осведомлены о существующих системах фильтрации, очистки воды, их свойствах, какие из фирм, работающих в данной области наиболее широко известны, где человек в первую очередь будет искать информацию, какие средства массовой информации могут быть использованы в рекламной компании;

– уровень эластичности спроса к ценовой политике, каковы основные критерии, на которые обращает внимание человек при выборе того или иного фильтра;

– объем спроса;

– степень доверия к качеству.

Основными целями данного исследования являются:

1. Определение сегмента потенциальных потребителей (пол, возраст, доход, образование, род занятий)

2. Рассмотрение конкуренции на данном рынке, определение свободной ниши, оценка устойчивости существования предприятия в этих условиях и перспективы развития.

3. Разработка сбытовой программы предприятия, включающей выбор наиболее эффективного вида рекламы, разработка дополнительных сервисных услуг для стимулирования спроса.

4. Поиск новых рынков для рассматриваемого оборудования.

Исследования проводились телефонным опросом, и дополнительно был проведен опрос сотрудников предприятия. В 2001 г исследования были проведены в

г. Северске. Телефонный опрос проводился при равномерном распределении респондентов по 10 районам г. Томска со случайным выбором номеров по телефонному справочнику и охватывал примерно 0,5 % населения.

В результате проведенного исследования, мы получили следующие результаты:

1. По конкурентной структуре на этом рынке имеет место монополистическая конкуренция. То есть несколько предприятий продает в целом сходную продукцию, но каждое из них имеет свои отличительные особенности.

2. Большая часть населения города осведомлена о важности приобретения фильтров для очистки воды. Достаточно большой процент респондентов уверены, что рассматриваемое оборудование сможет обеспечить их качественной водой, безопасной для здоровья.

3. Мы пытались разбить рынок на сегменты по демографическому принципу (возраст, пол, уровень доходов, род занятий, образование). В результате проведенного исследования выяснилось, что главными критериями из вышеуказанных являются уровень дохода потребителей и их возраст. Таким образом, сегментом рынка систем безопасности являются люди с доходами выше 3000 руб. в месяц в возрасте от 30 до 60 лет.

4. Оценив существующий рынок современных систем безопасности нашего города с точки зрения этапов жизненного цикла, мы пришли к выводу, что рассматриваемое оборудование переживает сейчас этап зрелости со свойственным ему замедлением темпов роста сбыта продукции.

5. К сожалению, несмотря на то, что большинство опрошиваемых недовольны качеством водопроводной воды (почти 90 %) реально имеют в домашнем пользовании фильтры для очистки воды около 10 % опрошенных.

6. Люди плохо информированы о фирмах, работающих на данном рынке. Небольшим количеством респондентов названы фирмы, проводящие активные рекламные кампании и существующие на рынке достаточно давно.

7. Среди средств массовой информации, реклама в которых формирует спрос, названы газеты, телевидение, радио. Но главным образом люди доверяют опыту и знанию своего окружения, своим знакомым.

8. При выборе той или иной фирмы-производителя и того или иного оборудования люди оценивают многие критерии, среди которых качество, стоимость, репутация фирмы.

ПОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДМЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР В НАНОРЕАКТОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА

*В.И. Кодолов¹, И.И. Благодатских¹, А.Г. Шарипова¹,
Н.С. Терехова², А.М. Ляхович², Н.В. Лялина²,
Е.Г. Волкова³*

¹Научно-образовательный центр химической
физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН

²Физико-технический институт УрО РАН

³Институт физики металлов УрО РАН

В данной работе представлены результаты исследования синтеза наноструктур в сложных гелях поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленполиамина (ПЭПА). В нанореакторы этих гелей вводятся вводные растворы хлоридов d металлов. С помощью ДТА-ТГ исследования показано, что основные химические превращения в

нанореакторах, сопровождаемые выделением воды и хлористого водорода, происходят в температурном интервале 130–150 °С. После термохимической обработки при выдерживании определенного температурного режима (до 400 °С) получен нанопродукт, содержащий металл (никель) и металлсодержащие соединения, координированные на $C=C$ и $=N^+$ группировки. Наличие предполагаемых веществ подтверждается электронной микродифракцией. Отмечено, что с ростом температуры увеличивается кристаллическая фаза в нанопродуктах в виде графитированных пленок и нанотрубок. Показано, что на структуру нанопродуктов влияет также соотношение исходных реагентов.

Сравнение ИК-спектров цветных пленок, образовавшихся при взаимодействии водных растворов ПВС и солей d металлов (Co, Ni, Cu, Ag) и взаимодействии ПВС, ПЭПА и тех же растворов солей, показало, что во втором случае большинство линий в спектрах становится более четко прописанными при уменьшении полуширины линий. Особенно это заметно в области колебаний OH и NH групп 3310–3340 cm^{-1} и для C–H связей при 2940 и 2910 cm^{-1} . О наличии связанных аминов в этих спектрах свидетельствуют полосы в области 3350–3150 cm^{-1} и поглощение в области 900–700 cm^{-1} . Полосы в области 1500–1660 cm^{-1} в ИК-спектрах пленок, полученных из гелей ПВС–ПЭПА и растворов солей, свидетельствуют о наличии двойных углерод-углеродных и углерод-азотных связей в ряде случаев с положительно заряженным азотом. Квантово-химический вычислительный эксперимент с применением адаптированного программного продукта Hyperchem указывает на возможность взаимодействий компонентов с образованием таких связей. Подтверждение результатов ИК-спектроскопии получено при расшифровке рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектров. Согласно полученным РФЭ спектрам в пленках и в нанопродуктах имеют место группировки $=N^+$ и связи $C=C$, скоординированные на соответствующие металлы. Данные, полученные АСМ,

показывают, что размеры нанореакторов очень сильно зависят от природы металла и от соотношения ПВС:ПЭПА (табл.).

Таблица. Размеры нанореакторов по данным АСМ

Состав матрицы	Длина, нм	Ширина, нм	Высота, нм	Площадь, нм ² , 10 ⁻³	Плотность, 1/мкм ²
ПВС:ПЭПА:CoCl ₂ =2:1:1	400–800	150–400	30–40	60–350	5.5
ПВС:ПЭПА:NiCl ₂ =2:1:1	80–100	80–100	25–35	6–12	120
ПВС:ПЭПА:CuCl ₂ =2:1:1	80–100	80–100	20–30	6–12	20
ПВС:ПЭПА:CoCl ₂ =2:2:1	600–900	300–600	100–120	180–500	3.0
ПВС:ПЭПА:NiCl ₂ =2:2:1	40–80	40–60	10–30	2–4	350
ПВС:ПЭПА:CuCl ₂ =2:2:1	80–100	80–100	5–10	6–12	80

По ТГ–ДТА исследованию процессы дегидрохлорирования и дегидратации в медьсодержащих комплексах протекают в более узком температурном интервале 100–200 °С по сравнению, например, с аналогичными процессами разложения никельсодержащего комплекса (интервал соответствует 60–260 °С). Эндотермический эффект при выделении хлористого водорода и воды в случае медьсодержащих пленок зафиксирован при 143,36 и 150,94 °С, а в случае никельсодержащих пленок – при 130,34 и 133,27 °С. В первом случае потери массы резко уменьшаются с 200 °С при практически постоянном экзоэффекте, а во втором случае такой эффект наблюдается, начиная с 260 °С. Такой характер кривых ТГ и ДТА обычно приписывают процессам структурирования или формирования наноструктур. По данным ТГ–ДТА установлены максимальные температуры, при которых на воздухе могут формироваться наноструктуры в нанореакторах.

Рост в полимерной составляющей исходной реакционной смеси ПВС увеличивает конкуренцию в реакциях координации металла с ПВС и ПЭПА, что, в свою очередь, приводит к графитации и затруднениям в образовании трубчатых наноструктур. Представляет интерес тот факт, что при температурах, не превышающих 200 °С, образуются зерна графита и никельсодержащих наночастиц на тонкой, дефектной пленке. С ростом температуры до 300 °С процесс графитации продолжается и появляются развернутые агрегаты графитовых наночастиц на аморфной углеродной нанопленке с отдельными наночастицами, содержащими никель. Дальнейший рост температуры до 400 °С приводит к сворачиванию кристаллических углеродных нанопленок, образованию складчатых углеродных образований и формированию сцепленных наноструктур в виде «шурупов».

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II), НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II) НАНОПОРИСТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-7

Л.А. Бобкова, В.В. Козик, Т.В. Односторонцева
Томский государственный университет

При количественной оценке содержания металлов в природных водах на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК) основные трудности связаны с недостаточной чувствительностью и селективностью прямых методов, поэтому требуется предварительное концентрирование и отделение микропримесей от мешающих компонентов. В настоящее время успешно развиваются методы твердофазной колориметрии (цветометрии), сочетающие сорбционное концентрирование микропримесей с их определением на поверхности твердой фазы сорбента. В этом случае удастся добиться заданной чувствительности, экспрессности и экономичности соответствующих методик.

Перспективными сорбентами для аналитического концентрирования ионов тяжелых металлов из природных вод представляются макросетчатые карбоксильные катиониты. Для них характерны не только высокая обменная емкость при pH природных вод и избирательность по отношению к ионам *d*-металлов, склонным к координационному взаимодействию с карбоксильными группами, но и хорошие кинетические свойства, благодаря среднему наноразмерному диаметру пор в набухшем состоянии: $3\div 10$ нм [1].

Цель данной работы – разработка методики выделения и концентрирования ионов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) на макросетчатом карбоксильном катионите КБ-2Э-7 из растворов, соответствующих составу поверхностных природных вод средней минерализации, главными (фоновыми) ионами которых являются Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Проведенные нами исследования показали, что для выделения и концентрирования Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из разбавленных растворов ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль(экв.)/л) хорошо зарекомендовал себя макросетчатый карбоксильный катионит КБ-2Э-7. Коэффициенты распределения ионов на Na-форме сорбента (фон - 0,1 моль/л NaNO_3) в указанной области концентраций достигают значений: для $\text{Co}^{2+} \sim 10^3$, $\text{Ni}^{2+} \sim 10^4$ а $\text{Cu}^{2+} \sim 10^6$, что свидетельствует о высокой избирательности поглощения.

Желтовато-белые зерна катионита КБ-2Э-7 в Na-форме после сорбции Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} окрашиваются в соответствующий для каждого иона цвет. Интенсивность окраски повышается с концентрацией поглощенных ионов. Это позволяет проводить колориметрическое определение металлов непосредственно в фазе сорбента.

Для повышения селективности определения Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в твердой фазе сорбента КБ-2Э-7 и интенсивности окраски концентрата были использованы реакции образования окрашенных комплексов: для Ni^{2+} – с диметилглиоксимом, для Co^{2+} – с нитрозо-R-солью, для Cu^{2+} – с виолуровой кислотой. Комплексы получали на поверхности

ионита. Для построения градуировочных характеристик готовили цветовые шкалы. Обработку окрашенных форм ионита проводили с помощью сканера и компьютерной программы Photoshop. Аппроксимирующие функции для каждой градуировочной зависимости находили с помощью компьютерной программы Origin.

Было определено, что оптимальное время для выделения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (исходная концентрация по каждому иону $1 \cdot 10^{-4}$ моль(экв.)/л, фон 0,1 моль/л NaNO_3) в статических условиях при встряхивании растворов с навесками ионита составляет 30 мин.

Методом «введено-найдено» провели оценку взаимного мешающего влияния главных ионов природной воды – Ca^{2+} и Mg^{2+} на процесс выделения и концентрирования Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} на катионите КБ-2Э-7. Степень сорбции R определяли цветометрически. Во всех опытах погрешность не превышала 7%. Зависимость степени выделения ионов от состава (указан в таблице) фонового раствора показана на рис.

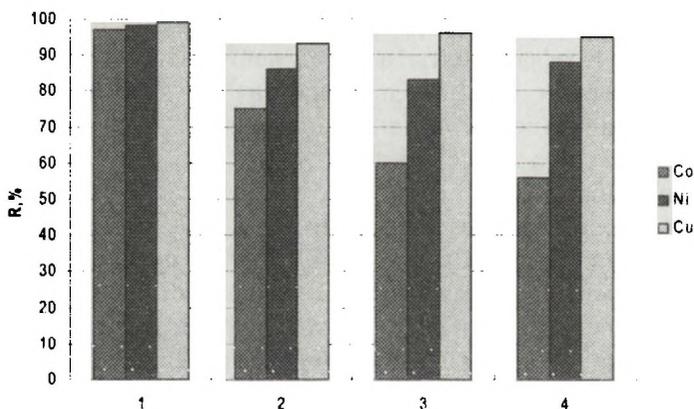


Рис. Влияние фоновых катионов на степень сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

Содержание фоновых катионов в исходных растворах. моль(экв.)/л	1	2	3	4
Na ⁺	0,1	1,3·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	-
Ca ²⁺	-	1,5·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²
Mg ²⁺	-	2,4·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻⁴	

Из диаграмм видно, что в изученном интервале концентраций ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ оказывают незначительное влияние на сорбцию меди(II), во всех случаях R близко к 100 %. В тех же условиях степень выделения Ni²⁺ находится в интервале 80–90 %, а Co²⁺ не превышает 75 %. В целом при увеличении концентрации Ca²⁺ и Mg²⁺ в растворе степень сорбции Co²⁺ снижается с 75 до 55 %.

Литература

1. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ

Л.А. Богданкова

Алтайский государственный университет

Среди важнейших материалов радиоэлектроники видное место принадлежит ферритам. В настоящее время ферриты широко используются в качестве сердечников катушек, в трансформаторах, в схемах разверток телевизионных приемников и других радиотехнических элементах. В промышленности ферритовые порошки получают различными способами. Но все эти методы достаточно трудоемки и энергозатратны. В настоящей работе нами были получены одно- и двухкальциевые ферриты методом СВС

(самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) и спеканием для сравнения степени ферритизации. Преимущество метода СВС заключается в значительном снижении энергозатрат, сокращении времени синтеза при достаточно высокой степени ферритизации. В данной работе также была исследована возможность использования прокатной окалины для синтеза ферритов кальция.

Во всех случаях использовали в качестве исходных компонентов оксид кальция и оксид железа (III) в соотношениях, необходимых для синтеза ферритов состава CaFe_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Анализ результатов синтеза показал, что при получении ферритов методом СВС достигается достаточно высокая степень ферритизации. Так, при сжигании образцов с мольным соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1$ по результатам химического анализа в продуктах синтеза свободного оксида кальция не обнаружено. Рентгенофазовый анализ показал, что в качестве основной фазы образуется однокальциевый феррит состава CaFe_2O_4 , имеющий ортогональную структуру со следующими параметрами решетки: $a=9,18\text{Å}$, $b=10,62\text{Å}$, $c=3,02\text{Å}$. Кроме того, на рентгенограмме были идентифицированы линии малой интенсивности, соответствующие ферриту кальция состава CaFe_5O_7 . Линии, соответствующие исходным оксидам кальция и железа, на рентгенограмме не обнаружены.

При отжиге образцов с мольным соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=2:1$ образуется двухкальциевый феррит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ортогональная решетка искаженного минерала перовскита), в элементарной ячейке которого ионы железа занимают вершины, ионы кислорода располагаются в серединах ребер, а ион кальция – в центре ячейки. В незначительном количестве образуется также диферрит кальция CaFe_4O_7 . Исходные оксиды кальция и железа в продуктах синтеза не обнаружены.

Для сравнения было проведено спекание исходных образцов тех же составов. Спекание проводили в дуговой печи в токе кислорода в течение 6 ч при температуре 1000–

1050 °С. Согласно данным РФА в образцах с исходным мольным соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1$ образуется однокальциевый феррит состава CaFe_2O_4 , а в образцах с исходным мольным соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=2:1$, как и при синтезе в режиме СВС, идентифицированы две фазы: двухкальциевый феррит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ и диферрит кальция CaFe_4O_7 . Но в отличие от продуктов синтеза в режиме СВС после спекания в образцах остаются непрореагировавшими до 25% исходных оксидов. Степень ферритизации не превышает 50%.

В режиме СВС также был проведен синтез, в котором исходный оксид железа Fe_2O_3 был заменен промышленной окалиной. Результаты анализа продуктов синтеза показали, что значительного различия в составе ферритов, полученных на основе оксида железа Fe_2O_3 , и промышленной окалины нет.

ЗАЩИТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Л.Н. Борило

Томский государственный университет

В современных условиях защита результатов интеллектуальной деятельности является одной из основных составляющих эффективного использования создаваемых в стране продуктов высоких технологий.

В сфере охраны прав интеллектуальной собственности в области нанотехнологий используются, прежде всего, правовые нормы, связанные с защитой прав на изобретения, программное обеспечение, баз данных, топологий интегральных микросхем и ноу-хау. Гражданский кодекс РФ (часть IV) предоставляет исключительные права владельцам патентов на различные объекты интеллектуальной собственности, среди которых имеют место химические вещества и способы их получения. Например, правила

патентования предлагают очень простой и краткий перечень объектов патентования в качестве изобретения, а именно: «способ», «устройство» и «вещество», причем последнее подразделяется на «химические соединения» и «композиции (смеси)».

Для химического соединения или композиции, защищаемых как научные результаты, относящиеся к области нанотехнологий, законодательством определены четкие признаки, наличие которых позволит получить патентную защиту в виде охранного документа (патента) на изобретение. Признаки должны содержать:

- качественный состав (атомы определенных элементов, ингредиенты);
- количественный состав (число атомов каждого элемента, содержание ингредиентов);
- связь между атомами и взаимное их расположение в молекуле, выраженное химической структурной формулой;
- структуру композиции;
- структуру ингредиентов.

Например, формула изобретения, включающая вышеперечисленные признаки может выглядеть следующим образом: «1. Нанокристаллический материал со структурой аустенитной стали..., который выполнен в виде агрегата из аустенитных нанокристаллических зерен, содержащего 0,1-2,0 мас.% твердого раствора азота, и который между/или внутри нанокристаллических зерен содержит, по крайней мере, один компонент, выбранный из группы, в которую входят оксид металла или полуметалла, нитрид металла, борид металла или полуметалла, которые служат ингибитором роста нанокристаллических зерен.

2. Нанокристаллический материал по п. 1, который содержит до 50% нанокристаллических зерен феррита.

3. Нанокристаллический материал по п. 1, который содержит 0,1–5,0 мас.% азота.» [1].

Для соединений и характеристики композиций с неустановленной структурой и неустановленным составом могут использоваться физико-химические, физические и иные

характеристики (в том числе признаки способа получения), позволяющие отличить данное соединение (композицию) от других. Исследуя область патентной защиты нанотехнологий, необходимо выделить такие понятия, как прямая и абсолютная защита химических соединений. Прямая защита означает, что формула изобретения защищает непосредственно структуру или наименование химического соединения по общепринятой номенклатуре, по которому структуру можно представить. Обычно это понятие используется в противовес косвенным путям защиты новых химических соединений – через защиту композиций (средств), способов применения и способов получения.

Например, в формуле изобретения: «1. Использование нанодисперсии, содержащей (а) мембранообразующую молекулу, (б) совместный эмульгатор и (с) липофильный компонент, в составах для фармацевтического применения, при этом нанодисперсию получают путем смешивания компонентов (а), (б) и (с) до получения однородной прозрачной жидкости...» [2].

Однако, осуществляя защиту интеллектуальной собственности в сфере нанотехнологий, не всегда достоверно можно определить условия патентоспособности, в частности критерий новизны. Эта проблема существует по нескольким причинам: во-первых, нанотехнологии представляют собой недавно появившуюся область знания, во-вторых, ввиду междисциплинарности нанотехнологическая база распределена по разным областям знаний, что затрудняет проведение патентного поиска. Кроме того, в настоящее время затруднительно определить, кто является специалистом в области нанотехнологий, где находится тот предел знаний, за которым начинается изобретательский уровень.

Необходимо отметить, что для России вопрос охраны прав на разработки в сфере нанотехнологий является достаточно важным, поскольку наша страна имеет весьма сильные позиции по ряду направлений, следовательно, имеет значительный потенциал для международного сотрудничества. В инновационной сфере химического

комплекса основные усилия должны быть направлены на создание инфраструктуры инноваций, нормативно- правовой базы по защите интеллектуальной собственности в области нанотехнологий.

Литература

1. Харумацу М., Нобуаки М., Хиденори О. Нанокристаллический материал со структурой аустенитической стали, обладающий высокой твердостью, прочностью и коррозионной стойкостью и способ его изготовления / Патент № 2324757, 2008.05.20, Нано технолоджи институт, инк. (JP).

2. Суперсаксо А., Ведер Г., Хюглин Д. Использование нано-дисперсий в составах для фармацевтического применения / Заявка № 99109958, 2001.03.27, Циба Спешиалти Кемикалс Холдинг Инк. (CH).

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ДИНАМИКУ ЭЛЕКТРОЛИТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

М.А. Бубенчиков

Томский государственный университет

В работе изучаются проводящие свойства и магнитная гидродинамика слабого раствора NaCl в воде в зависимости от содержания в электролите углеродных добавок, включающих в себя высокомолекулярный (фуллерен, нанотрубки) и аморфный углерод. Первоначально опытами по измерению проводимости покоящейся среды установлено, что, начиная с определенной величины концентрации углеродной присадки, происходит резкое возрастание электропроводности электролита. Последнее связывается с проявлением нового режима электронной проводимости, обусловленного наличием свободных электронов на концах нанотрубки [1], способных свободно перемещаться по трубке, а также от одной углеродной молекулы такого типа к другой

(по типу дырочной проводимости в кристаллах). В результате чего, несмотря на малую концентрацию присадки, вдоль направления, заданного вектором напряженности электрического поля, выстраиваются суперканалы электронной проводимости, совокупный вклад которых в проводимость среды выше, чем составляющая за счет диффузии и миграции ионов в электролите. Получена структурная формула для σ , учитывающая вклад нового механизма переноса зарядов. Построены уравнения магнитной гидродинамики стабилизированного течения в каналах с переменной проводимостью среды.

Рассмотрен класс автомодельных задач [2] о течении вязкой несжимаемой среды, составленной анионами, катионами, нейтральными молекулами и частицами присадки в круглых трубах и пространстве между круговыми цилиндрами со смещенными осями образующих цилиндров при наличии аксиального движения среды и внешнего поперечного однородного магнитного поля. Указанное поле индуцирует неоднородную аксиальную составляющую магнитной индукции и поперечные составляющие электрического поля, вызывающие токи, идущие в поперечном же направлении (продольный ток в условиях автомодельности течения невозможен).

При моделировании движения заряженных частиц учтены конвенция, диффузия и миграция таких частиц, возникающая под действием электрических и магнитных полей [3], а также переноса электронов по суперканалам. Обезразмеренная система определяющих стационарный процесс эллиптических уравнений интегрируется численно с использованием двухсторонних симметричных разностей для производных и итерационных процедур Гаусса – Зейделя. Численный алгоритм тестируется на точных решениях о течении непроводящей среды и экспериментальных данных о МГД-течениях в каналах [4]. Изучается влияние параметров зарядности ионов и чисел Гартмана на характер разделения ионов и появление зон повышенной концентрации

углеродной присадки в потоке электролита под действием внешних магнитных полей.

Литература

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 848 с.
3. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физ.-мат. лит., 1959. 700 с.
4. Тананаев А.В. Течения в каналах МГД-устройств. М.: Атомиздат, 1979. 368 с.

О РАБОТЕ СЕКЦИИ «НАУКА. ВУЗЫ. ИННОВАЦИИ: ПРОМЫШЛЕННАЯ И ИНВЕСТИЦИОННАЯ ПОЛИТИКА» АССОЦИАЦИИ СИБИРСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ГОРОДОВ (АСДГ)

В.И. Сырямкин, А.Ш. Буреев
Томский государственный университет

Решение о создании в структуре ассоциации сибирских и дальневосточных городов (АСДГ) постоянно действующей секции «Наука, Вузы, Инновации: промышленная и инвестиционная политика» с представительством в нашем городе было принято в октябре 2000 г., в ходе Всероссийской конференции «Развитие муниципалитетами научно-образовательной и инновационной деятельности в ассоциации сибирских и дальневосточных городов». В состав правления секции вошли представители администраций городов – ведущих научных центров Сибири и Дальнего Востока. Открытие данной секции именно в Томске вполне закономерно. В Томске высокая концентрация фундаментальных НИИ, наличие признанных научных школ, сложившаяся интеграция вузовской и академической науки,

качественный уровень образования, а также большое число инновационных предприятий и малых предприятий в научно-технической сфере. Было решено, что секция станет координирующим и рекомендательно-консультативным органом АСДГ по вопросам формирования муниципальной политики в сфере организации и развития науки, высшего образования и инноваций в городах Сибири и Дальнего Востока.

Работа данной секции первоначально была организована на базе Департамента по вопросам местного самоуправления и международной деятельности администрации г. Томска. В феврале 2001 г. на первом официальном собрании секции открытым голосованием было избрано ее руководство, определены приоритеты в деятельности секции, утвержден план работы.

В числе самых первых мероприятий, организованных секцией, была межрегиональная конференция «Подготовка кадров по специальности «Технологический менеджмент». В дальнейшем деятельность по подготовке кадров для инновационного бизнеса стала одним из основных направлений работы секции.

Кроме данного образовательного направления, в числе основных направлений деятельности секции были определены следующие: межрегиональное и международное, организационное (инфраструктурное), инновационное.

За истекшие годы секцией были успешно реализованы все запланированные мероприятия. Деятельность её была направлена на интенсификацию инновационной деятельности на территории городов – членов АСДГ, оказание помощи муниципалитетов этих городов в развитии инновационной инфраструктуры. Результаты деятельности секции были высоко оценены руководителями федеральных министерств и учреждений, сотрудничающих с секцией, главами

администраций различных городов, входящих в состав АСДГ. участниками семинаров, проводимых секцией, а также иностранными организациями, сотрудничавшими с правлением секции в течение прошедшего времени.

В 2005 году, в связи с произошедшими переменами в структуре администрации г. Томска, в деятельности секции также происходят некоторые изменения – было доработано Положение, регламентирующее деятельность секции. обновлен состав правления, разработана Программа деятельности секции на 2005–2006 гг. Для оптимизации взаимодействия секции с научно-образовательными учреждениями, работа секции перенесена на базу межвузовского учебно-научно-производственного центра «Технологический менеджмент» Томского государственного университета, располагающегося на площадях ОАО «НИИПП».

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ $Y_2O_3:Eu$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Е.П. Буткина, А.С. Ванецев, А.Е. Баранчиков
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Микроволновой нагрев широко используется для проведения различных физико-химических процессов, включая дегидратацию, разложение солевых и гидроксидных композиций, синтез и спекание различных веществ и материалов. Одним из наиболее весомых достоинств микроволновой обработки является возможность быстрого и равномерного объемного нагрева образца, что позволяет получать материалы с однородной микроструктурой и контролируемыми функциональными характеристиками [1].

В настоящей работе разработана методика синтеза, позволяющая получать монодисперсные порошки $Y_{2-x}Eu_xO_3$ ($x = 0,01-0,1$), состоящие из частиц сферической формы, микроволновым гидролизом водных растворов соответствующих солей в присутствии мочевины. Микроволновой нагрев растворов проводили в лабораторной микроволновой печи LinnTherm Multilabor 2.4/2.45 (выходная мощность – 100 Вт, продолжительность обработки – 0,5–3 ч.). Полученные образцы были подвергнуты отжигу при 700 °С в течении 2 ч и охарактеризованы с использованием РФА, РГА, СЭМ, ПЭМ, термического анализа и люминесцентной спектроскопии.

Установлено, что в зависимости от концентрации исходных растворов разработанная методика позволяет получить монодисперсные порошки $Y_2O_3:Eu$, состоящие из сферических частиц размером 50–300 нм.

Исследование синтезированных порошков методом ПЭМ показало, что сферические частицы состоят из кристаллитов размером 10–20 нм, причем размер этих кристаллитов соответствует среднему размеру ОКР, рассчитанному, исходя из данных РГА.

По данным люминесцентной спектроскопии полученные порошки характеризуются наличием интенсивного пика в районе 610–615 нм, соответствующего переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Эффективность люминесценции слабо зависит от размера частиц порошка, однако сильно возрастает с увеличением продолжительности микроволновой обработки.

Литература

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-33042) и Комплексной программы научных исследований РАН.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГАДОЛИНИЯ В ПРЯМЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ

Ю.А. Миргород, Н.А. Борщ, А.С. Бычихин
Курский государственный университет

Известен способ получения наночастиц путем восстановления ионов металлов до металлов на примере ионов Cu, Co, Fe в системе прямых мицелл, получаемых из функциональных ПАВ: $\text{Cu}(\text{DS})_2$, $\text{Co}(\text{DS})_2$, $\text{Fe}(\text{DS})_2$, где DS – додецилсульфат ион [1]. В роли темплаты, как мы считаем, в таких системах выступают поверхности мицелл, где скапливаются ионы двойного электрического слоя.

В данной работе поставлена цель синтезировать наночастицы гадолиния в прямых мицеллах катионного ПАВ, из которых не нужно получать функциональные ПАВ. В качестве ПАВ использовали цетилпиридиний хлорид (ЦТПХ), а в качестве ионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, Gd^{3+} , последние из которых не могут находиться на поверхности мицелл ЦТПХ.

Простота осуществления предлагаемого способа базируется на новом представлении о строении мицеллы. Считается, что классическая мицелла представляет собой углеводородную каплю, окруженную противоионами ПАВ. Такое представление о строении мицеллы не позволяет предполагать возможность проникновения ионов металла в углеводородную каплю мицеллы. Поэтому принято считать, что углеводородная часть мицеллы не может выступать в роли темплаты (шаблона). По этой причине коммерчески доступные ПАВ для синтеза наночастиц исследователями не применялись.

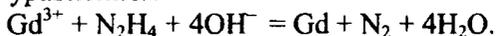
Осуществление способа стало возможным после доказательства одним из авторов гипотезы двойственности свойств мицелл. Показано [2], что мицеллы ионогенных ПАВ бистабильны и существуют в двух состояниях: в «контактном», когда углеводородные группы ПАВ находятся в контакте, и в «гидратном» состоянии, когда углеводородные

группы разделены слоем в одну молекулу воды. Восстанавливаемым ионам металлов и восстановителю гидразингидрату энергетически выгоднее проникать в гидратный ассоциат мицеллы, чем находиться в водном растворе. Молекулы воды внутри гидратного ассоциата существуют с разорванными водородными связями. Поэтому в этом объеме создается повышенная концентрация восстанавливаемых ионов, что способствует формированию зародышей наночастиц металлов. Платиновый комплексный ион выступает в роли катализатора, так как без платины ионы гадолиния не восстанавливаются.

Доказательством того, что углеводородные части мицелл выступают в роли темплат, является получение наночастиц гадолиния в прямых мицеллах ЦТПХ. Положительно заряженный ион гадолиния не может находиться на поверхности сферических или стержнеобразных мицелл рядом с положительно заряженным ионом ЦТПХ.

Отсюда можно сделать вывод о проникновении иона металла внутрь мицелл, которые выступают в роли темплат для синтеза наночастиц.

Реакция восстановления протекает при барботаже через реакционную смесь азота, где он применяется в качестве защитного газа от окисления гадолиния кислородом воздуха в соответствии с уравнением



Размеры частиц исследовали на просвечивающем и растровом электронных микроскопах. Исследования показали, что образуются наночастицы гадолиния размером 30–50 нм. Наночастицы агрегируют, и для их раздельного существования в водных растворах необходимы специальные стабилизаторы.

Литература

1. Pileni M.P. // Langmuir. 1997. Vol.13. P. 3266.
2. Миргород Ю.А., Ефимова Н. А. // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. С. 1864.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ФОТОТРАВЛЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Е.Ю. Ванифатьева

Томский государственный университет

Планарная и нанотехнология изготовления изделий микро- и оптоэлектроники, основанная на использовании фотолитографических процессов формирования изображения, является на сегодняшний момент многостадийной, высокоточной, термодинамически неравновесной и многодефектной. Получение рисунка схемы традиционными методами идет путем чередования многих производственных стадий с участием большого количества разнообразных агрессивных сред, что является источником больших технологических потерь.

Любое совершенствование технологии или сокращение числа фотолитографических стадий могут существенно понизить искажение рельефа рисунка.

В работе представлена разработка метода фотоактивированного травления пленок диоксида кремния SiO_2 , основанного на использовании F-содержащих композиций в составе полимерной матрицы, продукты фотолиза которых взаимодействуют с SiO_2 , переводя их либо в хорошо растворимые, либо газообразные, легко удаляемые продукты.

Целью данной работы является подбор наиболее перспективных F-содержащих композиций и изучение влияния наиболее существенных факторов на процесс фототравления. На пути создания фототравящей F-содержащей композиции встают большие трудности в связи с высокой сольватационной способностью F-иона. В данной работе была выдвинута идея о высвобождении F⁻-ионов в полимерной матрице за счет донорно-акцепторного взаимодействия NH_4^+ -иона в составе введенной в матрицу соли NH_4F как сильной кислоты с протофильными

веществами, которыми могут быть классы аминов, амидов и других веществ, имеющих азот с неподеленной электронной парой. Такими же акцепторами протонов могут выступать и органические соединения с другими гетероатомами. Идеально подходящим для составления фототравящей композиции является пиридин, который служит также прекрасным растворителем для ПММА как полимерной основы композиции.

Кинетические исследования фототравящей системы основывались на расчете толщины стравленной пленки SiO_2 в зависимости от времени облучения для всех указанных составов. Очевидно, что происходит кислотно-основное взаимодействие кислоты NH_4^+ с протофильным растворителем $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, сопровождающееся десольватацией (высвобождением) F^- -иона, при фотолизе которого образуются радикалы F^\cdot (известно, что F_2 и его соединения поглощают в области от 260 до 390 нм). Вследствие высокой реакционной способности радикалов происходит быстрое стравливание пленок SiO_2 .

Химическое травление протекает с кинетическими либо диффузионными ограничениями, поэтому его вклад не является препятствием к получению рельефного изображения в слоях оксидов большой толщины. На пленках с малой толщиной возможно получение рельефа при использовании фототравящих систем с меньшей концентрацией NH_4F .

Все опыты по фотохимическому травлению характеризуются достаточно высокой точностью.

Описанный процесс фототравления является селективным как по отношению к поверхности чистого кремния, так и к поверхности необлученной SiO_2 , травление которой возможно только лишь за счет химического взаимодействия с ничтожно малыми скоростями.

Для проверки идеи донорно-акцепторного взаимодействия для высвобождения ионов фтора в качестве растворителя ПММА был использован хлороформ, который не является протофильным и не может вступать во взаимодействие с NH_4F . Опыты показывают, что травление при экспонировании

идет лишь за счет HF с полным совпадением результатов с данными по химическому травлению.

Таким образом, композиция для фототравления SiO_2 имеет оптимальный состав с целевым назначением всех веществ, выполняющих функции: пленкообразования, доноров и акцепторов протонов, растворителей и F-содержащих агентов. Состав достаточно прост и не отягощен посторонними добавками. При возможности использования данной технологии в фотолитографии количество ее стадий может существенно сократиться. Основное достоинство представленной композиции состоит в совмещении стадий экспонирования, проявления, задубливания и травления в одну стадию фотоактивированного травления диоксида кремния. А к стадиям нанесения, сушки и удаления резиста не предъявляется столь жестких требований, как в классической фотолитографии. Помимо этого, исключаются использование в производстве проявителей и травителей и их утилизация. Таким образом, предложенный метод фототравления пленок SiO_2 может быть потенциально эффективной технологией ресурсосбережения.

Литература

1. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. А.В. Ельцова, Л.: Химия, 1985. 297 с.
2. Введение в фотолитографию. / Под ред. В.Н. Лаврищева. М.: Энергия, 1977. 400 с.
3. Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. Т.1,2. 1240 с.
4. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии. М.: Мир, 1991.
5. Гудымович Е.Н. Практическая фотолитография: Учебн. пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. 178с.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Fe_2O_3 В ТУГОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.С. Ванецев, А.Е. Баранчиков

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

Метод матричной изоляции, использующийся для получения высокодисперсных (в том числе нанодисперсных) материалов, заключается в том, что синтез осуществляется в некоторой инертной матрице, препятствующей агрегации формирующихся частиц. Достаточно часто в качестве такой матрицы используют галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов, характеризующиеся химической инертностью и относительно высокими температурами плавления, что позволяет избежать появления жидкой фазы в ходе синтеза.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов формирования наночастиц Fe_2O_3 в тугоплавких солевых матрицах CaCl_2 при микроволновом воздействии и влияние параметров синтеза оксидного порошка, химической природы прекурсора оксида железа и соотношения прекурсор/матрица на химический состав и микроморфологию конечного продукта.

В качестве исходных веществ были использованы оксалат аммония-железа (II), оксалат аммония-железа (III) и гидроксид железа (III), полученный осаждением аммиаком из водного раствора нитрата железа. В качестве солевой матрицы был использован CaCl_2 , предварительно прокаленный при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Содержание соли (гидроксида) металла в реакционной смеси варьировали от 1 до 20 мас. %. Смешение компонентов производили путем помола в мельнице планетарного типа (800 об./мин, 30 мин) с добавлением гептана. Синтез оксидной фазы проводили быстрым микроволновым пиролизом указанных соединений в

солевых матрицах при температуре 400–500 °С. Удаление солевой матрицы осуществляли многократным промыванием продукта дистиллированной водой.

По данным рентгенофазового анализа, единственным продуктом синтеза во всех случаях является оксид железа (III). Рентгенографический анализ полученных образцов Fe_2O_3 свидетельствует о том, что при разложении в микроволновом поле гидроксида железа (III) в матрице CaCl_2 при 450 °С формируются оксидные порошки со средним размером ОКР 5–20 нм в зависимости от содержания гидроксида. Разложение при этой же температуре оксалатов аммония-железа приводит к образованию Fe_2O_3 со средним размером ОКР 30–50 нм.

Увеличение содержания соли (гидроксида) металла от 1 до 20 мас.% приводит к увеличению размеров ОКР получаемого Fe_2O_3 . Наименьшим средним размером ОКР (5 нм) характеризуются порошки, полученные разложением 1 мас.% гидроксида железа (III). Увеличение содержания гидроксида до 20 мас. % приводит к закономерному росту ОКР до 20 нм. Соответственно изменяется и площадь удельной поверхности порошков, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ) (от 30 до 5 м²/г, соответственно). Использование в качестве прекурсора оксалатов железа (II) и железа (III) приводит к формированию более крупных частиц. Так, порошки, полученные разложением 1 мас.% оксалата аммония-железа (III), характеризуются средним размером ОКР около 30 нм. Увеличение содержания соли в исходной смеси также приводит к формированию более крупнокристаллических порошков со средним размером ОКР 50 нм. Аналогичным образом ситуация обстоит и в случае использования оксалата аммония-железа (II).

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов показал, что при использовании в качестве прекурсора гидроксида железа (III) происходит формирование фактически монодисперсных порошков со средним размером частиц от 2–3 нм (1 мас. %) до 18–20 нм (20 мас. %). Эти частицы формируют крупные и

достаточно плотные агрегаты с размером до нескольких микрон. При этом сформировавшаяся фаза во всех случаях представляет собой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что свидетельствует против гипотезы первичного образования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с последующим переходом в α -модификацию при увеличении размеров кристаллитов более 10 нм.

Порошки, образовавшиеся при микроволновом разложении оксалатов, по данным ПЭМ характеризуются размером частиц от 30–40 нм (1 мас. %) до 50–100 нм (20 мас. %) и более сложной микроструктурой. Данные порошки также формируют агрегаты с размером в несколько микрон, однако индивидуальные кристаллиты характеризуются существенно более широким распределением по размерам и, главное, наличием мезопор. Размер этих мезопор составляет 5–8 нм и фактически не зависит от содержания соли в исходной смеси.

С целью изучения динамики изменения реальной структуры полученных порошков при термической обработке были проведены дополнительные отжиги синтезированных оксидных порошков при 600 °С в печи электросопротивления. Было установлено, что отжиг образцов с гидроксидной предысторией приводит к монотонному росту среднего размера ОКР с увеличением продолжительности отжига. С другой стороны, при отжиге образцов, полученных пиролизом оксалатов, при небольших продолжительностях отжига (30–60 мин) наблюдается уменьшение среднего размера ОКР, связанное, по всей видимости, с раскрытием мезопор. Эта гипотеза подтверждается данными термогравиметрического анализа, свидетельствующего о том, что в данном температурном интервале происходит потеря массы образцом, что можно объяснить удалением воды из мезопор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (06-03-33042).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ NiFe_2O_4 В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ

А.С. Ванецев, А.Е. Баранчиков

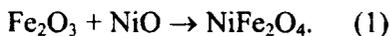
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

К числу перспективных методов повышения скорости твердофазных реакций относится микроволновой нагрев реакционных смесей. За последние десять–пятнадцать лет количество публикаций, посвященных использованию микроволнового нагрева в различных областях химии, возросло в несколько раз. В том числе были опубликованы многочисленные работы, в которых описывается синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидных соединений с использованием микроволнового излучения [1]. К сожалению, большинство статей в данной области носит чисто экспериментальный характер – выбор исходных веществ для синтеза никак не обосновывается, а комментарии результатов работы касаются микроструктуры и структурно-чувствительных свойств полученных соединений, но не содержат в себе фундаментальных выводов о влиянии на них физико-химических свойств исходных соединений и способа организации реакционной зоны, а также о механизме взаимодействия микроволнового излучения с исследуемыми веществами.

В связи с этим особый интерес представляет экспериментальное изучение кинетики твердофазных реакций в порошкообразных смесях реагентов и последующий формально-кинетический анализ полученных данных, позволяющее

высказать предположение о механизме исследованной реакции, по крайней мере, о ее лимитирующей стадии.

Целью настоящей работы явилось изучение механизма твердофазных реакций, протекающих при микроволновом воздействии, на примере системы:



Выбор данной реакции был обусловлен наличием в нашей группе значительного опыта исследования твердофазного взаимодействия в данной системе в условиях ультразвуковой обработки [2].

Высокотемпературную обработку компактированного порошка стехиометрической смеси исходных оксидов проводили при 850 и 900 °С в течение 10–60 мин. в лабораторной микроволновой печи Linn Therm Multilabor 2,4/2,45 (выходная мощность – 2 кВт, рабочая частота – 2,45 ГГц). Скорость нагрева образцов до температуры изотермической выдержки составляла 50 °/мин. После окончания изотермической выдержки образцы закаливали на воздух.

Степень превращения (α) в твердофазной реакции (1) определяли методом количественного рентгенофазового анализа. В качестве эталонов использовали механические смеси $(1-x) \{\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\} + (x) \text{NiFe}_2\text{O}_4$ с различным мольным соотношением эквимоллярной смеси NiO с оксидом железа (III) и феррита никеля NiFe₂O₄.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что при использовании микроволнового нагревания скорость твердофазного взаимодействия значительно увеличивается по сравнению со скоростью реакции, проводимой при обычном нагреве. Так, за 1 ч выдержки в микроволновой печи при температуре 900 °С степень превращения достигает значения

0,98, а при 850 °С – 0,83 (в контрольных экспериментах значение аналогичной величины составило 0,31 и 0,22 соответственно).

Формально-кинетический анализ зависимостей степени превращения от продолжительности синтеза позволил установить, что в микроволновом поле также изменяется лимитирующая стадия реакции. Твердофазное взаимодействие оксидов железа и никеля при микроволновой обработке наилучшим образом описывается как реакция на границе раздела фаз с кажущимся порядком реакции, равным ~1,5, в то время как результаты контрольных экспериментов линеаризуются в яндеровских координатах.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что благодаря интенсификации диффузионных процессов в микроволновом поле происходит смена лимитирующей стадии процесса. Следует отметить, что подобное исследование проводится впервые и полученные результаты позволяют более ясно представить природу широко обсуждаемых «нетермических» эффектов микроволнового воздействия.

Литература

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.

2. Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Kinetics and mechanism of nickel ferrite formation under high temperature ultrasonic treatment // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. Vol.14. №2. P. 131–134.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-33042) и Комплексной программы научных исследований РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР В ГЕЛЯХ ПВХ И ПВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЫЛИ

*Ю.М. Васильченко^{1,2}, Л.Ф. Ахметшина^{1,2},
Д.А. Шкляева², В.И. Кодолов^{1,2},
А.Г. Шарипова¹, Е.Г. Волкова³*

¹ Научно-образовательный центр химической
физики и мезоскопии УрО РАН – ИжГТУ

² Ижевский государственный технический
университет

³ Институт физики металлов УрО РАН

Предложенный метод синтеза углеродных металлсодержащих наноструктур (УМНС) основан на процессах, протекающих в порах полимера при каталитическом участии соединений d-металлов. В результате прохождения окислительно-восстановительных реакций происходит частичное превращение стенок нанопор полимера в углеродную оболочку вокруг наночастиц металла.

Использование вторичного сырья в виде полимерных отходов и металлургической пыли позволяет увеличить эффективность синтеза наноструктур, а также снизить финансовые затраты на их производство по сравнению с синтезом нанопродукта на основе чистых компонентов.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что в составе вторичных поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилацетата (ПВА), кроме основных функциональных групп (CI , $\text{C}\text{H}_3\text{C}\text{O}\text{O}$), содержатся OH , $\text{C}(\text{O})$, $\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}$ группы. Проанализировав их взаимное влияние, можно сказать, что присутствие разнообразных функциональных групп в составе вторичного полимера ускоряет процесс отщепления от него низкомолекулярных продуктов и способствует образованию

углеродных наноструктур. Вместе с тем вторичные полимеры приобретают ряд структурных изменений в ходе производства, хранения и использования полимерной продукции, что приводит к увеличению их реакционной способности.

В качестве катализатора и участника синтеза УМНС используется металлургическая пыль, которая по данным рентгенофазового анализа содержит в своем составе оксиды d-металлов (Ni, Co, Cu, Fe).

Эффективное взаимодействие выбранных компонентов может быть достигнуто при их совместной механической обработке в присутствии активной среды. При этом происходит не только уменьшение размера реагирующих частиц, но и изменение их физических и химических свойств.

При диспергировании полимеров происходит существенное размягчение вторичной структуры материала, образование пор, что способствует проникновению внутрь полимера частиц металлургической пыли.

Механическое измельчение частиц металлургической пыли сопровождается накоплением дефектов и образованием свежей поверхности, что значительно увеличивает каталитическую активность компонента.

Таким образом, совместная механическая обработка выбранных реагентов приводит к эффективному химическому взаимодействию органической и неорганической фаз, которого трудно добиться при других условиях.

Важным этапом синтеза УМНС является термическая обработка полученной в результате механической активации реакционной смеси. Сначала проводится предварительная подсушка смеси при температуре 75 °С, которая приводит к удалению из ее состава несвязанной влаги и образованию ксерогеля. Дальнейшая температурная обработка компонентов проходит по ступенчатому механизму, основанному на данных ДТ-ТГА полимеров. Нагрев реакционной смеси до 100 °С приводит к удалению из ее состава связанной в порах жидкой фазы. При дальнейшем повышении температуры происходит отщепление

функциональных групп полимера с выделением низкомолекулярных продуктов (хлороводород – в случае с ПВХ и уксусная кислота – в случае с ПВА). Это видно по резкому изменению массы образцов на ДТ-ТГА кривых при достижении температуры разложения полимера.

Выделение низкомолекулярных продуктов связано с образованием полиенов, из которых под воздействием ионов металла и высокой температуры в ходе окислительно-восстановительных реакций образуются графеновые слои. Частицы восстановленного металла входят в состав формирующихся из графеновых слоев УМНС или становятся центрами роста чисто углеродных наночастиц.

В результате эксперимента получено спекшееся хрупкое вещество, которое при приложении к нему легкой истирающей нагрузки превращается в черный тонкодисперсный порошок.

Данные просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции свидетельствуют о том, что конечный нанопродукт содержит в своем составе трубчатые наноструктуры, соединения металлов в углеродной оболочке и аморфные углеродные пленки.

По данным мессбауэровской спектроскопии, в ходе синтеза УМНС произошло восстановление Fe_2O_3 , содержащегося в составе металлургической пыли, до FeO , который входит в состав магнетита Fe_3O_4 . Благодаря этому полученный нанопродукт проявляет сильную восприимчивость к действию магнитного поля.

В ходе экспериментов установлено, что пленочные частицы нанопродукта, синтезированного при $200\text{ }^{\circ}C$, в кислой среде меняют свою структуру, преобразуясь в «свиток».

Тонкодисперсные системы, приготовленные на основе полученных нанопродуктов, поверхностно-активных веществ и воды, не оседают в течение месяца и могут применяться в качестве «затравочной смеси» для модификации строительных композиций. Добавление таких дисперсий в состав бетонов привело к улучшению их свойств.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$

О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина

Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

В настоящее время все больше проявляется интерес к тугоплавким соединениям с наноструктурой (далее – наноматериалы) и к их применению во многих областях промышленности. Повышенное внимание к материалам нового поколения обусловлено уникальными физико-химическими характеристиками и высокой степенью активности при спекании с образованием ультрадисперсной структуры. Для структуры наноматериалов характерно наличие зерен (или фазовых включений и пор) размером < 100 нм [1].

Наиболее актуальным является создание многофазных композиционных нанопорошков, а также нанопорошков с узким фракционным составом: $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$.

Традиционно тугоплавкие соединения получают плазмохимическим синтезом, карботермическим восстановлением, золь-гель технологией, а также самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). В настоящее время этот метод является одним из наиболее перспективных, поскольку в нем используется химическая энергия системы. Кроме того, СВС отличается высокой производительностью и простотой аппаратного оформления.

Керамическая композиция $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ используется в качестве огнеупорных материалов, имплантатов и протезных материалов. Однако следует отметить, что для изготовления данных материалов применяются готовые порошки нитрида кремния и диоксида циркония.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения наноразмерного композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония методом СВ-синтеза.

Для получения композиционного керамического порошка в качестве исходных компонентов были выбраны промышленные отходы производства ферросилиция в виде пыли, которая образуется при его дроблении, и цирконовый концентрат «Туганского месторождения» Томской области.

Исходные компоненты шихты (ферросилиций и циркон) заданного состава смешивали и азотировали в установке постоянного давления методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Результаты экспериментов по изучению основных параметров синтеза (состав шихты, диаметр образца, давление азота), влияющих на фазовый состав керамического порошка, показали, что максимальная глубина превращения достигается при введении в ферросилиций добавки циркона в количестве 50 мас.%, при введении более 70 мас.% система не горит; максимальная глубина превращения достигается при диаметре образца 40 мм; с увеличением давления азота увеличивается глубина превращения; так, максимальное ее значение наблюдается при давлении азота 6 МПа.

Эксперименты показали, что азотирование ферросилиция в присутствии добавок цирконового концентрата (5–70 мас. %) осуществляется в поверхностном режиме, о чем свидетельствует неоднородность структуры образца. Образец имеет «кайму» более светлого цвета (край образца) и центральную часть более темного цвета.

Результаты РФА показали, что с увеличением количества вводимой добавки циркона закономерно уменьшается интенсивность рефлексов нитрида кремния $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, увеличивается содержание моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония ZrO_2 и оксинитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Такая закономерность характерна как для центральной части, так и для наружных слоев образца. Однако в поверхностных слоях образца содержание

оксинитрида кремния значительно выше, чем в его центральной части. Независимо от количества вводимой добавки циркона в продуктах горения содержатся силициды железа (Fe_5Si_3 , Fe_3Si), что свидетельствует о низкой глубине превращения кремния в нитрид.

Эксперименты показали, что при введении предварительно азотированного ферросилиция достигается наиболее полная глубина превращения, а продукты горения состоят из соответствующей керамической композиции (Si_3N_4 , ZrO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) и железа ($\alpha\text{-Fe}$).

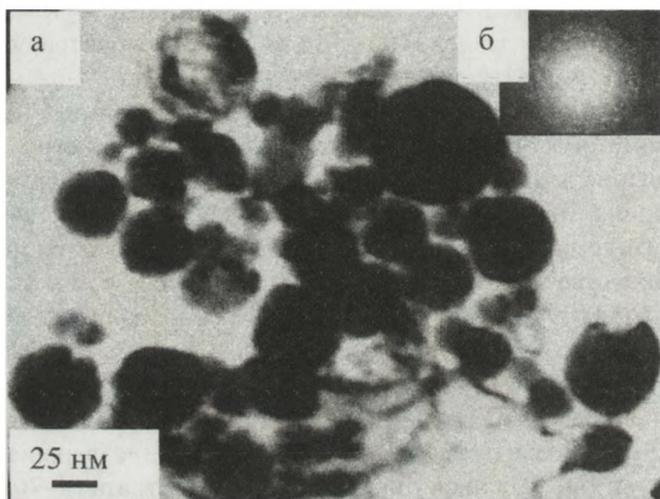


Рис. Электронно-микроскопическое изображение частиц нитрида кремния

Методом кислотного обогащения продуктов горения удастся получать композиционный керамический порошок с остаточным содержанием железа не более 0,05 мас.%. Установлено, что при обработке выделенного композиционного порошка в растворах кислоты наблюдается дополнительное диспергирование порошка за счет удаления железа. Результаты ПЭМ-исследований (рис.) показали, что композиционный керамический порошок имеет

наноразмерную фракцию в количестве 30 % с размером частиц 7–14 нм.

Литература

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. №74. С. 12.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$

О.В. Волкова, О.А. Сикорская

Томский государственный университет

Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурные материалы занимают ведущее положение в современном материаловедении. Наиболее широко применимы материалы на основе оксидов элементов IV группы. Они используются в химической промышленности, в машиностроении, в электронике, компьютерной технологии и других областях. Целью данной работы являлось получение тонких пленок $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ из пленкообразующих растворов (ПОР) золь-гель методом, с соотношением оксидов в системе от 0–100 мол.% содержания диоксида титана.

Для получения пленок двойных оксидов титана и циркония, ПОР готовили на основе абсолютного спирта, тетраэтоксититана и оксохлорида циркония. Пленки синтезировали методом центрифугирования на кремневых подложках; скорость вращения центрифуги МРВ-340 составляла 2000–3000 об/мин. Последующую термообработку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 60 °С и муфельной печи при температуре 800 °С. Физико-химические процессы в ПОР изучали методом вискозиметрии (ВПЖ-2). Оптические свойства образцов изучали эллипсометрически (ЛЭФ-3М). Термический анализ

порошков проводили на приборе NETZSCH. Исследование фазового состава и структурных параметров порошков проводили на дифрактометре XRD-6000. Кислотно-основные свойства (КОС) изучали по стандартной методике. Как показали исследования вязкости растворов, наиболее пригодными для получения пленок являются растворы, содержащие более 40 мол.% оксохлорида циркония.

Основными процессами, протекающими в ПОР на основе тетраэтоксититана, абсолютного спирта и оксохлорида циркония, являются гидролиз, поликонденсация и образование устойчивого гидрококомплекса.

Результаты термического анализа порошкообразных образцов с содержанием диоксида титана от 40 до 60 мол.% показали, что физико-химические процессы формирования двойных оксидов титана и циркония сопровождаются экзотермическими эффектами. Первые стадии в интервале температур от 150 до 400 °С обусловлены удалением адсорбционной и межслоевой воды, в интервале от 400–700 °С происходит сгорание продуктов реакции и кристаллизация оксидов. При содержании в системе 50–60 мол.% диоксида титана, наблюдаются два экзотермических пика при температуре 489 и 679 °С, что свидетельствует об образовании химического соединения. Химическое соединение имеет состав $ZrTiO_4$ с орторомбической структурой. Данные представлены в таблице.

Были получены пленки с показателем преломления для диоксида титана 1,96 и толщиной $d = 49,45$ нм., для диоксида циркония $n = 2,42$ А, $d = 48,58$, пленки сложного состава имеют промежуточные значения показателя преломления и толщины. Полученные пленки характеризуются хорошей адгезией ПОР к кремневым подложкам и высокой химической стойкостью.

Нами были изучены кислотно-основные и оптические свойства пленок и построены диаграммы «Состав – свойство». Диаграмма состояния по данным рН-метрии показала, что с увеличением содержания диоксида титана в системе идет снижение значения рН, и при 60 мол. % наблюдается минимум, что свидетельствует об образовании химического соединения (это подтверждается исследованиями фазового состава и структурных параметров образцов) с размером частиц от 20 до 30 нм.

Данные исследования фазового состава и структурных параметров порошков $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
(60 % TiO_2)	ZrTiO ₄ SG 60 orthorhombic	99,5	a = 4,780 b = 5,518 c = 5,023	25	1,8
	ZrO ₂ SG 225 cubic	0,5	a = 4,990	8,5	6,4
(50 % TiO_2)	ZrTiO ₄ SG 60 orthorhombic	93	a = 4,826 b = 5,511 c = 5,035	30	4,0
	ZrO ₂ SG 225 cubic	7	a = 5,087	11	8,2

Тонкопленочная диаграмма «состав – показатель преломления» показала, что в области концентраций диоксида титана до 40 мол. % изменение показателя преломления связано с образованием твердых растворов на основе диоксида циркония. При содержании 50 мол. % диоксида титана наблюдается минимум, это может свидетельствовать на образование химического соединения. В

отличие от порошков в пленках может наблюдаться смешение образования химического соединения на 10 мол. %.

Таким образом, в работе были синтезированы пленки двойных оксидов титана и циркония с различным мольным соотношением. Установлено, что в системе $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ наблюдается образование химического соединения.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Г.И. Волкова

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

Развитие нанотехнологий привело к появлению новых материалов, которые успешно используются в различных областях. В ИХН СО РАН получены ультрадисперсные оксигидроксиды алюминия (ОГА), которые являются высокоэффективными сорбентами широкого круга органических и неорганических загрязнителей воды и воздуха [1–2].

ОГА синтезированы окислением водой нанодисперсных порошков алюминия, полученных электрическим взрывом алюминиевой проволоки в различных газовых средах (рис. 1, а). Скорость окисления и продолжительность индукционного периода зависят от газовой среды взрыва и пассивации нанодисперсного алюминия. Структурные и текстурные характеристики ультрадисперсных ОГА, полученных из нанопорошков алюминия $\text{N}_2/\text{воздух}$, $\text{Ar}/\text{воздух}$, N_2/N_2 и N_2/CO_2 , сравнимы. Хлопьевидные (волокнистые) образования являются основной морфологической составляющей этих порошков ОГА (рис. 1, б), что связано с формированием в реакционной среде псевдобемита. Образец, приготовленный из алюминия

CO_2/CO_2 , имеет существенно меньшие величины удельной поверхности, объема пор, содержит меньше структурной воды. Он представлен частицами округлой формы (рис. 1, в), образованными Al_2O_3 .

Структурные и текстурные параметры ОГА можно варьировать в широких пределах, изменяя тип исходного нанодисперсного алюминия, условия реакции и термообработки исходного ОГА.

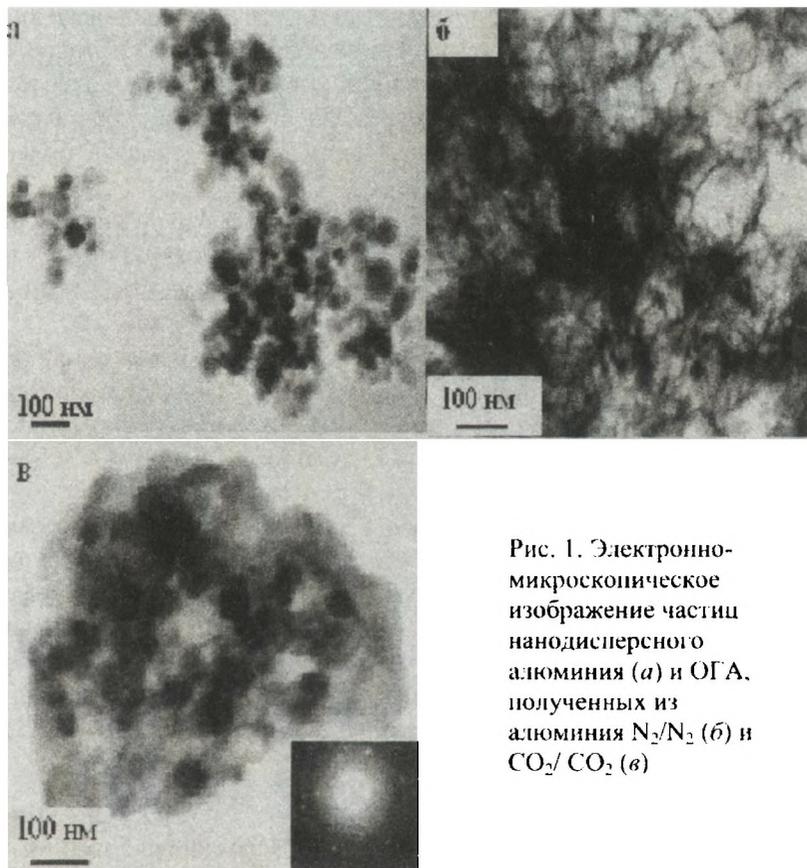


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц нанодисперсного алюминия (а) и ОГА, полученных из алюминия N_2/N_2 (б) и CO_2/CO_2 (в)

Исследована эволюция химического состава (содержание структурной воды), структурных и текстурных характеристик (фазовый состав, величина удельной поверхности, предельный адсорбционный объем) продуктов, образующихся в ходе реакции нанодисперсного алюминия с водой, в зависимости от температуры и времени старения. Образцы, отобранные из суспензии через 1 ч после начала реакции, представлены в основном псевдобемитом с присутствием аморфного тригидроксида алюминия. Частицы ОГА имеют мезопористую структуру с максимумом распределения пор по размерам около 4 нм. В процессе старения ОГА в маточном щелочном растворе уменьшаются их удельная поверхность и удельный объем пор. Максимум распределения пор по размерам сдвигается в область более широких пор.

Прокаливание исходных образцов ОГА приводит к экстремальному изменению удельной поверхности и предельного объема пор. Максимум текстурных параметров термообработанных образцов приходится на 300–350 °С. Фазовый состав ОГА также претерпевает изменения. В температурном интервале 100–1500 °С наблюдается постепенная трансформация фаз оксидов алюминия: псевдобемит → байерит → кристаллический бемит → $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ОГА проявляют высокую активность в процессах извлечения растворенных и эмульгированных органических веществ, нефти и нефтепродуктов из воды. Однако более рационально использовать ОГА в процессах подготовки питьевой воды. Показана возможность извлечения особо вредных и токсических веществ из воды, предельно допустимые концентрации которых не превышают 10^{-12} мг/л [3].

Исследована сорбционная способность УДП ОГА по отношению к микроорганизмам родов *pseudomonas*, *bacillus* и *micrococcus* [4]. В кислой и нейтральной средах сорбция *micrococcus*, *bacillus* и *pseudomonas* достигала 100 %.

Применение ультрадисперсных ОГА может обеспечить высокую степень очистки сточных и природных вод от микробных клеток с разными морфологическими характеристиками.

Литература

1. Способ получения адсорбента. Патент РФ № 2075345 от 20.03.97.

2. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВ и органических загрязнителей. Патент № 2106898, от 10.03.98.

3. Сироткина Е.Е., Волкова Г.И. // Экология и промышленность России. 2007. №9. С. 26–27.

4. Овсянникова В.С., Сваровская Л.И., Волкова Г.И. // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф., Томск, 22–26 сентября 2003 г. Томск, 2003. С.607–609.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

*Л.Н. Восмери́кова¹, А.В. Восмери́ков¹, В.С. Седой²,
С.П. Журавков³*

¹Институт химии нефти СО РАН

²Институт сильноточной электроники СО РАН

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

В последние годы, наряду с широким изучением необычных физико-химических свойств наноразмерных порошков (НРП) металлов с привлечением современных аналитических методов, интенсивно проводятся исследования их каталитической активности и реакционной способности. В научной литературе имеются сведения о высокой активности нанопорошков Pd, Pt, Fe, Zn, Co и Cu в реакциях превращения различных органических и неорганических веществ, а высококремнеземные цеолиты, содержащие в качестве модифицирующих добавок наночастицы Mo, W и Ni, являются активными катализаторами неокислительной

конверсии метана в ароматические углеводороды. В то же время известно, что добавка катионов Zn, Pt, Zr и некоторых других металлов к цеолиту типа ZSM-5 приводит к существенному повышению его активности в процессе дегидроциклоолигомеризации фракции легких насыщенных углеводородов C₂–C₅. Поэтому представляло несомненный интерес изучить влияние добавок наноразмерных порошков Mo, Zn, Pt и Zr на каталитические свойства цеолита в процессе прямой ароматизации компонентов природного газа.

Катализаторы готовили путем сухого механического смешения в вибрмельнице нанопорошков металлов и цеолита типа ZSM-5 с последующей термообработкой полученных смесей при 550 °С в течение 4 ч. Содержание Mo в цеолите составляло 4,0 мас. %, а концентрация Zn, Pt и Zr варьировалась от 0,25 до 1,0 мас. %. Нанопорошки металлов получали распылением проводников электроимпульсами большой мощности в инертной среде.

Каталитические испытания приготовленных образцов проводили в проточной системе с кварцевым реактором при атмосферном давлении, объемной скорости подачи природного газа 1000 ч⁻¹ и температуре реакции 600–750 °С. Для оценки каталитической активности образцов в процессе превращения природного газа определяли степень превращения компонентов исходного газа, а также рассчитывали выход газообразных и жидких продуктов реакции и селективность образования ароматических углеводородов.

Цеолит, модифицированный НПП Mo, проявляет высокую каталитическую активность в неокислительной конверсии природного газа в ароматические углеводороды. С ростом температуры процесса на катализаторе 4,0 % Mo/ZSM-5 конверсия природного газа и выход ароматических углеводородов повышаются и достигают при 750 °С соответственно 38,4 и 30,9 %. Селективность образования ароматических углеводородов на этом образце в интервале температур 600–750 °С изменяется от 69,1 до 80,5 %.

Добавка к Мо-содержащему цеолиту второго промотирующего элемента приводит к изменению его каталитических свойств в процессе конверсии природного газа. Биметаллические цеолиты проявляют более высокую каталитическую активность при начальной температуре реакции по сравнению с монометаллическими цеолитными системами. При модифицировании образца 4,0 % Мо/ZSM-5 цинком наблюдается увеличение, как степени превращения природного газа, так и выхода ароматических углеводородов. Оптимальное содержание цинка в катализаторе составляет 0,25 мас. %. Выход ароматических углеводородов на катализаторе 0,25 % Zn – 4,0 % Мо/ZSM-5 при температуре реакции 700 °С достигает 26,0 %, что на 6,6 % больше, чем на цеолите, модифицированном только нанопорошком Мо.

Добавление нанопорошка платины к Мо-содержащему цеолитному катализатору не приводит к существенному повышению его активности в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды. Это, по-видимому, связано с ростом скорости протекания конкурирующей реакции – гидрирования образующихся промежуточных соединений на активных металлических центрах, содержащих платину.

Исследования влияния концентрации НПП циркония в катализаторе 4,0 % Мо/ZSM-5 на конверсию и выход продуктов превращения природного газа показали, что добавление 0,5 % Zr приводит к увеличению каталитической активности Мо-содержащего катализатора. При температуре реакции 750 °С конверсия и выход ароматических углеводородов на образце 4,0 % Мо – 0,5 % Zr/ZSM-5 достигают 41,5 и 33,4 % соответственно, при этом селективность их образования составляет 80,5 %. Основными жидкими продуктами, образующимися при превращении природного газа на данном катализаторе, являются бензол и нафталин, суммарный выход которых составляет 32,2 или более 96 % всех жидких продуктов.

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно заключить, что дополнительное введение

в Мо-содержащую цеолитную систему нанопорошков Zn и Zr повышает каталитическую активность катализатора в процессе ароматизации компонентов природного газа, тогда как добавление НРП Pt не приводит к улучшению свойств катализатора. Такое отличие в поведении катализаторов может быть объяснено различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу. Вероятно, именно такое сочетание свойств самого высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 и вводимых в него переходных металлов в виде наноразмерных порошков позволяет получить наиболее эффективный катализатор. Это может, в конечном итоге, привести в ближайшей перспективе к решению актуальной проблемы рационального использования природного газа как дешевого и доступного сырья для получения ценных химических продуктов.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ХЕЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А. Гавриленко

Томский государственный университет

Селективное сорбционное взаимодействие и целенаправленный синтез сорбентов для этой цели, способных эффективно работать на границе различных фаз, являются проблемами, актуальными как в теоретическом, так и в практическом плане. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в этом направлении и отраженные в научной литературе, для ряда аналитических задач селективной сорбции отсутствует обоснование методик выбора сорбционных материалов. Поэтому результаты высокоселективной сорбции и подбор сорбентов для конкретных органических веществ во многом завясят от

интуиции исследователя и часто носят субъективный характер.

В теоретических вопросах до сих пор остаются нерешенными описание механизма взаимодействия бинарных хелатсодержащих фаз, включающих несколько активных центров, с сорбатами, механизм изменения сорбционных свойств при нанесении адсорбционных слоев различными методами. В то же время «обратная» задача селективного комплексообразования органическими веществами ионов металлов давно и успешно решена в целом ряде направлений аналитической химии: ионообменной хроматографии, фотометрии, тест-методах. Причина такого явления в едином механизме сорбции с главным условием максимальной устойчивости комплекса (минимальной растворимости). Для других областей аналитической химии, например газовой и жидкостной хроматографии, электрофоретических методов, которые основаны на последовательном создании-разрушении нестойких комплексов, такой подход не дает требуемого результата. То же относится к сорбции индивидуальных органических веществ из растворов смеси, близких по строению и функциональным группам веществ, поскольку в статичных условиях возможны квазистатические равновесия с нецелевыми компонентами органической смеси. Достижение селективного и полного связывания в комплекс целевого компонента, даже при условии большей константы устойчивости образованного комплекса, может потребовать длительного времени. Таким образом, основными являются следующие проблемы:

- выделение областей хелатсодержащих сорбционных структур, связанных с отдельными атомами и функциональными группами, определение их размеров, форм и установление наличия контактов между областями сорбата и сорбента;
- развитие теоретических основ механизма высокоселективной сорбции с участием комплексосодержащих сорбентов;

– создание высокоселективных комплексосодержащих материалов для решения конкретных аналитических задач.

Актуальность работы определяется также необходимостью систематизации и обобщения экспериментального материала и поиска общих закономерностей, определяющих селективность сорбции на комплексосодержащих сорбентах. Большинство известных закономерностей высокоселективной сорбции построено на изучении нескольких соединений и анализе малых выборок сорбатов. Для создания общего подхода необходимо установление взаимосвязи между составом, строением, свойствами и условиями возникновения устойчивых ансамблей комплексов с сорбатами. Все перечисленные проблемы являются предметом исследования.

Экспериментально подтвержденным следствием развиваемых представлений является доказанная возможность целенаправленного процесса высокоселективной сорбции на разработанных сорбентах путем варьирования иона металла, лигандов, полимера в комбинированной фазе и метода создания сорбционного слоя.

Селективные сорбционные свойства полученных материалов использованы для решения конкретных аналитических задач для разделения смесей органических веществ сложного состава и выделения индивидуальных веществ из жидких сред для последующего количественного определения.

СВЕТОДИОДНОЕ ОСВЕЩЕНИЕ КАК ОБЪЕКТ ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Е.Э. Газиева, В.И. Юрченко

**ОАО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»**

В работе рассматривается светодиодное освещение как объект инновационной деятельности. Выбор оценки эффективности инновации определяется уровнем новизны.

Рассматриваются также различные варианты исполнения освещения.

Освещение уже давно вышло за пределы чистой функциональности и способно создавать настроение, провоцировать эмоции и преобразовать пространство [1]. С помощью светодиодных источников такая способность расширяется вследствие более высокой управляемости как уровнем, так и спектром излучения.

Светодиоды в настоящее время все чаще находят применение практически во всех областях светотехники, за исключением освещения производственных площадей, да и там могут использоваться в аварийном освещении. Светодиоды оказываются незаменимыми в дизайнерском освещении, а также в светодинамических системах благодаря их чистому цвету. Использование светодиодов в освещении является принципиально новым как по характеру и уровню, так и по последствиям нововведения. Светодиоды выгодно применять там, где дорого обходится частое обслуживание, где необходимо жестко экономить электроэнергию и где существуют высокие требования по электробезопасности [2].

Темпы развития материаловедения для светодиодов позволяют прогнозировать их конкурентоспособность практически со всеми источниками света, известными в настоящее время.

Светодиодное освещение относится к числу технико-технологических инноваций, поэтому имеется возможность появления на потребительском рынке новых энергосберегающих осветительных устройств с полупроводниковыми источниками света. Дополнениями к этому являются экологичность светодиодов (отсутствие у них ртутьсодержащих компонентов, по сравнению с люминесцентными лампами); малое тепловыделение и низкое питающее напряжение гарантируют высокий уровень безопасности. Целью инновационной деятельности является производство и выпуск продукции, способной конкурировать с другими предприятиями – производителями известных источников света. При этом важно найти организационно-

управленческие инновации, такие как корпорация с электроламповым заводом, участие потребителей в создании светотехнических устройств на светодиодах и т.д.

Реализация данного инновационного проекта влечет за собой следующие эффекты:

1. Финансовый – за счет использования энергосберегающих осветительных устройств со светодиодами снижается количество потребляемой электроэнергии и, как следствие, достигается экономия денежных средств, а также уменьшаются затраты на обслуживание вследствие высокого срока службы.

2. Научно-технический – простота в использовании. Благодаря компактным размерам светодиоды применяются как для общего освещения помещения, так и для декоративной подсветки, что позволяет расставить акценты в интерьере и создать уютную, комфортную атмосферу в любом помещении.

3. Экологический – отсутствие помех, электромагнитного излучения. Освещенность и цветность регулируются с помощью дополнительной системы управления.

Определяя уровень новизны инновации, светодиодное освещение можно отнести к улучшающим, т.к. они направлены на развитие и модификацию базисных проектов, распространение в разных сферах, таких как внедрение светодиодного освещения в сочетании с системой автоматизированного управления в концепцию «Умный дом».

В заключение следует отметить, что работы, проводимые в настоящее время в НИИ ПП, направлены на создании осветительных устройств со светодиодами, применяемых как в освещении, так и в составе автоматизированной системы управления.

Литература

1. Галюк Е. Свет вместо кисти // ПРОСБЕТю 2008. №2. С. 24–29.

2. Гончаров А.Д., Юрченко В.И., Лукаш В.С. и др. Энергосберегающая светодиодная светотехника для жилищно-коммунального хозяйства // IV Междунар. технологический конгресс «Военная техника, вооружение и современные технологии при создании продукции военного и гражданского назначения». Омск. 2007. Ч. 2. 4-я секция. С. 288–293.

3. Дергунова Н.В. // Инновационные технологии как фактор улучшения качества продукции / Западно-Сибирский филиал Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства. Томск. 2007.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МЕЖВУЗОВСКОГО УЧЕБНО- НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦЕНТРА «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕНЕДЖМЕНТ»

*В.И. Сыряжкин, В.А. Гайдашова, А.Ш. Буреев,
И.Н. Рожнев*

**Межвузовский учебно-научно-производственный центр
«Технологический менеджмент»**

Межвузовский учебно-научно-производственный центр «Технологический менеджмент» (МУНПЦ ТМ) был основан в 1998 г. при содействии администрации г. Томска, ТГУ и других вузов города и ряда фондов (г. Москва), предметом деятельности которых является содействие инновациям.

Сегодня в центре работают высококвалифицированные специалисты, имеющие экономическое образование, прошедшие специальную подготовку и переподготовку в области инновационного бизнеса, обладающие обширной теоретической базой и большим практическим опытом в разных сферах инновационного предпринимательства.

Работа МУНПЦ ТМ представлена учебно-методической, консалтинговой деятельностью и международным сотрудничеством в области инновационных технологий.

В рамках образовательной деятельности сотрудниками центра были разработаны и прочитаны курсы лекций по технологическому бизнесу для студентов очного и заочного отделений Томского государственного университета (химический факультет), Томского государственного политехнического университета (факультет автоматики и вычислительной техники), Западно-Сибирского филиала Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства.

В рамках дисциплины были разработаны и опубликованы программы, учебные пособия, статьи, созданы электронные учебники, помогающие всем желающим освоить основы технологического бизнеса [1–3].

Сотрудниками центра проводятся семинары, краткосрочные и долгосрочные курсы повышения квалификации и переподготовки кадров. За 1998–2007 гг. совместно с администрацией г. Томска, Российским фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, томскими университетами и Инновационно-технологическим бизнес-инкубатором ТГУ было проведено 40 семинаров по технологическому бизнесу, в которых приняло участие более 1200 человек.

Консалтинговая деятельность центра включает в себя подготовку и представление проектов инвесторам (80 проектов), экспертизу проектов (500 проектов), консультации по инновационному предпринимательству (800 консультаций), помощь в создании малых инновационных предприятий (20 предприятий). В рамках данной работы по заказу администрации г. Томска были проведены сбор, анализ и публикация аналитических исследований по состоянию и перспективам развития малых высокотехнологичных предприятий г. Томска.

По заказу Администрации Томской области в 2006–2007 гг. проводился мониторинг стартующих инновационных предприятий и организаций, созданный в рамках реализации программ «СТАРТ», «ТЕМП», в ходе которого была собрана и проанализирована информация о малых инновационных

предприятиях г. Томска, выявлены проблемы, с которыми сталкиваются малые инновационные предприятия, проведено около 150 консультаций.

МУНПЦ ТМ активно включен в международное сотрудничество через взаимодействие с зарубежными фондами и зарубежные стажировки специалистов. Центром были выполнены работы по зарубежным грантам:

➤ гранты фонда «Евразия»: «Содействие развитию инновационного предпринимательства в ассоциации сибирских и дальневосточных городов России», «Оказание консалтинговых услуг и поддержки малым высокотехнологичным фирмам Томской области»;

➤ грант по Программе малых грантов комиссии по демократии Отдела печати и культуры Посольства США (2006–2007 гг.) «Интеграция молодых людей с ограниченными возможностями в общественную жизнь». Грант включал в себя проведение цикла семинаров для людей с ограниченными физическими возможностями, их дистанционное обучение, выпуск книг по проблеме включения инвалидов в бизнес [4–5].

В рамках международного сотрудничества были организованы зарубежные стажировки специалистов инновационной деятельности по проблемам менеджмента, финансирования малых инновационных предприятий, коммерциализации инновационных технологий. Среди зарубежных стажировок следует отметить программу Oxford Innovation (Фонд Know-How), обучение по проекту «Гармония» (г. Конкорд, штат Нью-Хэмпшир, США); курсы и семинары TASIC, обучение по программе Community Connections (США), в Немецкой академии менеджмента (Нижняя Саксония, Германия), а также стажировки в Финляндии, Дании, КНР.

Литература

1. Батурина А.В., Рожнёв И.Н., Сырякин В.И. Технологический менеджмент: Электронный учебник. Томск, 2007.

2. Зинов В.Г., Козик В.В., Сырямкин В.И. Технологический менеджмент: Учебн. пособие / Под ред. В.И. Сырямкина. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 436 с.

3. Рожнёв И.Н., Сырямкин В.И. Основы инновационного бизнеса: Электронный учебник. Томск, 2007.

4. Буреев А.Ш., Рожнёв И.Н., Сырямкин В.И., Тарасова Е.С. Инновационный менеджмент (путеводитель для людей с ограниченными возможностями): Учебн. пособие. Ч. 1 / Под ред. В.И. Сырямкина. Томск: ТГУ, 2007. 192 с.

5. Рожнёв И.Н., Русин И.Н., Сырямкин В.И. и др. Инновационный менеджмент. Букварь для начинающих: Учебн. пособие. Ч. 2 / Под ред. В.И. Сырямкина. Томск: ТГУ, 2007. 92 с.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПРОМОТОРОВ В ОКСИДНЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА В ЭТИЛЕН

С.И. Галанов, О.И. Сидорова

Томский государственный университет

Синтез этилена окислительной димеризацией метана (ОДМ) позволит значительно расширить сырьевую базу нефтехимических производств, стать составной частью нефтехимических комплексов как основной или дополнительный источник этилена без существенных изменений структуры производств и технологий. Процесс может быть реализован в двух вариантах: непрерывном (совместная подача на катализатор метана и окислителя) и периодическом (попеременная подача реагентов). Особенно это актуально для марганецсодержащих оксидных систем, т.к. возможно существование при температуре реакции нескольких оксидов с различными степенями восстановления

и соединений марганца с щелочными металлами, что может влиять на фазовый состав систем, их окислительно-восстановительные свойства и, соответственно, на селективность и выход целевого продукта – этилена.

Согласно таблице 1 в случае совместной подачи метана и кислорода смешанный оксид Mn_3O_4 способствует глубокому окислению метана, в продуктах реакции ОДМ на $\beta-Mn_2O_3$ наблюдаются продукты димеризации с общей селективностью 32,2 %, введение в $\beta-Mn_2O_3$ ионов лития в отличие от других щелочных металлов значительно увеличивает селективность и выход этилена. Рентгенофазовый анализ промотированных образцов показал, что только в литийсодержащем катализаторе сформирована фаза $LiMn_2O_4$, что, вероятно, способствует росту активности и селективности катализатора.

Исследование фазового состава систем с содержанием оксида лития 5,0%; 7,2%; 10,0% и 14,1% показало, что для данных систем также отмечается образование $\beta-Mn_2O_3$ и $LiMn_2O_4$ и наблюдается увеличение содержания литий – марганцевой шпинели в катализаторе с увеличением содержания щелочного промотора (табл. 2).

Таблица 1. Каталитические свойства образцов в зависимости от фазового состава и промотора. $T=760^\circ C$, $\tau=1$ с, $CH_4:O_2=3.5:1$

Катализатор	Конверсия CH_4 , мол. %	Селективность по C_2H_6 , %	Селективность по C_2H_4 , %
Mn_3O_4	17,2	-	-
$\beta-Mn_2O_3$	16,1	14,3	17,9
$Li_2O/\beta-Mn_2O_3$	20,6	16,8	43,3
$Na_2O/\beta-Mn_2O_3$	12,1	9,1	-
$K_2O/\beta-Mn_2O_3$	10,9	10,3	-

Активность марганецсодержащих систем связана с изменением фазового состава контактов под воздействием реакционной среды с образованием и стабилизацией поверхностных активных композиций. По-видимому, активность литийсодержащих катализаторов связана с

образованием каталитически активной двухфазной системы и, как следствие этого, большого количества поверхностных и объёмных дефектов кристаллической решётки контакта, которые являются центрами, участвующими в процессе активации молекулы метана.

Таблица 2. Влияние содержания Li_2O на каталитические свойства Li-Mn-O систем ($T=760^\circ\text{C}$, $\tau=1$ с)

Содержание Li_2O , мас. %	Конверсия CH_4 , K_{CH_4} , мол. %	Селективность по C_2H_6 , %	Селективность по C_2H_4 , %	Выход этилена % мол
5,0	10,5	22,1	25,1	2,6
7,2	20,6	16,8	43,3	8,9
10,0	18,4	18,4	35,2	6,5
14,1	12,5	21,7	16,7	2,1

Высокая каталитическая активность системы, содержащей 7,2 % оксида лития, обусловлена наиболее оптимальным соотношением фаз $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и LiMn_2O_4 .

Для проведения реакции ОДМ в периодическом режиме $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ малоактивен, что связано с низкой подвижностью кислорода кристаллической решетки. В связи с этим более перспективно использовать оксид марганца Mn_3O_4 , с стабилизацией его соединениями лития. Так как при высокой температуре реакции наблюдается унос лития с потерей каталитической активности, для стабилизации лития в каталитических системах на стадии формирования вводилась H_3PO_4 , которая взаимодействовала с образованием Li_3PO_4 . Согласно данным рентгенофазового анализа введение в структуру марганцевых систем ионов Li^+ и PO_4^{3-} способствует формированию многофазных систем, содержащих помимо оксидов марганца в степени окисления 2+ и 4+ также фосфата (Li_3PO_4), пирофосфата лития ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и соединений LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , что позволяет значительно увеличить селективность по C_2 -углеводородам.

Эффективность катализаторов ОДМ в периодическом режиме помимо селективности в образовании C_2 -углеводородов и конверсии метана определяется

длительностью рабочего цикла и зависит от поверхностных и объемных свойств кислорода катализатора. Исследование каталитической активности марганецсодержащих катализаторов в образовании C_2 -углеводородов показало, что, в общем, сохраняются закономерности аналогичные окислительной димеризации метана при совместной подаче метана и кислорода. Но существуют специфические особенности протекания периодического процесса. Так, конверсия метана снижается за время рабочего цикла, что связано с расходом кислорода катализатора, селективность по C_2 -углеводородам при этом возрастает. Для восстановления исходного – окисленного состояния катализатора достаточно 5-минутной обработки воздухом при температуре реакции вне зависимости от рабочего цикла катализатора. Это позволяет предположить, что при реокислении восстановленной формы катализатора диффузия кислорода в объем каталитической системы происходит быстрее по сравнению с рабочим циклом димеризации.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

*С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Ю.М. Максимов¹,
А.И. Кирдяшкин¹, А.Н. Гуцин¹, В.А. Кутепов²,
Ю.И. Польшгалов², Ю.В. Медведев²*

Томский государственный университет

¹Томский научный центр СО РАН

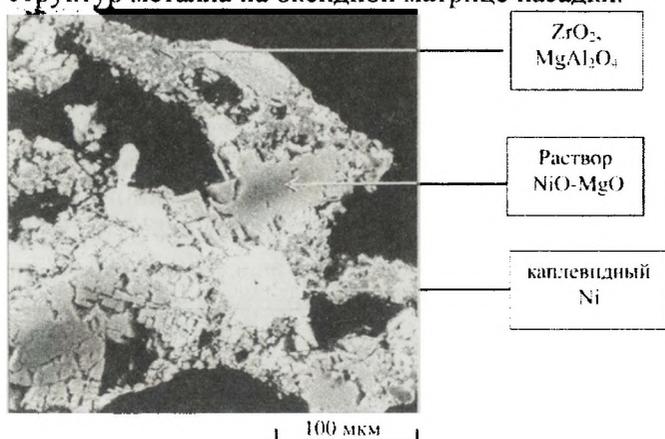
²ОАО «Востокгазпром»

Парциальное каталитическое окисление углеводородов кислородом в СО и H_2 и экзотермическая реакция могут

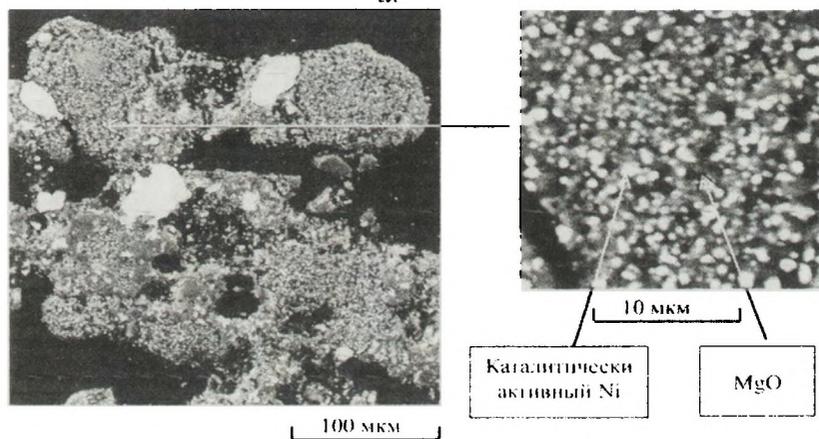
проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при временах контакта, равных 1–100 мс, что позволяет обеспечить высокую производительность и малые размеры реактора. Для эффективного осуществления реакции помимо химического состава активного компонента и его распределения в блоке, необходимы каталитические блоки с малым гидравлическим сопротивлением, устойчивые к зауглероживанию, термоударам и выдерживающие большие температурные градиенты по ходу газовой смеси. Эти свойства можно регулировать в достаточно широких пределах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), варьируя металлическую и оксидную составляющие в носителе. В процессе СВС можно в достаточно широком интервале изменять пористость носителя (т.е. газодинамическое сопротивление получаемого каталитического блока), его плотность и механические свойства, а также изготавливать блоки различной геометрической формы.

Использование СВС позволило изготавливать блоки с соотношениями оксидной и металлической фаз в интервалах 20–80 мас.%. Для получения активного катализатора выяснилось, что состав шихты перед СВС необходимо формировать таким образом, чтобы конечное изделие имело следующее соотношение фаз (по рентгенофазовому анализу): $MgAl_2O_4$ 77,0–34,5; Ni 9,8–9,0; ZrO_2 7,7–6,8; MgO 34,5–6,0 об.%. При этом синтезируются в одну стадию газопроницаемые блоки, имеющие систему параллельных и пересекающихся каналов переменного сечения с длиной периода 0,6–2,5 мм, диаметром в сужающейся части 0,1–0,4 мм, в расширяющейся части 0,4–1,6 мм и числом каналов в матрице на 1 см^2 , равным 70–700. На фотографиях показано начальное состояние блока и состояние каталитического блока после выхода на режим (обработка реакционной смесью в течение 20 ч). Под действием температуры и реакционной среды происходит частичное растворение металлической (капли) компоненты в оксидной матрице (рис.)

с последующим формированием активных дисперсных структур металла на оксидной матрице насадки.



а.



б.

Рис. Микроструктура $Ni-Al_2O_3-MgO-ZrO_2-CaO$ блочного катализатора до (*а*) и после (*б*) эксплуатации

Соответственно эффективное формирование активного компонента в системе осуществляется соответствующим подбором и формированием оксидной составляющей при СВС-синтезе и формированием оксидных фаз ($MgAl_2O_4$ и

MgO) растворяющих металл (Ni), переносчиков металла и фазы, на которой происходит проявление дисперсного металла, с формированием при СВЧ фаз структурных промоторов (ZrO_2), не позволяющих размерным частицам металла «спекаться» и являющихся «буферами» кислорода. Наличие каплевидного металла повышает теплопроводность и термическую стойкость каталитического блока, в связи с чем блок не разрушается при температурах реакции 1200–1250 °С, температурные градиенты на блоке по ходу движения реакционной смеси могут составлять 300–350 °С на 11,5 мм, при выходе синтез-газа в автотермическом режиме реакции 52–54 об. %.

*Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ
№ 08-03-99032.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*А.И. Галанов¹, Н.А. Яворовский¹, Т.А. Юрмазова¹,
Г.Г. Савельев¹, Г.Л. Лобанова¹, М.А. Булдаков²,
Н.В. Литвяков², Ю.В. Рудык², К.А. Нечаев²,
С.А. Тузиков², Н.В. Чердынцева²*

¹ Томский политехнический университет

² ГУ НИИ онкологии ТНЦ СО РАМН

Важной задачей современной онкологии является создание препаратов с направленным селективным транспортом лекарственных средств на магнитных носителях [1]. В настоящее время предложено большое количество различных магнитоуправляемых препаратов, но, несмотря на это, продолжается поиск более эффективных, относительно недорогих систем.

В данной работе приведены результаты исследования наноразмерных систем, получаемых методом импульсного электроискрового диспергирования в жидких средах [2], как носителей лекарственных препаратов. Были получены четыре образца нанопорошков путём диспергирования Fe в разных средах: образец 1 – в воде, образец 2 – в растворе фосфорной кислоты, образец 3 – в 90%-ном растворе этилового спирта, образец 4 – в гексане. Частицы Fe выделялись из суспензии центрифугированием при 10000 об/мин и сушились при 200 °С. Полученные порошки были подробно исследованы методами электронной микроскопии и электронографии, рентгенофазовым анализом, инфракрасной спектроскопией. Определены удельная поверхность и магнитная восприимчивость. В качестве активной лекарственной формы использовался доксорубин (ДР), который наносили на полученный порошок методом адсорбции в статических условиях.

Неравновесные условия электрического разряда приводят к образованию химически активных наночастиц, а использование жидкой среды диспергирования способствует образованию многофазных частиц сложного строения с различными адсорбционными свойствами (таблица).

Анализ данных физико-химических исследований показал, что фазовый состав образцов сильно зависит от среды диспергирования: содержание железа возрастает в присутствии стабилизатора (PO_4^{3-}) и восстановителя (спирт, гексан). В углеводородах образуются карбидные фазы и небольшое количество графита. Все это влияет на качественные и количественные характеристики адсорбции. Наилучшими свойствами по адсорбции ДР обладает образец 4, для которого максимальная сорбционная емкость 44 мг/г и при этом практически не наблюдается десорбция в физиологическом растворе при 37–60 °С

Физико-химические свойства нанопорошков

Свойства	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
Фазовый состав, об. %	α -Fe-16,9; Fe_3O_4 -66,7; FeOOH-16,4	α -Fe-42,2; Fe_3O_4 -41,2; FeOOH-16,5	α -Fe-29,4; Fe_3O_4 -58,1; FeOOH-12,5	α -Fe-33,1; FeC-9,6; Fe_3C -54,3
Магнитная восприимчивость, при $H=5 \text{ kOe}$, (emu/g)	64	54	91	50
Средний размер частиц, нм	80	120	150	85
Количество ДР (мг/г), адсорбированного из раствора с $C_{\text{нч}} = 27,5 \text{ мг/л}$	8,1	20,7	16,9	25,0

Для оценки биологической активности было проведено исследование пролиферативной активности модельных опухолевых клеток – карциномы Эрлиха – при добавлении нанопорошков не содержащих ДР, в сравнении с активностью исходных клеток (рис.). Согласно полученным результатам образцы 1 и 3 не только не снижают пролиферативную активность раковых клеток, но и стимулируют их рост. Образцы 2 и 4 значительно уменьшают пролиферативную активность опухолевых клеток. Таким образом, установлено, что полученные методом ИЭР, нанопорошки железа обладают собственной противоопухолевой активностью.

Как видно из рисунка, при адсорбции ДР происходит значительное увеличение общей противоопухолевой активности обр. 4, а для чистого обр. 2 и с адсорбированным ДР количество живых опухолевых клеток после совместной инкубации примерно соответствует контрольному образцу и индивидуальному ДР, т.е. этот образец проявлял только цитостатическую активность. Принципиально меняется

картина для образца 4 с адсорбированным ДР. При введении препарата большинство опухолевых клеток гибнет, а не только останавливается их пролиферация, т.е. характер действия ДР, адсорбированного на образце 4, меняется с цитостатического на цитолитический.

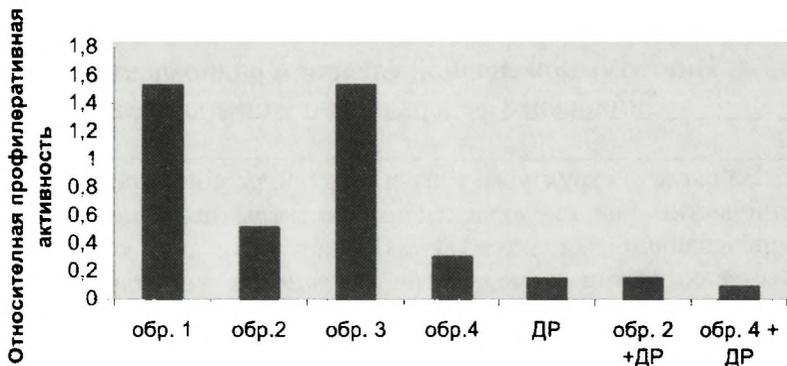


Рис. Относительная пролиферативная активности клеток карциномы Эрлиха при добавлении различных препаратов

Такое действие, возможно, связано с образованием прочного поверхностного комплекса, заметно изменяющего химическую природу адсорбата.

Литература

1. Duran J.D.G., Arias J.L., Gallard V., Delgado A.V. // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2007. DOI 10.1002/jps.2124.
2. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А. и др.// *Журнал прикладной химии*. 2005. Т.78, №9. С. 1463–1468

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ФРАКТАЛЬНЫХ 3D АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ

С.В. Карпов¹, В.С. Герасимов², А.П. Грачев², И.Л. Исаев¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирского федерального университета

Влияние структуры агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц на их коллективные спектры поглощения носит определяющий характер [1]. В частности, при одинаковых размерах частиц и межчастичных зазорах упорядоченный и неупорядоченный 3D агрегаты будут иметь сильно отличающиеся спектры в длинноволновой полосе поглощения, что связано с различием локальной анизотропии окружения частиц.

Вместе с тем в большинстве случаев исследование спектров поглощения агрегированных дисперсных систем и структуры агрегатов выполняются в совершенно разных условиях. Оптические свойства исследуются в объеме лиозолей, в котором неупорядоченные агрегаты фрактального типа трехмерны, а структурные свойства изучаются при осаждении таких агрегатов на плоскую поверхность объектодержателя электронного микроскопа. На таких поверхностях агрегаты приобретают практически двумерную плоскую структуру [2]. Это происходит при препарировании образца из капли коллоидного раствора, нанесенной на объектодержатель. В таких условиях на каждую частицу агрегата в процессе высыхания капли лиозоля, помимо гравитационных сил, действуют капиллярные силы, направленные к подложке и деформирующие агрегат. На границе высыхающей капли эти силы лежат в плоскости подложки и перпендикулярны касательной к границе высыхания. Отметим, что капиллярные

силы могут на три порядка превосходить ван-дер-ваальсовы на тех же межчастичных расстояниях.

Таким образом, исходный спектр поглощения агрегированного лиозоля и исследуемая структура имеют друг к другу весьма отдаленное отношение. Но именно по электронно-микроскопическим изображениям таких сплюснутых агрегатов экспериментально определяются их характеристики, в частности, фрактальная размерность. Очевидно, что установление корреляции между структурными и электродинамическими характеристиками наноагрегатов в таких условиях невозможно.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы методом броуновской динамики исследовать особенности структурной трансформации трехмерного агрегата наночастиц в квазидвумерную структуру и изучить влияние этого процесса на оптические характеристики деформируемого агрегата (на примере агрегатов наночастиц серебра). Для того чтобы оценить степень такого влияния, в работе выполнялись расчеты фактора локальной анизотропии, которым, согласно [3,4], определяются электродинамические характеристики такой системы.

Локальный характер оптического отклика фрактальных агрегатов наночастиц, определяющий целый ряд их уникальных электродинамических свойств, был исследован в [3], экспериментально подтвержден в [5]. Было показано, что фактор локальной анизотропии окружения частиц в агрегатах является индикатором изменения спектров поглощения: чем он больше, тем больше протяженность длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения.

В настоящей работе сжатие агрегатов моделируется как результат решения уравнения Ланжевена для каждой отдельной частицы под действием равнодействующей сил. Решение уравнений движения производится с применением метода «предиктор–корректор». Воздействия, направленные к подложке, имитируют гравитационные, центробежные или капиллярные силы. Фрактальный агрегат при этом представляет собой систему связанных в главном потенциальном минимуме

контактирующих частиц, покрытых полимерным адсорбционным слоем.

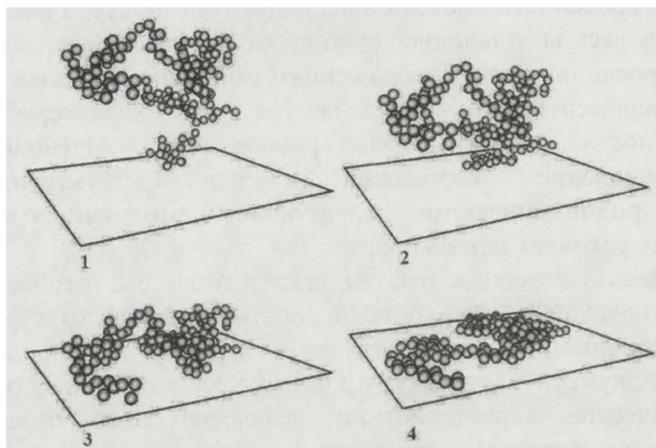


Рис. Этапы (1–4) осаждения фрактального агрегата наночастиц на плоскую диэлектрическую подложку

Потенциал межчастичного взаимодействия включает в себя ван-дер-ваальсово притяжение (в приближении Гамакера – де Бура) и упругое отталкивание, обусловленное деформацией адсорбционных слоев. В модели учитываются стохастическая гидродинамическая сила и диссипативные силы, включая силы касательного трения, возникающие при относительном движении контактирующих частиц, и силы вязкого трения, возникающие при движении частиц в дисперсионной среде. Потенциал взаимодействия частиц с подложкой включает в себя ван-дер-ваальсово притяжение (с учетом поправки к константе Гамакера), упругую силу отталкивания, а также трение, возникающее при движении частицы относительно подложки в точке их контакта.

Литература

1. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: СО РАН, 2003.

2. Weitz D.A., Olioiveria M. // Phys. Rev. Lett., 1984. Vol. 52(16). P. 1433.

3. Karpov S.V., Gerasimov V. S., Isaev I.L., Markel V.A. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 205425.

4. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л. и др. // Коллоид журн., 2007. Т. 69, №2. С. 159

5. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 111101.

*Работа выполнена при поддержке грантов, Президента РФ
НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814, СО РАН 33*

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Д.О. Гиль^{1,2}, О.С. Полежаева¹, В.К. Иванов¹

¹Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

²Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Диоксид церия (CeO_2) и материалы на его основе находят широкое применение в качестве ионных проводников, катализаторов, фильтров УФ-излучения и т.д. В частности, диоксид церия является ключевым компонентом современных высокотемпературных твердотельных топливных элементов (SOFC) и трехмаршрутных катализаторов, используемых для эффективного дожига выхлопных газов автомобилей. Нанокристаллический диоксид церия является перспективным оксидным материалом вследствие своих уникальных физико-химических свойств, в том числе механической твердости, положительной кривизны поверхности, жаростойкости, высокой кислородной проводимости и др. Существует множество методов получения нанокристаллического диоксида церия, однако только метод осаждения из растворов солей с последующей

гидротермальной или гидротермально-микроволновой обработкой дает возможность получить одномерные наноструктуры диоксида CeO_2 . Преимуществами гидротермального/гидротермально-микроволнового методов синтеза (ГТ/ГТМВ) является получение менее агрегированных порошков, а также наличие целого ряда варьируемых параметров (температура и давление в системе, продолжительность синтеза, состав гидротермальных растворов и суспензий, рН среды, наличие минерализатора и др.), позволяющих синтезировать порошки с различной микроморфологией.

В настоящей работе была изучена динамика роста наночастиц CeO_2 при различных температурах (от 100 до 210 °С) и с разной продолжительностью синтеза (от 2 до 24 ч), а также проведен анализ влияния микроволнового воздействия на микроморфологию конечных продуктов.

На основании данных РФА и ПЭМ были изучены особенности роста диоксида церия в нейтральных и сильнощелочных средах. Было выявлено, что при температуре 120 °С в условиях ГТ и ГТМВ обработки суспензий диоксида церия в нейтральных средах в течение 3 ч происходит образование наночастиц размером ~15,5 и 11,5 нм соответственно; таким образом, в случае ГТМВ обработки в нейтральных средах размер частиц CeO_2 меньше, чем при ГТ обработке. Данный эффект можно объяснить тем, что при использовании микроволнового излучения нагрев обрабатываемой суспензии происходит намного быстрее и равномернее, чем в гидротермальных условиях, что способствует преимущественному протеканию процессов зародышеобразования. Повышение температуры (от 120 до 210 °С) ГТ и ГТМВ обработки суспензий CeO_2 в течение 3 ч в нейтральных средах не приводит к существенному росту частиц. Увеличение продолжительности синтеза (от 2 до 6 ч) в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях также не влияет на размер частиц CeO_2 .

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии позволяет сделать вывод о том, что при синтезе

CeO_2 из сильнощелочных суспензий образуются анизотропные наноструктуры. Повышение температуры (от 150 до 210 °С) ГТМВ обработки в щелочных средах способствует росту образующихся наностержней диоксида церия по направлению (110). Согласно данным РФА, при увеличении продолжительности гидротермальной обработки (от 2 до 24 ч) в щелочных средах при температуре 120 °С размер частиц диоксида церия увеличивается от 6,5 до 18 нм, в случае гидротермально-микроволновой обработки (от 2 до 10 ч) размер меняется в диапазоне от 6,5 до 9,5 нм.

Установлены оптимальные условия получения наностержней CeO_2 с узким распределением по размерам.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ проект
08-03-00471*

РАЗРАБОТКА ГИГРОСТАТОВ НОВОГО ТИПА И СОЗДАНИЕ НА ИХ БАЗЕ АВТОНОМНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ВЛАЖНОСТИ

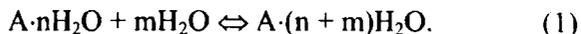
*И.С. Глазнев, Л.Г. Гордеева, Ю.И. Аристов
Институт катализа им. Г.К. Борескова*

С тех пор как научно-технический прогресс изменил наш быт, каждый человек стремится окружить себя максимумом комфорта. Но есть вещи, которые изменить, на первый взгляд, сложно и дорого, – это климатические условия среды обитания. Суточные и годовые колебания влажности и температуры негативно влияют не только на человеческий организм, но и в историческом масштабе времени разрушают памятники культурного наследия, предметы старины и бесценные древние книги. Для каждого материала существует свой оптимальный диапазон, в котором эти параметры следует поддерживать.

Предлагаемые в настоящее время для решения этой задачи коммерческие системы кондиционирования воздуха имеют

ряд недостатков. С одной стороны, большая их часть является компрессионными и попадает под ограничения Монреальского и Киотского протоколов (которые подписало большинство развитых стран, включая Российскую Федерацию), а с другой – для российских музеев и библиотек, например, они непомерно дороги (около 65% российских музеев не имеет вообще никакой системы организованного воздухообмена).

В рамках данного проекта предполагается решить поставленную задачу путем разработки новых композитных адсорбентов, работающих по принципу гигростата пассивного типа. Сущность предполагаемой разработки состоит в использовании для поддержания влажности и сглаживания ее изменений новых гигростатов на основе химических реакций типа «газ – твердое тело»:



Если в качестве твердого тела A использовать неорганические соли, то равновесие реакции (1) будет моновариантным, т.е. при $T = \text{const}$ переход к высшему гидрату « $n + m$ » произойдет при фиксированном парциальном давлении паров воды, так что в реакционном объеме будет поддерживаться постоянная относительная влажность (эффект гигростата), которая зависит от термодинамических характеристик реакции (1). Поскольку солей и их гидратов очень много, всегда есть возможность подобрать такую соль, над которой поддерживается требуемая относительная влажность. При практической реализации процесса (1) для массивных солей могут возникать проблемы, связанные с сорбционно-десорбционным гистерезисом и кинетическими затруднениями (типичными для твердофазных реакций).

Эти трудности мы преодолели, используя концепцию композитных адсорбентов «гигроскопичная соль в нанопористой матрице», разработанную недавно в Институте катализа СО РАН. Результат был достигнут за счет увеличения реакционной поверхности и уменьшения объема микрокристаллитов соли, а также диспергирования соли в

порах до наноразмеров. Кроме того, результаты последних работ показали, что имеется дополнительная и очень полезная возможность сдвигать равновесие реакции (1) в область требуемого парциального давления паров воды, варьируя размер нанопор матрицы-хозяина.

Таким образом, предложенная идея является принципиально новой и отличается простотой и эффективностью. Заслуживает внимания и тот факт, что адсорбционные системы поддержания влажности не требуют электропитания и способны работать автономно.

На примере материала АртИк-1, синтезированного по заказу ГПНТБ СО РАН, показана возможность эффективного демпфирования суточных колебаний влажности (рис.).

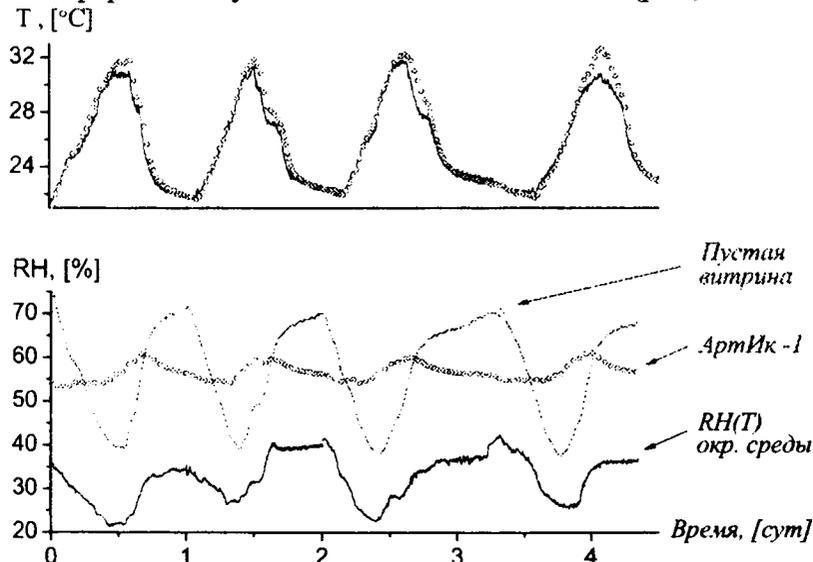


Рис. Демпфирование суточных колебаний влажности $RH(T)$ материалом АртИк-1 (90мл) в лабораторном макете витрины (45л).

В дальнейшем опытные партии продукта (10–100 кг) могут быть наработаны непосредственно в Институте катализа на оборудовании опытного химического цеха, что позволит на первом этапе оперативно реагировать на изменение спроса и

удовлетворять потребности потенциальных заказчиков в сжатые сроки. Все это, включая инновационный характер разработки и имеющийся научный задел (научные разработки), позволяет надеяться на успешную реализацию инновационной составляющей работы, в том числе и в плане среднесрочной (до 5–7 лет) коммерциализации научных результатов, а именно, разработку физико-химических основ гигростатов нового типа и создание на их базе автономных устройств для поддержания влажности.

*Авторы благодарят за поддержку СО РАН
(интеграционный проект №102)*

АКУСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНУТРЕННЕГО СОСТОЯНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Г.С. Глушков, А.В. Батурина

Томский государственный университет
ООО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»

Проблема неразрушающего контроля долгое время стоит перед инженерами всего мира. Одним из путей решения этой проблемы является акустический анализ состояния наноматериалов.

Данный вид анализа базируется на следующих положениях (при воздействии на исследуемый объект однократными импульсными нагрузками с равной энергией удара):

- все параметры возникающего акустического сигнала при появлении дефектов изменяются;
- в изделии с дефектами время затухания сигнала уменьшается, а логарифмический декремент затухания возрастает;
- при увеличении числа и размеров дефектов процессы затухания акустического сигнала интенсифицируются;

- максимальная амплитуда сигнала с возрастанием дефектности изделия, как правило, уменьшается, однако в некоторых случаях, зависящих от взаимного расположения датчика, дефекта, места ударного воздействия и путей прохождения ударной волны, максимальная амплитуда может значительно возрастать;

- с появлением дефектов спектр частот изменяется; происходит смещение отдельных линий спектра, как правило, в сторону меньших частот, уменьшение отдельных частот или их полное исчезновение; появляются колебания с такими частотами, которых не было в бездефектном изделии;

- спектр частот изменяется и в том случае, если изделие остаётся бездефектным, но его размеры уменьшаются;

- энергетический спектр также зависит от дефектности изделий; как правило, с возникновением дефектов и их ростом энергетический спектр размывается, а область частот с максимальной энергией смещается.

Для реализации акустического метода диагностики предлагаются следующие критерии степени накопления повреждений и состояния предразрушения:

- качественная оценка дефектности материала проводится на основе измерения времени затухания акустического сигнала (либо логарифмического декремента затухания);

- количественная оценка размеров трещин на этапе их докритического (хрупко-пластического) роста проводится на основе анализа смещения спектральной линии, соответствующей исходной собственной частоте колебаний;

- количественная оценка размеров трещин на стадии их магистрального развития проводится на основе анализа смещения спектральной линии, соответствующей исходной собственной частоте колебаний;

- диагностика состояния предразрушения нагруженного материала осуществляется на базе одновременного наличия двух признаков: резкого ослабления энергии спектральной линии с исходной частотой колебаний (вплоть до полного её

исчезновения) и нарастания скорости смещения спектральной линии с исходной частотой в область меньших частот.

На основе алгоритма акустического анализа был разработан прибор, осуществляющий сбор информации об исследуемом наноматериале и передачу ее на персональный компьютер для дальнейшей обработки.

Прибор позволяет провести как экспресс-анализ, так и подробное обследование объектов с определением и записью акустических характеристик, что дает возможность обнаружить наличие и определить характер дефектов (трещины, дефекты плавки и другие дефекты в материале обследуемого объекта).

Работа прибора основана на принципе приема, регистрации и анализа акустических сигналов, возникающих в объекте обследования в результате импульсного воздействия источника волн напряжений. Возникающая волна напряжений, проходя по объекту, изменяет акустические характеристики при наличии дефектов. Акустические сигналы снимаются пьезокерамическим датчиком, преобразуются в электрические колебания и поступают в прибор для обработки.

Прибор выполнен на базе микросхем высокой степени интеграции, что позволило минимизировать габариты и массу прибора, получить высокую надежность функционирования за счет уменьшения числа элементов и межсоединений, малое энергопотребление.

Обработка результатов проводится с помощью специальной компьютерной программы. При повторных обследованиях может быть дан прогноз развития дефектов.

Программные пакеты «Asadm 32» и «DefectoScor» предназначены для обработки цифровых сигналов, полученных с прибора.

При обработке цифровых сигналов используются алгоритмы цифровой фильтрации и спектрального анализа (вычисление дискретного и быстрого преобразования Фурье – ДПФ и БПФ), алгоритмы корреляционного анализа.

В программе реализованы возможности:

- отображение сигнала в произвольном масштабе;
- определение спектра сигнала;
- определение функции взаимной корреляции;
- оперирование произвольным количеством сигналов;
- наложение полосового фильтра.

Программа предназначена для работы на IBM PC совместимых компьютерах. Для работы программы не требуется использование дополнительных устройств.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОШПИНЕЛЕЙ

О.В. Гоголева, А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова
Институт проблем нефти и газа СО РАН

Известно, что введение наполнителей в полимер является одним из основных перспективных методов модификации структуры и свойств полимеров [1]. Сегодня, когда трудно рассчитывать на синтез принципиально новых полимеров, а наполнение полимеров стало дорогой и энергоемкой операцией, возросла актуальность поиска новых модификаторов полимерных материалов, в том числе на основе минерального сырья.

Цель работы – изучение влияния наношпинелей переходных металлов на триботехнические и физико-механические свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Объектами исследования являются СВМПЭ (Hostalen Gur-212) и композиционные материалы на его основе. В качестве наполнителей использовали шпинели кобальта, магния, меди, полученные плазмохимическим синтезом. Особенностью использованных наполнителей является: высокая дисперсность (размер частиц порядка 0,05–0,1 мкм) и развитая удельная поверхность (от 40 до 170 м²/г).

Результаты исследования деформационно-прочностных и триботехнических свойств композитов на основе СВМПЭ, модифицированных nanoшпинелями приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что во всех случаях оптимальный комплекс свойств достигается при 2-х минутном активировании наполнителей.

Триботехнические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ и nanoшпинелей кобальта и меди

Материал	τ , мин	σ , МПа	ϵ , %	$I \times 10^{-6}$, кг/ч		f	T , °C
				67 Н	6700 Н		
СВМПЭ	-	34	340	0,72	37,40	0,15	50–60
СВМПЭ + CoAl ₂ O ₄	-	35	330	0,54	35,50	0,18	45–55
-»-	1	36	400	0,46	32,14	0,16	40–50
-»-	2	42	460	0,30	19,40	0,15	40–50
-»-	3	40	420	0,26	16,40	0,12	40–50
СВМПЭ + CuAl ₂ O ₄	-	36	350	0,48	37,30	0,19	55–65
-»-	1	40	420	0,36	36,60	0,17	45–55
-»-	2	43	450	0,24	32,40	0,15	45–55
-»-	3	37	390	0,12	22,80	0,13	45–55

τ - время активации наполнителя, мин; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве, %; σ_p - предел прочности при растяжении, МПа; I - скорость массового изнашивания; f - коэффициент трения; T - температура в зоне трения, °C.

Увеличение времени активации наполнителя сопровождается снижением деформационно-прочностных характеристик, при этом износостойкость ПКМ увеличивается. Это объясняется агломерацией частиц наполнителя при увеличении времени активации, вследствие чего снижается их структурная активность. Снижение скорости массового изнашивания и

коэффициента трения связано со снижением и стабильностью температуры в зоне трения, и с оптимальной шероховатостью поверхности трения обусловленной агломератами дисперсных частиц шпинелей.

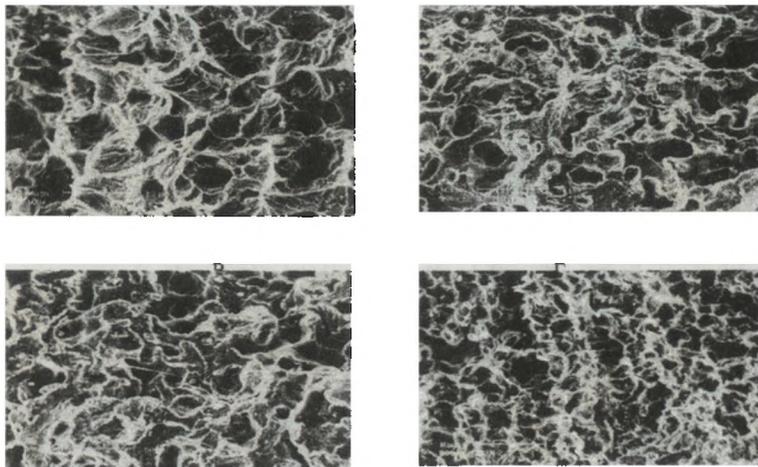


Рис. Надмолекулярная структура СВМПЭ: *а* – исходного; *б* – наполненного неактивированной шпинелью меди; *в* – наполненного активированной в течение 2 мин шпинелью кобальта; *г* – наполненного активированной в течение 2 мин шпинелью меди. Увеличение $\times 300$

Структурными исследованиями зарегистрирована трансформация фибриллярной структуры исходного СВМПЭ в кристаллические образования в виде симметричных многогранников, идентифицированных как несовершенные сферолиты. Размеры сферолитов и их геометрическая форма зависят как от химического состава, так и от времени активации наполнителя. Наиболее упорядоченная структура, характеризуемая мелкими сферолитами одинаковых размеров и форм, зарегистрирована для композита, содержащего активированный в течение 2 мин наполнитель. Именно для этого композита получены более высокие противозносные и прочностные свойства.

На основании проведенных исследований показано эффективность использования активированных нанопинелей переходных металлов в качестве модификаторов СВМПЭ.

Литература

1. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Термо- и трибоокислительные процессы. М.: Химия. 1987.
2. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными соединениями.- Гомель: ИММС НАНБ, 1999. 164 с.
3. Трение и износ материалов на основе полимеров/ В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин. Минск: Наука и техника, 1976. 432 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-08-00931а)

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ СО

А.В. Гордеев

Томский государственный университет

В настоящее время реакция гидрирования монооксида углерода (реакция синтеза Фишера – Тронша) представляет огромный интерес с целью получения моторных топлив из ненефтяного сырья, переработки попутного нефтяного газа и использования ресурсов низконапорного природного газа.

Главной особенностью реакции гидрирования монооксида углерода является то, что термодинамически возможно образование углеводородов с любой длиной цепи и любого строения, кроме ацетиленовых. На состав продуктов влияют множество факторов, таких как температура, давление, время контакта и состав используемого катализатора.

Реакция гидрирования монооксида углерода $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-)_n + n\text{H}_2\text{O}$ – экзотермический процесс, тепловыделение составляет ≈ 610 ккал на 1 м^3 превращённого CO и H_2 . Разбавление смеси азотом позволяет снизить теплонпряжённость процесса и улучшить теплоотвод. При этом появляются повышенные требования к катализаторам, активность каталитических систем должна быть выше катализаторов, работающих на чистом синтез-газе. При этом состояние кобальта на поверхности носителя зависит от способа приготовления, а особенно от состояния кобальта при синтезе катализаторов. Так, показано, что использование гидроксокарбонатов кобальта (ГКК) состава $m\text{CoCO}_3 \cdot n(\text{CoOH})_2$ позволяет получить значительно более активные системы по сравнению с индивидуальными нитратами, карбонатами или гидроксооксидами. Так, селективность по нецелевому продукту – метану составляет всего 5% (при использовании в качестве прекурсора ГКК) при контракции смеси 60%, по сравнению с системами на основе индивидуальных соединений, где селективность по метану составила 15–20 % и контракция смеси ≈ 40 %.

Для технологии синтеза Фишера – Тропша необходимо помимо активного и селективного катализатора, также выполнение следующих условий:

1. Сохранение высокой степени полимеризации CO в углеводороды; так, при $\alpha < 0,6$ выход газообразных продуктов выше 50%, а при $\alpha = 0,9$ составляет всего 8–10 %.

2. Так как α зависит от температуры и рост температуры вызывает снижение α , то необходимо организовать теплоотвод экзотермической реакции гидрирования CO .

3. При этом должна сохраняться тепловая устойчивость, как самого реактора, так и каталитической частицы, в порах которой проходят экзотермические реакции.

Эта задача может быть решена следующими способами:

1. организацией каталитического слоя повышенной теплоты;

2. формированием гранул катализаторов с теплопроводящей матрицей.

При формировании гранул катализатора с теплопроводящей матрицей необходимо введение текстурных промоторов, так как температура Хюттига, при которой наблюдается поверхностная подвижность нанодисперсного кобальта, составляет ≈ 256 °C ($0,3 \times$ температуру плавления, K), что должно снизить рост кристаллитов металла при восстановлении и эксплуатации катализатора, с сохранением активности каталитической системы.

В ходе проделанной нами работы было изучено влияние температуры, объёмной скорости подачи реагентов и состава катализатора на реакцию гидрирования монооксида углерода. Так, влияние температуры приводит к увеличению конверсии монооксида углерода, но в то же время при высоких температурах происходит увеличение газообразования и снижения α . Увеличение объёмной скорости подачи реагентов приводит к снижению степени конверсии CO и снижению параметра α .

В нашей работе была исследована активность катализаторов Ni/SiO₂, Co/SiO₂ и Co/Al₂O₃. Выбор данных каталитических систем обусловлен тем, что при сравнении катализаторов Ni/SiO₂ и Co/SiO₂ можно сделать вывод о влиянии нанесённого металлического компонента, а при сравнении Co/SiO₂ и Co/Al₂O₃ можно судить о влиянии носителя. Так, при изучении влияния природы активного компонента на степень конверсии монооксида углерода и распределение Андерсона – Шульца – Флори показано, что использование в качестве активного компонента никеля приводит к увеличению значения распределения АШФ, а использование кобальта – к увеличению степени конверсии. При изучении влияния носителя на активность катализатора гидрирования монооксида углерода установлено, что использование кислотных носителей способствует протеканию вторичных реакций крекинга образующихся тяжелых парафинов. Это позволяет увеличить долю легких фракций в СЖУ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНОДИАММИНХРОМАТА (III) КОМПЛЕКСА ВИСМУТА (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

И.П. Горюнова, С.В. Кочнев

Кузбасский государственный технический университет

Известно, что висмут не образует богатых чисто висмутовых месторождений и встречается как сопутствующий металл в свинцовых, медных, оловянных, вольфраммолибденовых и железных рудах. Висмут относят к редким элементам, и только ради него, как правило, не разрабатывают месторождений. Висмут стараются выделять в отдельные полиметаллические концентраты при обогащении руд, в которых он встречается. Актуальной остаётся проблема рационального вскрытия руд, содержащих висмут, и, следовательно, потребности в развитии химии водных растворов висмута, и прежде всего гидролиза ионов висмута и их комплексообразования.

Извлечение и очистка металлов в последнее время всё чаще осуществляются с использованием процессов экстракции, достоинством которых являются высокая избирательность и возможность работы как с макро-, так и микроконцентрациями. В частности, извлечение висмута проводят катионообменными экстрагентами, экстрагентами нейтрального характера, анионообменными экстрагентами.

В продолжение изучения возможностей экстракции висмута нейтральными органическими соединениями, а также в целях исследования комплексообразующей способности висмута (III), нами было получено новое комплексное соединение – тетраизотиоцианатодиаминхромат (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом (ДМСО).

Для проведения синтеза использовали соль Рейнеке (тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) аммония), диметилсульфоксид и нитрат висмута (III).

Соль Рейнеке, содержащая объёмный комплексный анион, широко применяется в лабораторной практике. Известно, что соль Рейнеке успешно используется для осаждения ионов металлов и органических катионов. Пока применение соли Рейнеке и её производных ограничено лишь практикой химического анализа. В то же время можно предположить, что соединения на основе тетраизотиоцианатодиаминокроматных комплексов могут обладать рядом специфических свойств. Так, комплексы, содержащие другой объёмный анион хрома (III) – гексаизотиоцианатокромат (III) – ион, подобный рейнкатиону, обладают обратимым термохромизмом.

ДМСО является сильным донорным растворителем с благоприятными стерическими свойствами к комплексообразованию. Согласно концепции Пирсона ДМСО способен координироваться по любому из двух донорных атомов (либо по O⁻, либо по S).

Синтез нового комплексного соединения осуществляли растворением тетраизотиоцианатодиаминокромата (III) висмута в диметилсульфоксиде.

Тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) висмута предварительно получали при смешивании умеренно концентрированных растворов нитрата висмута и соли Рейнеке. Тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) висмута – мелкокристаллический оранжевый осадок, не растворимый в воде, спирте, ацетоне, разлагающийся в кипящей воде и растворимый в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. При нагревании до 95–100 °С комплекс обратимо изменяет окраску от ярко-оранжевой до багрово-красной, а при достижении температуры 120 °С соединение необратимо изменяет окраску – становится коричневым.

Тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом – розовые игольчатые кристаллы, растворимые в спирте, слаборастворимые в воде и

ацетоне, разлагающиеся в кислоте. При температуре 70 °С комплекс изменяет цвет на черный и плавится.

Для решения вопроса строения тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом был использован ИК-спектроскопический метод.

Способ координации роданидной группы обычно определяют по положению частоты $\nu(\text{CS})$, поскольку частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ тиоцианатов и изотиоцианатов, как правило, довольно близки.

Частоты валентных колебаний $\nu(\text{CS})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NCS})$ тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом имеют значения 844 и 494 см^{-1} соответственно. Таким образом, комплекс является изотиоцианатным.

Анализ ИК-спектра тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом показывает, что связь диметилсульфоксида с висмутом осуществляется через кислород. То есть висмут проявляет себя в данном комплексе как жёсткая кислота. По концепции Пирсона, ион висмута Bi^{3+} занимает промежуточное положение, не относясь ни к мягким, ни к жёстким кислотам. Согласно литературным данным при координации через кислород наблюдаются понижение частоты валентных колебаний связи S-O на 60–70 см^{-1} по сравнению с $\nu(\text{SO})$ для свободного ДМСО, равной 1055 см^{-1} и одновременно повышение частоты $\nu(\text{CS})$ на 12–35 см^{-1} (для чистого ДМСО $\nu(\text{CS})=697 \text{ см}^{-1}$). На ИК-спектре тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{SO})$ и $\nu(\text{CS})$ проявляются при 985 и 712 см^{-1} соответственно, что является свидетельством координации через кислород.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

*С.В. Карпов¹, И.Л. Исаев¹, В.С. Гаврилюк²,
В.С. Герасимов³, А.С. Грачев³*

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

²Институт вычислительного моделирования
СО РАН

³Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирского федерального университета

В настоящей работе исследуются процессы структурной самоорганизации ансамблей наночастиц. Анализируются условия и закономерности их самоорганизации в 1,2,3-D упорядоченные коллоидные структуры с заданными свойствами (рис. 1). Предлагаются оптимизированные методы получения бездефектных коллоидных кристаллов на основе точного учета суммарного потенциала межчастичного взаимодействия, характеристик дисперсионной среды; исследуется действие внешних факторов, таких как низкочастотные электрические поля, оптическое излучение, ультразвуковое облучение и т. д.

Общие закономерности процессов самоорганизации ансамблей наночастиц в кристаллические структуры в лиозолях металлов изучаются методом броуновской динамики. В модели учитывается ван-дер-ваальсово, упругое и электростатическое межчастичные взаимодействия, а также действие флуктуирующих случайных и диссипативных сил, включая силы межчастичного трения. Выполнен анализ парных потенциальных зависимостей для полидисперсных ансамблей частиц, установлена корреляция этих зависимостей с типом образующихся структур – от кристаллических до неупорядоченных структур фрактального типа. Исследуется влияние межчастичного касательного трения на степень упорядоченности

образующихся структур. Реализован новый подход к описанию упругих взаимодействий наночастиц полимерсодержащих золей.

Анализируются причины появления различного типа дефектов (рис. 2) в кристаллических коллоидных структурах, образующихся в процессе самоорганизации ансамблей сферических наночастиц в условиях, соответствующих стабилизированным полимерам лиозолей металлов.

Предложена количественная характеристика степени дефектности коллоидных кристаллов, обсуждаются способы минимизации дефектов (рис. 3) и оптические методы контроля степени дефектности. Исследуются условия фазового перехода коллоидных кристаллов «порядок – беспорядок».

С использованием реалистичных потенциалов межчастичного взаимодействия исследуется кинетика образования кристаллических коллоидных структур (рис. 1), образующихся в процессе самоорганизации ансамблей сферических наночастиц в условиях лиозолей металлов. Анализируется как парциальное, так и совокупное влияние отдельных факторов (параметров частиц дисперсной фазы и характеристик дисперсионной среды) и их произвольных комбинаций на скорость кристаллизации золей и особенности протекания этого процесса. Исследуются закономерности кристаллизации бимодальных ансамблей наночастиц в лиозолях металлов с учетом разной толщины адсорбционных слоев частиц. В модели учитывается модификация межчастичных электростатических взаимодействий под влиянием электронных туннельных эффектов. С учетом этого выполнен анализ парных потенциальных зависимостей для полидисперсных ансамблей частиц, установлена корреляция этих зависимостей с типом образующихся структур. Показана возможность селективной коагуляции разноразмерных частиц вследствие их взаимного разнополярного заряжения в момент сближения, исследуется кинетика этого процесса.

Обсуждаются особенности кристаллизации бимодальных золей, выявленные в эксперименте с органозолями золота.

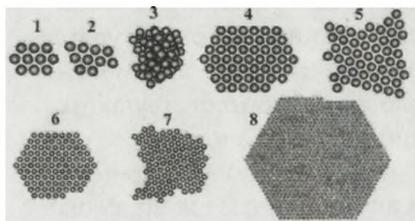


Рис. 1. Фрагменты 2D и 3D периодических гексагональных структур, сформировавшихся в условиях гидрозоля серебра и состоящих из: 1,2) 10; 3) (3D) 20, 4), 5), 50; 6), 7) 100; 8) 1000 наночастиц радиусом 6 нм.

Рис. 2. Разновидности образующихся дефектов при агрегации наночастиц (на примере лиозоля серебра: 1— вакансия; 2— вакансионная полость; 3— междоузлие

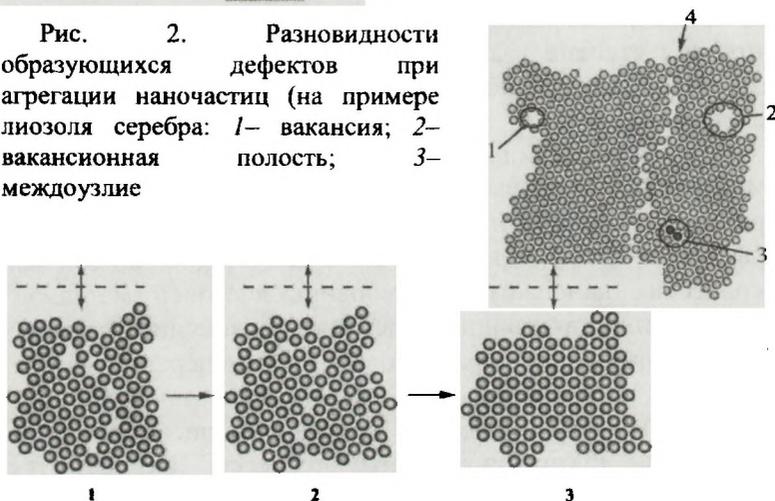


Рис. 3. Трансформация 2D дефектной кристаллической структуры, вызванная прохождением через кристалл границы паровой кавитационной полости (образовавшейся за счет ультразвукового облучения). Сила, действующая на частицу, возрастает линейно по фронту шириной, равной размеру частицы, до значения $6 \cdot 10^{-8}$ Н

Показано, что самоорганизация наночастиц — это наименее затратный и наиболее простой способ получения наноструктур с заданными свойствами (включая плазмонно-резонансные элементы нанофотоники), не требующий

локального физического воздействия на систему [1,2]. Способ основан на изменении свойств и состава окружающей среды, что позволяет воздействовать на ряд критически важных параметров системы и управлять процессом коагуляции. Определение этих параметров являлось целью данной работы.

Литература

1. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
2. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004 Т. 73, № 2. С. 123.

Работа выполнена при поддержке грантов: Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814, СО РАН 33

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $ZrO_2 - SiO_2$

В.В. Козик, Л.П. Борило, Р.В. Грязнов
Томский государственный университет

Система ZrO_2-SiO_2 в тонкопленочном состоянии практически не изучена, несмотря на то, что физико-химические свойства ее компонентов позволяют предполагать перспективность этой системы для производства диэлектрических и защитных покрытий. Целью настоящей работы являлось получение тонких пленок ZrO_2-SiO_2 из растворов тетраэтоксисилан (ТЭОС)-этанол-оксохлорид циркония, изучение влияния условий синтеза на фазовый состав и целевые свойства пленок.

Для получения пленок использовали пленкообразующие растворы (ПОР) на основе этанола с содержанием воды 0,5 об.%, оксохлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ТЭОС. Пленки получали на подложках из стекла,

монокристаллического кремния и кварца методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 500–3000 мин⁻¹ и вытягивания со скоростью 1–5 мм·с⁻¹. Формирование пленок проводили в термостате при 330 К и в муфельной печи при 350–1250 К.

Рентгенофазовый анализ полученных пленок выполнен на дифрактометре АДП-1 (FeK_α) при скорости счетчика 2 град·мин⁻¹. Оптические свойства исследованы на спектрофотометрах SPECORD M40, СФ-20, лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М с длиной волны излучения 628,32 нм и микроинтерферометре МИИ-4.

Адгезию пленок к подложкам определяли склерометрически по методике, описанной в [1]. Фазовый состав исследованных образцов приведен в таблице. В соответствии с результатами РФА, формирование кристаллической структуры при синтезе пленок ZrO₂–SiO₂ начинается при 570 К и выше, что находится в соответствии с данными, полученными авторами ранее по результатам ТГА [2]. При меньших температурах пленки рентгеноаморфны независимо от типа используемой подложки.

Фазовый состав пленок ZrO₂–SiO₂

ZrO ₂ , мас. %	Обнаруженные фазы при T, K (Ц – циркон, М – моноклинная ZrO ₂ , Т – тетрагональная, К – кубическая).						
	470	570	670	770	870	970	1270
10	-	-	-	ТК	ТК	ТК	Т
20	-	-	ТК	ТК	ТК	ТК	Т
40	-	Т	Т	ТК	ЦК	ЦК	ЦК
60	-	Т	Т	ТЦ	ЦК	ЦК	ЦК
65	-	Т	Т	ТЦ	ЦК	ЦК	ЦКТ
67	-	Т	Т	ЦК	ЦК	ЦК	ЦКТ
70	-	Т	Т	ЦКТ	ЦКТ	ЦК	ЦКТ
85	-	Т	Т	ЦКТ	ЦКТ	ЦКТ	ЦКТ
100	-	Т	Т	Т	Т	ТМ	М

Полученные результаты свидетельствуют о том, что SiO₂ способствует стабилизации высокотемпературных

метастабильных модификаций диоксида циркония. Так, пленки ZrO_2 , полученные из ПОР на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в тех же условиях, при термообработке первоначально также образуют тетрагональную кристаллическую решетку, однако в интервале температур 900–1000 К начинается формирование термодинамически стабильной в данных условиях моноклинной модификации. Для пленок же ZrO_2-SiO_2 существенной особенностью является увеличение температурного интервала существования метастабильных модификаций ZrO_2 , возможно, за счет образования в системе циркона, имеющего, как известно, тетрагональную решетку.

Одной из важнейших особенностей тонких пленок является зависимость их фундаментальных свойств не только от состава, но и от физико-химических характеристик материала подложки. Пленки, полученные на подложках из стекла, обладают наименьшим показателем преломления, что объясняется тем, что пленка на этих подложках имеет аморфную структуру. Самая высокая адгезия этих пленок связана с химическим взаимодействием между материалом пленки и подложки. Об этом свидетельствуют результаты исследования пленок к действию различных химических веществ. Пленки ZrO_2-SiO_2 не удаляются с подложки с помощью различных органических и минеральных кислот, их смесей, плавиковой кислотой. При продолжительном (в течение нескольких недель) контакте пленок с кислотами, щелочами и растворами различных солей реакции не происходит, о чем свидетельствует неизменность характеристик пленок (показатель преломления, толщина, фазовый состав, удельное сопротивление).

Другой особенностью тонкопленочного состояния вещества является зависимость физико-химических характеристик пленок от толщины, которая в данном случае имеет тот же смысл, что и фактор дисперсности и играет роль термодинамического параметра. Пленки различной толщины, как правило, имеют различную структуру. Так, например пленки ZrO_2-SiO_2 на стеклянной подложке толщиной 50–

100 нм имеют аморфную структуру. На рентгенограммах таких пленок не фиксируются рефлексы отражения для какой-либо модификации ZrO_2 . Последовательное наслаивание пленок приводит к появлению основных рефлексов отражения, характерных для кубической модификации ZrO_2 . Данные результаты согласуются с современными представлениями о ориентирующем влиянии поверхности, на которой протекает формирование новой фазы [3].

Литература

1. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. С. 79.
2. Борило Л.П., Грязнов Р.В. Процессы формирования тонких пленок ZrO_2-SiO_2 из растворов при высоких температурах // Вопросы химии и химического материаловедения: Сб. статей /Под ред. Б.М. Марьянова. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 8–12.
3. Дистлер Г.И. // Рост кристаллов. Т. IX. Ереван: Изд-во Ереван. гос. ун-та, 1975. С. 47–62.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ

Р.В. Грязнов, Л.Н. Борило.

Томский государственный университет

В настоящее время большое значение придается исследованию физико-химических свойств тонких пленок, так как развитие новых областей современной техники выдвинуло на видное место применение всевозможных материалов в тонкопленочном состоянии. Для успешного использования тонкопленочных материалов необходимо установить связь между их физико-химическими и целевыми свойствами, составом и условиями получения.

Целью данной работы является получение пленок системы SiO_2-ZrO_2 во всем диапазоне концентраций, исследование

физико-химических процессов, лежащих в основе их формирования, а также изучение их свойств.

Пленкообразующие растворы (ПОР) для получения пленок готовили на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), этилового спирта и оксохлорида циркония. Вязкость измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2, ВПЖ-4. Процесс разложения осадков, полученных из ПОР, исследовали на дериватографе Q-1500. Формирование пленок изучали методом взвешивания с использованием пьезокварцевых микровесов. Пленки получали методами центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 1000–5000 об·мин⁻¹ при 290–300 К. Термообработку проводили в два этапа: предварительная сушка при 333 К, затем отжиг в муфельной печи при 870 К. Оптические характеристики определяли по стандартной методике с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М.

В работе были исследованы свойства ПОР на основе тетраэтоксисилана и оксохлорида циркония во всем интервале составов. Показано влияние условий синтеза (скорость вращения центрифуги, состав ПОР) на оптические свойства тонких пленок. Спиртовой раствор оксохлорида циркония обладает пленкообразующей способностью вследствие образования в результате сольватации оксохлорида циркония гидроксокомплекса состава $[Zr_4(OH)_8(C_2H_5OH)_x(H_2O)_{16-x}]Cl_8$.

Далее это соединение подвергается гидролизу с участием воды, входившей в состав исходного кристаллогидрата, при этом образуются устойчивые мицеллы полимерной гидроокиси циркония. Таким образом, во время хранения и эксплуатации ПОР происходят процессы, приводящие к изменению состава мицеллы: уменьшается количество молекул координационно связанной воды, появляются дополнительные ОН-группы, связанные с цирконием, вследствие чего снижается заряд гидроксокатиона. По истечении определенного времени, зависящего в основном от состава раствора и содержания в нем воды, заряд гидроксокатиона снижается настолько, что не препятствует слипанию частиц. В результате система теряет устойчивость,

происходит резкое увеличение вязкости раствора. Пленки, получаемые из таких растворов, имеют низкий показатель преломления и неоднородны.

Для установления закономерностей процесса получения пленок применяли методы ИК-спектроскопии и ДТА. Установлено количество стадий процесса, определены энергии активации каждой стадии по методу Горовица – Метцгера. Наблюдается закономерное снижение энергии активации и температуры протекания стадий в пленке по сравнению с макродисперсным порошком.

Как показали исследования, показатель преломления получаемых пленок зависит от соотношения компонентов ПОР, толщины пленки и структуры подложки. С уменьшением толщины пленки до 80–100 нм показатель преломления растет, что связано со стабилизацией высокотемпературных модификаций оксида циркония вследствие малой толщины пленки, что подтверждается данными фазового анализа и согласуется с правилом Оствальда.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Е.Н. Гудымович

Томский государственный университет

Нанотехнология и планарная технология в производстве изделий микроэлектроники являются процессами многостадийными. Травление является критической стадией фотолитографического процесса. На этой стадии жестко испытываются многие параметры изображения рисунка схемы, заложенные на всех предыдущих стадиях. Постоянное отслеживание (мониторинг) толщины удаляемой пленки, изотропность травления, неизбежность загрязнения растворов травителей и многие другие недостатки жидкостного

химического травления predeterminedили поиск других, более эффективных методов травления. В настоящее время широко используются методы газофазного, плазменного и фотоактивированного травления. Разработка и использование методов фототравления позволяют существенно снизить количество стадий литографического процесса.

При разработке фототравящих композиций возникает множество проблем, решение которых обязательно для внедрения их в технологический процесс.

1. Подбор компонентов фототравящей композиции. Для фотоактивированного травления пленок металлов (Al, Cr, Cu, Ni и др.) обычно используются F- содержащие полимерные слои, фотолиз которых приводит к нарастанию концентрации активных F-радикалов, взаимодействующих далее с материалом подложки. Фототравление SiO₂ возможно лишь в F-содержащих средах, совмещенных с полимерной матрицей. Однако травление диоксида кремния вследствие высокой сольватационной способности F⁻-ионов в органических матрицах невозможно ни с одним из фторирующих агентов. Теоретическая разработка моделей фотоактивированного травления SiO₂ во F – содержащих композициях основывалась на идее высвобождения F-ионов из сольватной оболочки и последующего перехода их в активную радикальную форму при экспонировании за счет следующих приемов: а) использование апротонных полярных растворителей; в) связывание противоионов сольватной оболочки F⁻-ионов с помощью реакций комплексообразования и кислотно – основного взаимодействия; с) возможно использование четвертичных аммониевых солей [R₄N]⁺F⁻.

2. Взаимная растворимость и химическая совместимость всех компонентов фототравителя. Фототравящие композиции, как минимум, должны состоять из 3 компонентов – полимерной основы, необходимой для формирования рисунка схемы, светочувствительного вещества и растворителя. Как правило, в состав травителя вводят еще другие добавки – пластификаторы, наполнители, инициаторы,

сенсibilизаторы, ПАВ и др. Все компоненты должны быть взаиморастворимы друг в друге, представлять собой гомогенную систему, не разделяющуюся на фазы в течение всего технологического процесса.

3. Спектральная светочувствительность фототравителя. Обязательно разделение области спектрального поглощения фотолизуемого компонента от области поглощения всех других компонентов, прежде всего полимерной основы. Композиция должна быть прозрачна в той области излучения, в которой происходит фотолиз светочувствительного компонента. Учет всех конкурирующих процессов в фотогенерации активных веществ – обязательный этап исследования.

4. Высокая селективность травления. Селективность определяется отношением скорости травления травимого слоя к скорости травления нижележащего подслоя либо любого элемента, находящегося в контакте. Так, например, травление оксида кремния SiO_2 буферным раствором ($\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$) – процесс селективный по отношению к Si- и Al- подложкам. Реакционно-активные частицы фототравящей композиции могут вступать во взаимодействие с контактируемыми элементами, по отношению к которым исходные травители при жидкостном химическом травлении были бы инертны. Так, при жидкофазном травлении легко подобрать селективные травители для SiO_2 , Si_3N_4 , Si, Me. Однако в плазме CF_4 , которая широко используется в микроэлектронике, указанные слои одинаково хорошо подвергаются травлению с образованием легколетучих продуктов, сводя селективность к нулю.

5. Анизотропность травителя. Под анизотропией понимают преимущественное удаление материала травимого слоя в направлении, перпендикулярном его поверхности. Для изготовления строго заданного рельефа в пленке нужно анизотропное травление. Анизотропный профиль наблюдается при плазменном, ионо-стимулированном травлении. Изотропия может быть связана с неизбежным

остаточным растворителем в пленке и движением по нему фронта травителя в горизонтальном направлении.

Следует отметить также, что существует огромное количество других требований к составам фототравящей композиции. Удовлетворяя только самые жесткие требования к составам фототравителей, можно получить фототравящие композиции, работающие в очень узком диапазоне параметров составляющих компонентов и внешних факторов. Такие композиции неизбежно будут работать в режимах «лезвия бритвы», где любой отход от оптимального состава приведет к искажению рельефа. Так, широко используемый метод реактивно-ионного травления дает хорошую анизотропию, но существенно ухудшает селективность и вызывает радиационные повреждения. Поэтому составы травителей с таким многопрофильным назначением и чрезвычайно жесткими требованиями бывают обычно многокомпонентными, часто малосовместимыми и малоэффективными. Этим можно объяснить столь немногочисленные сведения о таких разработках в литературных и патентных источниках.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ [Al(DMCO)₆][Al(NCS)₆]

Е.Г. Гумбрис, Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет

Синтез и исследования полиядерных смешаннолигандных комплексов металлов создают возможность для разработки на их основе новых материалов, а также ионных и молекулярных предшественников с определенным комплексом физико-химических свойств. Одной из перспективных методик синтеза комплексов является использование реакций замещения центрального атома комплексообразователя. Это может позволить получить соединения, которые сложно или

невозможно получить по реакциям присоединения или обмена.

В качестве объектов исследования были выбраны гексатиоцианатоввисмутат (III) натрия, хлорид алюминия, а в качестве нейтрального органического лиганда диметилсульфоксид (ДМСО).

Синтез комплекса $[Al(ДМСО)_6][Al(NCS)_6]$ осуществляли по следующей методике. На первом этапе синтеза был получен $Al_2N_6C_6S_6$ взаимодействием $Na_3[Bi(SCN)_6]$ и $AlCl_3$, на втором этапе синтеза был получен $[Al(ДМСО)_6][Al(NCS)_6]$ путем растворения $Al_2N_6C_6S_6$ в избытке ДМСО. Полученный раствор оставляли до образования кристаллов. $[Al(ДМСО)_6][Al(NCS)_6]$ представляет собой мелкокристаллический порошок красного цвета, устойчивый на воздухе, растворимый в органических растворителях, под действием воды и кислот-окислителей разлагается.

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью спектрометра Bruker в интервале частот $4000-400\text{ см}^{-1}$. На полученных ИК-спектрах $[Al(ДМСО)_6][Al(NCS)_6]$ обнаружены следующие характеристические полосы поглощения: для роданидной группы: $\nu(CN)=2097\text{ см}^{-1}$; $\nu(CS)=846\text{ см}^{-1}$; $\delta(NCS)=477\text{ см}^{-1}$; координированного ДМСО: $\nu(SO)=954\text{ см}^{-1}$; $\nu(CS)=707\text{ см}^{-1}$, эти данные указывают на координацию ДМСО с металлом-комплексобразователем через атом кислорода, комплекс является изотиоцианатным [1, 2].

Элементный анализ полученного соединения проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL, оснащенный EDS-спектрометром JED 2300. Результаты анализа показали, что брутто-формула полученного соединения $C_{18}H_{36}Al_2N_6O_6S_{12}$.

Проведенный поиск по Кембриджской базе структурных данных [3] показал отсутствие кристаллографических данных по этому соединению.

Строение синтезированного соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Измерения проведены по стандартной методике на

автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 90,0(2) К (для устранения разупорядоченности молекул ДМСО) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Структура $[\text{Al}(\text{DMSO})_6][\text{Al}(\text{NCS})_6]$. Сиягония кубическая, $a=15,8201(4) \text{ \AA}$, $V=3959,39(17) \text{ \AA}^3$, пр. гр. *Pa3*. Значение $R=0,0475$.

Расстояния в катионе:

Al–O 1,865(7), O–S=1,548(7), S–C=1,801(5), 1,801(6) \AA .

Расстояния в анионе:

Al–N 1,964(4), C–N 1,166(5), C–S 1,630(5) \AA .

Литература

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. 483 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш.шк., 1985. 455 с.
3. Cambridge Structural Database. Release 2007 (V5.28), Cambridge.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*И.М. Давлетбаева, И.А. Мельникова, В.Ф. Шкодич,
А.М. Гумеров*

Казанский государственный технологический
университет

Перспективным в настоящее время является создание наноразмерных химических соединений или систем, которые используются для последующей модификации полимеров. Общей чертой синтезированных и исследованных в данной работе соединений являются их объемность и существование в их составе контактно разделенных ионных пар. Другая

черта заключается в том, что эти соединения являются наноразмерными объектами.

В таком качестве синтезировались координационные соединения переходных металлов, которые имеют упорядоченное колончатое строение, а также дендримерные комплексы.

Было показано, что эти соединения оказывают значительное воздействие на процессы формирования как химической, так и флуктуационной пространственной полимерной сетки структурированных ими полиуретанов. Изменение физико-механических свойств полиуретанов в зависимости от концентрации наноразмерных объектов носит полиэкстремальный характер. Первая область экстремального увеличения свойств наблюдается уже при очень низком содержании нанобъекта (от 0,005 до 0,05%). При этом свойства в областях минимума могут понижаться до значений, заметно меньших, чем у не подвергшихся структурированию полиуретанов.

Известно, что при использовании нанобъектов изменения свойств носят не монотонный, а скачкообразный характер. Известно также, что именно при использовании нанобъектов можно ожидать проявления необычных и даже необъяснимых закономерностей в ходе химических реакций.

Высказано предположение, что ключевым элементом, определяющим экстремальное изменение свойств полиуретанов при очень низких концентрациях модификаторов, является то, что объемные наноразмерные образования содержат в своем составе контактно разделенные ионные пары. Размеры этих соединений больше, чем размеры индивидуальных молекул, а сами эти соединения содержат в своем составе нескомпенсированные заряды – как положительные, так и отрицательные. Макромолекулы притягиваются за счет диполь-дипольных взаимодействий к соответствующему заряду. Возникающие взаимодействия в результате кооперативного эффекта приводят к ориентации и самоорганизации макромолекул относительно друг друга. Результатом этого является усиление когезионных

взаимодействий и совершенствование процессов сегрегации доменов жестких блоков и микрофазовое разделение в случае блочных полимеров.

Наличие чередующихся областей изменения свойств обусловлено, по-видимому, иерархией супрамолекулярных структур, возникающих здесь за счет конкуренции различных типов взаимодействий.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Е.Б. Дайбова, Т.С. Минакова, И.А. Екимова
Томский государственный университет

Повышенный интерес к изучению строения и свойств поверхности оксидов кальция и магния объясняется как использованием их в качестве кислотно-основных катализаторов, так и тем, что они являются удобными модельными матрицами для моделирования различных наноструктур.

Целью данной работы было изучение кислотно-основных свойств поверхности оксидов кальция и магния и установление взаимосвязи между поверхностными и объемными свойствами указанных соединений. Объектами исследований являлись: два образца оксида магния, полученные из гидроксида магния при температурах 573 К и 773 К; также оксид кальция промышленного способа получения из карбоната кальция. Удельная поверхность образцов, определенная с помощью низкотемпературной десорбции аргона на газохроматографической установке, составляла от 5 (для CaO) до 123 и 158 (для MgO) м²/г.

При изучении кислотно-основных свойств поверхности исследуемых образцов были использованы: метод изменения pH суспензии во времени, индикаторный метод анализа. Все методики подробно описаны в [1].

Состояние поверхности исследуемых адсорбентов характеризовали по кислотно-основному параметру $pH_{\text{инс}}$ – водородному показателю изоионной точки и по величине pH_{10^0} из результатов кинетических исследований суспензий оксидов кальция и магния в воде. Как оказалось, величины $pH_{\text{инс}}$ для всех исследованных образцов лежат в пределах 10,8–10,9 (MgO) и 12,1 (CaO) ед. pH, т.е. поверхность имеет сильно-основной характер. Значения pH_{10^0} указывают на то, что на поверхности оксидов преобладают как основные центры Бренстеда, так и основные центры Льюиса.

Результаты адсорбции индикаторов Гаммета находятся в соответствии с данными, полученными из кинетических кривых суспензий.

Индикаторный метод позволяет определить локальную кислотность и дает более полное представление о ситуации на поверхности.

Для оксида кальция можно выделить четыре полосы, описывающие активные центры на поверхности как в кислой ($pK_a = -0,29 \div 1,3; 2,5 \div 4,1$), так и в основной ($pK_a = 10,5 \div 12,8$), а также нейтральной области ($pK_a = 6,45 \div 7,1$). В спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) в большей степени проявляются льюисовские и бренстедовские сильно-основные центры, чем кислотные центры.

Для оксидов магния характерны интенсивные полосы, отвечающие сильным группам центров с $pK_a = -0,29; 2,5; 12,8$; низкая концентрация активных центров в нейтральной области и наличие размытого максимума в области $pK_a = 10,5$. Интенсивность полос в бренстедовской основной области превосходит интенсивность полос в кислой области.

Анализ спектров РЦА и данных pH-метрии позволил выявить типы центров на поверхности данных веществ. Подъем левой ветви кривых адсорбции в области $pK_a < 0$ может быть связан с присутствием на поверхности основных центров Льюиса, в качестве которых в данных образцах может выступать $(MeO)^-$, O^- . Бренстедовские центры могут быть представлены $Me-(OH)^{\delta 0}$ и $Me-(OH)^{\delta -}$, отвечающие нейтральным и основным центрам. Центры типа $Me-(OH)^{\delta +}$

склонны к отщеплению протона и относятся к кислотным центрам Бренстеда. Полосы с $pK_a > 14$ соответствуют кислотным центрам Льюиса Me^{2+} .

Литература

1. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебн. пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.

АНОДНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СТАЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ

И.С. Денисов, Н.С. Николенко, С.Н. Салтыков

Липецкий государственный технический университет

Железоуглеродистые сплавы, являясь важнейшим конструкционным материалом, имеют сложное гетерофазное строение, что существенно усложняет изучение механизма их анодного растворения в агрессивных средах. Очевидно, что важным фактором, влияющим на электрохимическое поведение материала, является его микро- и наноструктура [1,2], а сопоставление электрохимических характеристик с металлографическими является актуальным как в теоретическом, так и в прикладном аспектах [3].

В качестве рабочей среды была выбрана перхлоратная (рН 1,5÷5,5). Объектами исследования служили образцы технически чистого железа и сталей перлитного класса: Ст3, Ст35, Ст40, У8, поверхность которых полировали до зеркального блеска. Выбор сталей позволил охватить максимально возможный спектр микроструктур: от доэвтектоидной феррито-перлитной до заэвтектоидной феррито-цементитной. Образцы поляризовали в потенциодинамическом режиме (0,2÷5 мВ/с) от потенциала – 0,8 В (по хлорид-серебряному электроду) либо от стационарного значения потенциала. После каждого измерения изучали состояние рабочей поверхности электрода.

Фотографии поверхности железа-армко и стали Ст35 (рис. 1), полученные после отключения поляризации при $-0,35$ В, свидетельствуют о более высокой скорости анодного растворения доэвтектоидной стали по сравнению с железом, что, возможно, обусловлено влиянием перлитной составляющей. Начало растворения межзеренных границ феррит-феррит в железе, обнаруженное при скорости развёртки $0,5$ мВ/с, совпадает с выявлением границ этого типа для стали Ст35 при скорости 5 мВ/с, (Рис. 1 а, в).

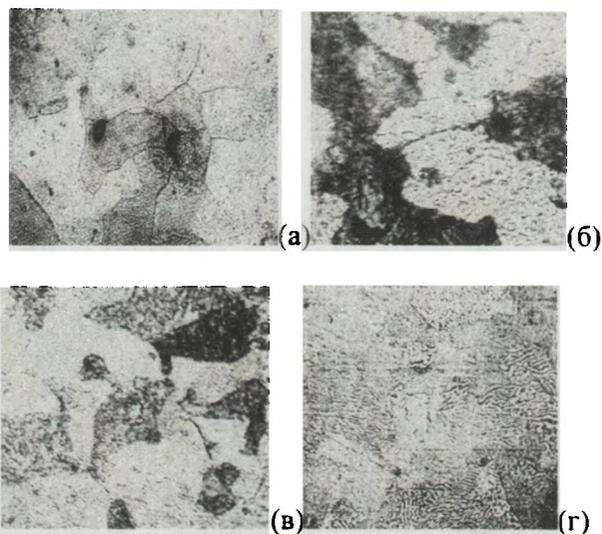


Рис. 1. Поверхность железа-армко (а) и Ст35 (б, в, г) после потенциодинамической поляризации от $-0,800$ до $-0,350$ В со скоростью развёртки потенциала: $0,5$ и $0,2, 5, 20$ соответственно. (x650)

На поляризационной кривой эвтектоидной стали У8 характерно появление площадки предельного тока в интервале потенциалов: $E = -0,375 \div -0,295$ В, (Рис. 2., кривая 2), которая не обнаруживается ни на железе, ни на других сталях.

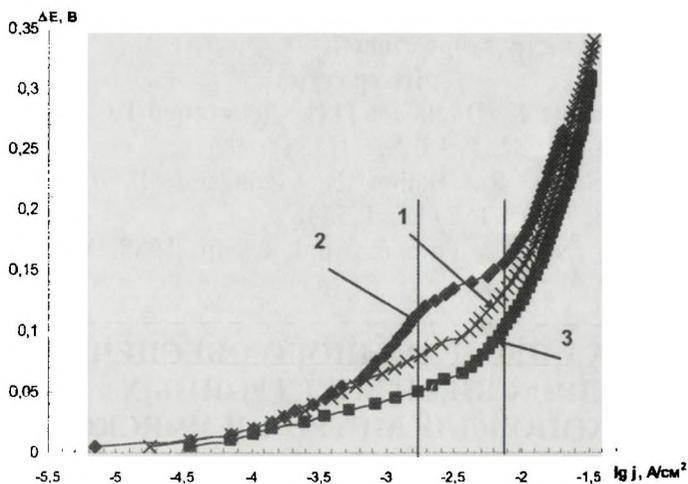


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы стали У8 без термической обработки (1) и после отжига в течение 1 (2) и 7 (3) ч.

Установлено, что после изотермического отжига стали У8 в течение 1 и 7 ч, после которого пластинчатый перлит переходит в глобулярный (рис. 3.) площадка исчезает (рис. 2, кривая 2 и 3).

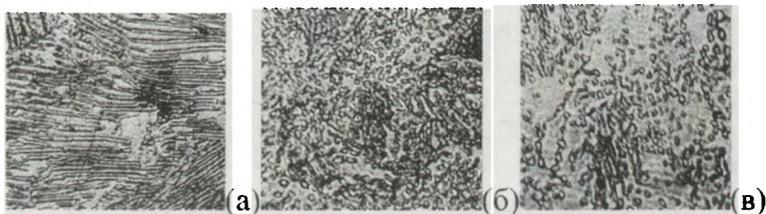


Рис. 3. Микроструктура эвтектоидной стали У8 без (а) и после изотермического отжига в течение 1 (б) и 7 (в) ч. Травление в 3%ННО₃ (x650).

Таким образом, установлено влияние геометрической формы перлита на механизм процесса электрохимического растворения, а полученные данные подтверждают

селективность процесса анодного растворения фаз феррита и цементита в микроструктуре сталей.

Литература

1. Коростелева Т.К., Подобаев Н.И., Девяткина Т.С. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18, №4. С. 551.
2. Cabrera-Sierra R., Batina N., Gonzalez I. // J. Of Electrochem. Soc. 2005. 152 (12). P.534.
3. Vannerberg N.-G. // Pure & Appl. Chem. 1988. Vol. 60, №12. P. 1835.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В.Ю. Дисюк, Б.С. Мерзликин

Томский государственный университет
ООО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»

В настоящее время большое значение имеет программное обеспечение, позволяющее автоматически проводить необходимые расчёты и измерения с высокой точностью и эффективностью. На этом фоне проблема создания программного обеспечения, соответствующего всем требованиям опτικο-телевизионных систем, обеспечивающих оперативный анализ морфологических и оптических характеристик микро- и наноструктурированных материалов, весьма актуальна.

Актуальность разработки ПО для метрологического обеспечения измерения наноматериалов обосновывается следующими причинами:

1) резко возросшими научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами в области нанотехнологий;

2) значительным увеличением государственного финансирования (в России) направления «Развитие нанотехнологий» в рамках федеральных целевых программ;

3) увеличивающимся производством нанотехнологий в России и в мире;

4) отсутствием ПО в России; отсутствием соответствующего ГОСТа в России и инфраструктуры, обеспечивающей метрологию нанотехнологий.

Одним из факторов обеспечения эффективности применения приборов нанометрового диапазона является их контролируемость, а именно способность сохранять заданную конфигурацию и размерность. Одним из путей являются непрерывный контроль (мониторинг) и единство методов измерения на всех стадиях технологического процесса.

Разрабатываемое программное обеспечение позволит:

- исследовать нанопорошки;
- исследовать органические и неорганические наноматериалы;
- измерять геометрические характеристики структурных элементов и параметров структуры;
- измерять оптические и механические характеристики, теплопроводность;
- проводить локальные измерения модуля Юнга, фемтоновые измерения, нанометрографию с разрешением 1–100,0 Å.

Программное обеспечение реализуется с применением статистических (корреляционного, фрактального, вейвлет- и Фурье-анализа) и структурных алгоритмов обработки изображений различных размерностей и цветностей.

К основным метрологическим характеристикам относятся характеристики, предназначенные для определения результатов измерений, оценки погрешностей, определения чувствительности, оценки динамических характеристик.

Характеристики чувствительности к влияющим величинам выбираются из числа следующих:

1. Функция влияния – зависимость изменения метрологической характеристики от изменения влияющей величины.

2. Полная динамическая характеристика ИСННД линейного типа, которая выбирается из известных характеристик (переходная, импульсная переходная, амплитудно-фазовая, амплитудно-частотная, совокупность амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик).

Максимальная частота измерений – максимальное число измерений в единицу времени. Быстродействие может также характеризоваться временем изменения. Время измерения (длительность цикла оценки параметров) – время, прошедшее с момента регистрации нового результата измерения на отчётном устройстве с нормированной погрешностью.

Важной метрологической характеристикой является объём хранимых эталонной и текущей информации. Объём хранимой эталонной информации – количество запоминаемой информации, необходимой для выполнения с заданной точностью и быстродействием требуемой работы ПО. Косвенной характеристикой является число запоминаемых кадров эталонных изображений.

Литература

1. Экономика, разработка и использование программного обеспечения ЭВМ: Учебник / В.А. Благодатских, М.А. Енгибарян, Е.В. Ковалевская и др. — М.: Финансы и статистика, 1995. 288 с.

2. Компьютерные технологии обработки информации: Учебн. пособие для вузов / Под ред. С.В. Назарова. М.: Финансы и статистика, 1995. 248 с.

3. Липаев В.В. Управление разработкой программных средств: методы, стандарты, технология. М.: Финансы и статистика, 1993. 159 с.

4. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений / В.И. Верещагин и др. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.

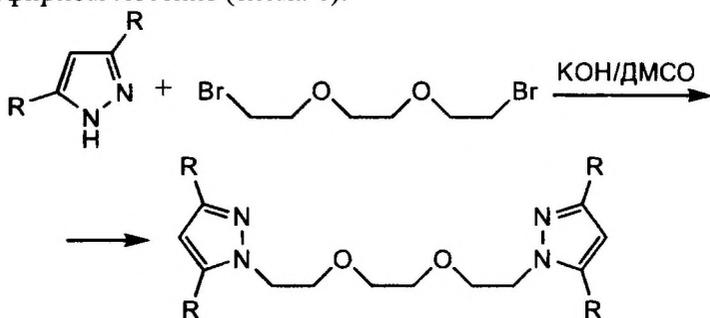
5. Саночкин Е.П. Статистические алгоритмы обработки изображений для неразрушающего контроля материалов // XII Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ'2006». Тезисы докладов. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С. 243–245.

СИНТЕЗ ДИКАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Г.А. Домина, А.С. Потапов, А.И. Хлебников
Алтайский государственный технический университет

Бис(пиразол-1-ил)алканы являются бидентатными лигандами, способными образовывать комплексные соединения с ионами большинства переходных металлов [1]. Координационные свойства лигандов этого типа могут варьироваться в широких пределах путем введения различных функциональных групп в пиразольные циклы. Включение дополнительных донорных атомов в мостик между пиразольными циклами позволяет еще более тонко «настраивать» их способность к комплексообразованию. Ранее нами были разработаны удобные способы получения хелатообразующих лигандов, содержащих атомы азота или кислорода в алкильном мостике между гетероциклами – производных диэтиламина и диэтилового эфира [2]. При взаимодействии пиразолов с 1,8-дибром-3,6-диоксаоктаном в суперосновной среде ДМСО-КОН нами были впервые

получены лиганды, содержащие два атома кислорода в диэфирном мостике (схема 1).



R = H, CH₃

Схема 1

Наличие в этих лигандах двух мягких донорных центров – атомов азота и двух жестких – эфирных атомов кислорода, а также их конформационная подвижность позволяют ожидать образование комплексов с весьма разнообразными структурой и составом – моно- и биядерных хелатных комплексов, а также координационных полимеров с различной топологией (рис.). Подобные координационные соединения представляют большой интерес для создания функциональных материалов – иммобилизованных катализаторов, нанопористых материалов, ионообменников [3].

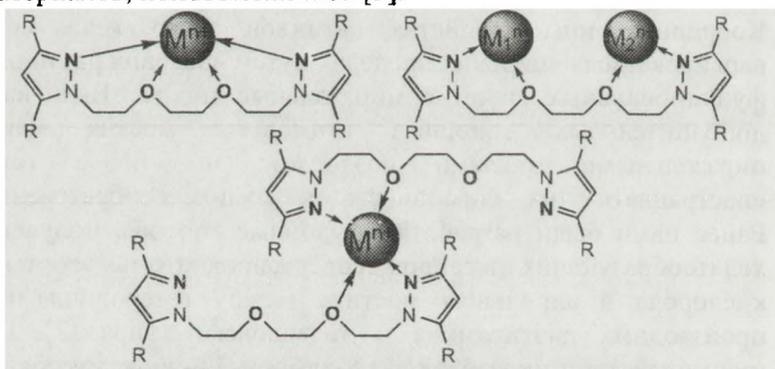


Рис. Топология координационного полимера

С целью включения синтезированных лигандов в состав полимерной цепи с образованием хелатообразующих макролигандов нами были получены их функциональные производные – дикарбоновые кислоты. Выбор карбоксильной группы обусловлен ее высокой реакционной способностью в реакциях поликонденсации с образованием, например, полиэфиров и полиамидов. Карбоксилирование пиразольного цикла осуществляли действием оксалилхлорида с последующим гидролизом образующегося хлорангидрида дикарбоновой кислоты [4] (схема 2).

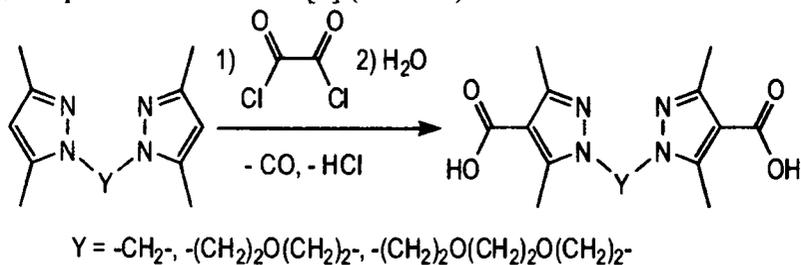


Схема 2

Структура полученных продуктов была подтверждена методом ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии и элементным анализом.

Литература

1. Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 663–691.
2. Potapov A. S., Domina G. A., Khlebnikov A. I., Ogorodnikov V. D. // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. P. 5112–5116.
3. Robin A., Fromm K. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 2127–2157.
4. Chiriac C. I. // *Synthesis.* 1986. P. 753–755.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ ДЛЯ КЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

А.А. Епифанова, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева¹, Ф.Г. Унгер
Томский государственный университет,
¹Институт химии нефти СО РАН

Интерес к сложным геохимическим системам появился не так давно. В настоящее время в литературе описано несколько таких систем, например, система «газ – нефть – вода – коллектор», которая может быть рассмотрена с позиций квантовой химии гетерогенных систем и вопросов происхождения нефти [1–3]. Дискуссионность моделей происхождения нефти периодически приводит к их анализу. Методами ЭСР, ЯМР установлено, что асфальтены представляют собой почти 100% молекул, содержащих неспаренные электроны [4]. Осадки разнообразных водных систем показали, что они представляют собой концентраты парамагнитных молекул. Аналогично и породы коллектора (керновый материал) содержит большое количество молекул с неспаренными электронами. Из всего сказанного выше следует, что дальнейшее изучение нефтеносных площадей нужно проводить по сопоставлению результатов анализа нефтей, вмещающих пород скважины и результатов анализа осадков, выделенных из водной части этой системы [1–3]. В данной работе большее внимание уделяется исследованию последней части системы «газ – нефть – вода – коллектор» – породе коллектора.

Все керны бурения имеют сигнал электронного спинового резонанса, часто очень интенсивный. В качестве объектов исследования были выбраны керновые материалы 45 месторождений Томской области. Для анализа кернов использовали метод электронного спинового резонанса (ЭСР). Порошок кернового материала помещался в ампулу из

кварцевого стекла, ампула – в резонатор ЭСР – спектрометра (SE/X). Прибор настраивался (СВЧ-модуляция подбиралась таким образом, чтобы для образца не происходило насыщение), записывался спектр. Условия съемки спектра: а) ширина поля 700 мТл; б) время развертки 16 мин; в) ν 9 ГГц; г) чувствительность подбиралась в зависимости от образца. Методический подход, использованный в работе для расчета концентрации спиновых центров ($C_{\text{СЦ}}$), заключается в том, что производится анализ формы первой производной линии поглощения ЭСР с последующим интегрированием в компьютерной программе и расчетом площади под кривой ЭСР-поглощения путем подбора стандартных гауссовых и лоренцевых линий. Затем производится пересчет на концентрацию спиновых центров в образце. В качестве эталона используется стандартный спектр ванадилацетилацетоната.

Для образцов наблюдаемые концентрации $C_{\text{СЦ}}$ порядка $10^{20} \div 10^{22}$ спин/г. Изменение концентрации спиновых центров от глубины залегания породы имеет пиковую зависимость и для нескольких месторождений приведено на рис.

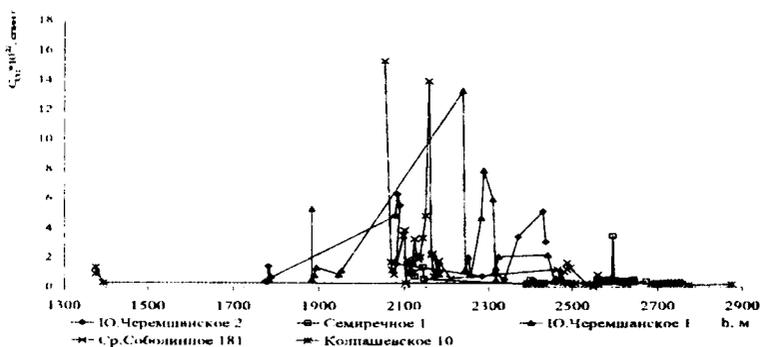


Рис. Изменение $C_{\text{СЦ}}$ от глубины залегания ядра

Для малых глубин данных очень мало, и судить об изменении концентрации спиновых центров в этом интервале

сложно. Можно заметить, что значения $S_{\text{сц}}$ в этом интервале глубин не велики и не превышают значения $6 \cdot 10^{21}$ спин/г, область максимального значения $S_{\text{сц}}$ – это интервал с 2000 до 2300 м, в области более 2300 м значение $S_{\text{сц}}$ минимально.

Увеличение $S_{\text{сц}}$, «всплески» концентрации происходят для некоторых образцов аргиллита и песчаника, которые, вероятно, являются более рыхлыми по сравнению с остальными образцами. Таким образом, можно констатировать, что для большинства пород с увеличением глубины залегания ядра происходит уменьшение $S_{\text{сц}}$, что связано с уплотнением породы, приводящим к установлению дополнительных химических связей через перекрывание и заселение электронными парами ставших замкнутыми спин-орбиталей.

Литература

1. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. и др. Некоторые экспериментальные и теоретические особенности строения системы «газ – нефть – вода – коллектор». Вопросы происхождения нефти. // Химия нефти и газа: Матер. VI Междунар. конф. Т. 1. Томск: Изд-во Ин. оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 49–52.

2. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. и др. Некоторые экспериментальные и теоретические особенности строения системы «газ – нефть – вода – коллектор». Аспекты физики взаимодействий в системе. // Химия нефти и газа: Матер. VI Междунар. конф. Т. 1. Томск: Изд-во Ин. оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 90–92.

3. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. и др. Некоторые экспериментальные и теоретические особенности строения системы «газ – нефть – вода – коллектор». Вопросы взаимодействия и растворения компонентов в системе в рамках квантовой химии // Химия нефти и газа: Матер. VI Междунар. конф. Т. 1. Томск: Изд-во Ин. оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 92–95.

4. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. и др. Возможности методов ЭПР и ЯМР ^1H для решения геолого-геохимических задач // Геохимия. 2004. №6. С. 670–678.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ g- ФАКТОРА И КОНЦЕНТРАЦИИ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ КЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

А.А. Епифанова, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева¹, Ф.Г. Унгер
Томский государственный университет,
¹Институт химии нефти СО РАН

В настоящее время в связи с активным использованием нефтей и природного газа в промышленности актуальной проблемой стал поиск критериев прогнозирования нефтегазаносности района, а также возможность ответа на вопросы связи состава керна с преобразованностью органического вещества пород, влияния металлов, содержащихся в породах, на процессы формирования нефти. Для геологии и геохимии важную роль играет изучение свойств пород, окружающих продуктивные горизонты.

Объектами исследования стали керновые материалы месторождений Томской области. В качестве метода исследования был выбран метод электронного спинового резонанса (ЭСР) [1]. Исследованные образцы кернов показали различные спектры с широкими линиями.

Анализ формы линии ЭСР керна позволяет сделать некоторые выводы об электронных взаимодействиях. Каждое вещество имеет свой характерный спектр и соответствующий ему g-фактор. В большинстве образцов обнаружена узкая линия в районе g – фактора 2, относимая исследователями к углероду (иногда к сере) с открытой спин-орбиталью.

Для кернов нескольких месторождений были рассчитаны значения g-фактора узких линий. В качестве эталонного образца для определения величины напряженности поля и g-факторов используется спектр Mn^{2+} в MgO ($S=5/2$), на спектре которого четко видно 6 узких линий (g-факторы каждой

линии и соответствующее значение напряженности поля известны).

Спиновое значение g -фактора для свободного электрона ($S=1/2$, $L=0$, $I=1/2$) получается $g_{e0}=2$. Значение $g_e=2,00232$ содержит релятивистскую поправку. Для неспаренного электрона во многих свободных радикалах g -фактор также близок к этому значению и может отличаться от него только во втором или даже третьем знаке после запятой. Отклонение g -фактора Δg от чисто спинового значения, обусловлено спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Рассчитанные значения g -факторов для образцов кернов отклоняются от g_e в основном в положительную сторону, и только для одного образца из рассмотренных кернов – в отрицательную (образец № 12 Калинового месторождения, уголь, $g=1,9931$) (таблица).

Значения g – фактора для узкой линии

№	g -фактор	№	g -фактор
<i>Арчинское месторождение</i>		<i>Северо-Калиновое месторождение</i>	
1	2,0078	1	2,0336
3	2,0148	6	2,0119
5	2,0074	8	2,0200
10	2,0230	14	2,0324
<i>Нижнее-Табоганское месторождение</i>		15	2,0309
1	2,0557	16	2,0288
2	2,0133	17	2,0431
4	2,0507	18	2,0490
5	2,0395	<i>Калиновое месторождение</i>	
9	2,0309	5	2,0192
14	2,0289	12	1,9931
15	2,0042	13	2,0159

Также было определено изменение концентрации спиновых центров для органического вещества керна (C_{CC}^s), который на спектре проявляется как синглет спектра свободных

радикалов в районе $g=2$. Концентрация спиновых центров для синглета свободных радикалов во всем интервале глубин составляет величину порядка 10^{18} спин/г.

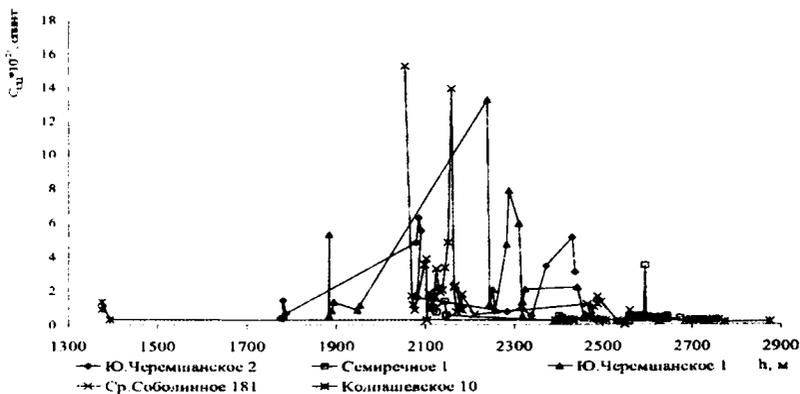


Рис. Изменение $C_{сц}$ от глубины залегания керна

Из рисунка, на котором приведено изменение $C_{сц}^s$, видно, что в глубинной области наблюдается возрастание $C_{сц}^s$ для некоторых образцов – угольных переслаивающихся пород. Для этих образцов значение может достигать 10^{20} спин/г.

Таким образом, эффект завышения концентрации органического вещества для некоторых образцов происходит за счет того, что спектр синглета свободных радикалов дает не только органическое вещество породы, но и углерод.

Литература

1. Епифанова А. А., Цыро Л.В., Андреева Л.Н. и др. Применение результатов исследований каменного материала различной глубины залегания методом электронного спинового резонанса // Проблемы нефтегазового комплекса Западной Сибири и пути повышения его эффективности: Сб. докл. Второй науч.-практ. конф. Уфа: ООО «Монография», 2006. С. 3–8.

ПОЛИМЕРЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНТРИМЕТАКРИЛАТА

С.С. Ермак, В.Ю. Хохлов, Г.В. Шаталов

Воронежский государственный университет

Полимеры с молекулярными отпечатками представляют собой новый класс материалов, способных к высокой аффинности по отношению к целевым молекулам. Метод импринтинга используется для приготовления искусственных рецепторов, которые могут селективно связывать целевые молекулы. Он основан на образовании устойчивого комплекса функциональный мономер (ФМ) – темплат (Т) и формировании полимерной матрицы в течение процесса полимеризации в присутствии избытка сшивающего агента (СШ).

Радикальной полимеризацией с применением азодиизобутиронитрилла синтезированы сорбенты, с использованием в качестве ФМ N-винилкапролактама (ВК) и СШ триметилолпропантриметакрилата (ТРИМ). Полученные полимерные блоки измельчали и просеивали через сито диаметром 250 мкм, затем Т удаляли на аппарате Сокслета. Контроль осуществляли спектрофотометрически. Сорбцию проводили в статическом режиме в спиртовом и в буферных растворах с различными значениями рН.

Исследовано комплексобразование между НК и ВК в метаноле и этаноле методами УФ- и ИК-спектроскопии. Выявлено мольное соотношение ФМ:Т = 8:1 в этанольном растворе, отвечающее наибольшему смещению максимума в спектре. С учетом этого осуществлен синтез ПМО с различными соотношениями между функциональными мономерами и темплатом, таким же образом были синтезированы полимеры сравнения, но без добавления Т.

Изучено влияние природы растворителя и рН водных растворов на сорбцию НК. Показано, что наивысшей сорбцией обладают образцы при соотношениях ФМ:Т:СШ=8:1:20 и соответственно 8:1:30 как в спирте, так и в буферных растворах.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И АТТЕСТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.С. Жданов., Ю.Ю. Липовцева, А.В. Осипов

Томский государственный университет
ООО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»

Проблема создания доступных (недорогих) отечественных медицинских оптико-телевизионных систем (МОТДС), обеспечивающих оперативный анализ биологических тканей (органических материалов), а именно состояния различных органов человека, на сегодняшний момент является актуальной. В связи с этим был проведен обзор существующих аналогов систем, решающих подобные задачи.

Были разработаны системы, предназначенные для диагностики заболеваний ЛОР-органов и женской репродуктивной системы. Эти системы должны отвечать следующим требованиям:

- 1) съем цветной видеоинформации с внутренних органов человека;
- 2) анализ в реальном времени изображений поверхности внутренних органов человека;
- 3) конструктивное совмещение с такими медицинскими инструментами, как отоскоп, зеркало для гортани, ларингоскоп, зеркало Куско, гинекологическое кресло;

- 4) запоминание информации (изображения патологий, история болезни) в электронном виде;
- 5) формирование допустимых (недорогих) МОТДС.

Был разработан специфический алгоритм работы системы.

Цветные телевизионные изображения поверхности объекта исследования записываются в память (базу данных) компьютера МОТДС. Эти изображения называются текущими изображениями (ТИ) и характеризуют патологию (изменения) исследуемой поверхности внутреннего органа человека. Таким образом, формируется база данных патологий поверхности внутренних органов человека. ТИ сравниваются с эталонным изображением (ЭИ), характеризующим исследуемую поверхность внутреннего органа человека без патологии, и оцениваются требуемые параметры диагностики [1,2].

В результате особенностей органов человека изображение, полученное с помощью видеокамеры, почти всегда содержит большое количество бликов. Области изображения, содержащие блики не несут полезной информации (т.к. блик – это, фактически, отказ оборудования регистрировать точный уровень сигнала), и их необходимо исключить из обработки. Для поиска бликов используется специальный алгоритм [1].

Задачи, выполняемые программным обеспечением:

1. Формирование изображения. Его занесение в базу данных.
2. Предварительная обработка.
3. Сегментация изображения.
4. Описание изображения.
5. Анализ изображения.

Сначала изображение, полученное с видеокамеры, оцифровывается и поступает в компьютер. Затем начинается этап его дальнейшей математической обработки.

Поверхность исследуемых органов человека покрыта слоем слизи, который отражает свет, поступающий от источника освещения, и вызывает появление бликов на изображении, получаемом с помощью малогабаритной

видеокамеры. Поскольку основную информацию о состоянии органа, которую анализирует программа, несет цвет, блики на изображении необходимо исключить из обработки [2,3].

Проанализировав частоту различных цветовых оттенков на изображениях здоровых органов и органов, имеющих различные отклонения, авторы пришли к выводу, что они значительно отличаются.

На основании проведенного анализа нескольких изображений внутренних органов здоровых пациентов, полученных с помощью МОТДС, была выделена область спектра, в которую укладываются спектры этих изображений здоровых органов. Программа вычисляет отношение точек конкретного изображения, цветовые оттенки которых попадают в эту область, к общему числу точек и использует полученную величину как меру соответствия спектра изображения спектру, характерному для изображения здорового органа. Полученная величина может быть использована для контроля и аттестации органических материалов, в частности, в целях медицинской диагностики [1,3].

Литература

1. Ксенов Н.И., Сырякин В.И., Ключин А.О. Алгоритмическое и программное обеспечение оптико-телевизионных систем для технической и медицинской диагностики // Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации: Распознавание – 2005: Сб. материалов 7 Междунар. конф. / Ред. кол.: В.С. Титов и др. Курск, 2005. С. 200–202.

2. Ксенов Н.И., Сырякин В.И., Буреев А.Ш. Медицинская оптико-телевизионная диагностическая система для исследования внутренних органов человека на основе анализа цветных телевизионных изображений // Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации:

Распознавание – 2005: Сб. материалов 7 Междунар. конф. / Ред. кол.: В.С. Титов и др. Курск, 2005. С. 108–110.

3. Сырякин В.И., Ксенов Н.И., Ключин А.О. Программа для структурного анализа цветных изображений поверхности органов человека: Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2005610055.

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

О.Н. Зарубина, Г.М. Мокроусов, Т.И. Изаак
Томский государственный университет

На характеристики полупроводниковых приборов оказывает большое влияние состав поверхности. Для получения наноразмерных поверхностных структур часто применяется мокрое химическое травление. Этот метод, в частности, используется для пассивации поверхности арсенида галлия мышьяком. В связи с этим большую актуальность представляют методы формирования и исследования состава поверхности материалов $A^{III}B^V$.

Для определения мышьяка на поверхности соединений $A^{III}B^V$ применяются различные варианты метода вольтамперометрии, в частности инверсионной (ИВА). К их достоинствам можно отнести экспрессность и высокую чувствительность (до 10^{11} ат/см³), к недостаткам относится требование высокой квалификации химика, выполняющего анализ [1]. Из числа физических методов исследования состава поверхности перспективна, благодаря экспрессности и простоте, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).

В работе методами ИВА и КР нами исследован состав поверхности *n*-GaAs ($2 \cdot 10^{18}$ см⁻³), легированного теллуром, с ориентацией (100). Состав поверхности формировался травлением в различных травителях: в концентрированном аммиаке и концентрированной соляной кислоте.

Анализ вольт-амперных зависимостей проводили на полярографах ОН-105 и ПУ-1 с использованием прижимной электрохимической ячейки (электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый). В качестве фонового электролита использовался 0,005 М раствор HCl. Дифференциальные анодные вольт-амперные зависимости снимались от стационарного электродного потенциала (рис. 1). После обработок в травителях, упомянутых выше, наличие элементарного мышьяка на поверхности определяли по пикам в диапазоне от 0,2 до 0,6 В. Для сравнения, на рис. 1,а (кривая 2) представлена вольт-амперная зависимость без пиков элементарного мышьяка после обработки поверхности арсенида галлия в перекисно-аммиачном травителе.

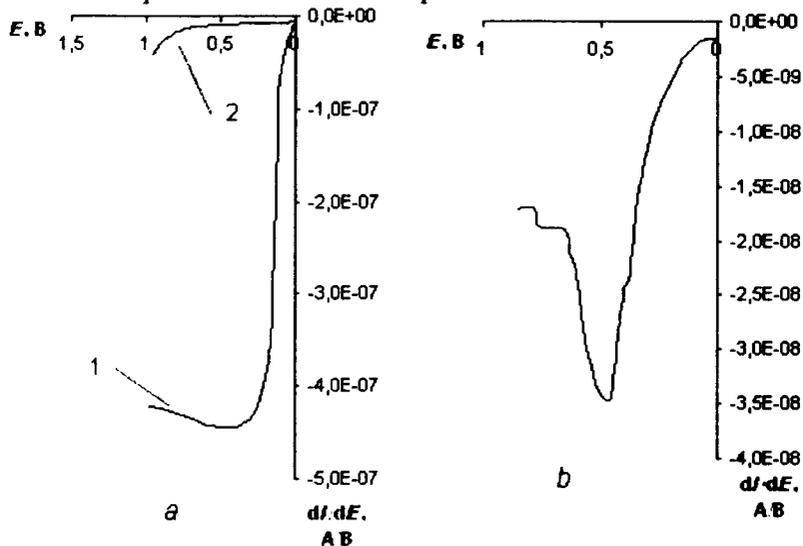


Рис. 1. Анодные дифференциальные вольтамперные зависимости электрохимических превращений, протекающих на поверхности арсенида галлия, после различных химических обработок.

a: 1 – обработка в концентрированном аммиаке, 2 – в $2\text{NH}_4\text{OH}:5\text{H}_2\text{O}_2:3\text{H}_2\text{O}$; *b:* – в концентрированной HCl

Спектры комбинационного рассеяния снимались на спектрометре Nicolet NXR 9650 (лазер NdYAG с регулируемой в пределах 0...2 Вт мощностью, $\lambda=1064$ нм). После обработки арсенида галлия в концентрированном аммиаке и концентрированной соляной кислоте в спектре КР выявлены пики элементного мышьяка. На рис. 2 представлен спектр КР после обработки в концентрированном аммиаке. В представленном спектре можно выделить широкий диапазон возле $210\text{--}240\text{ см}^{-1}$, относящийся к аморфному мышьяку [2] и пик при 259 см^{-1} , соответствующий A_{1g} оптических фононов кристаллического мышьяка [3].

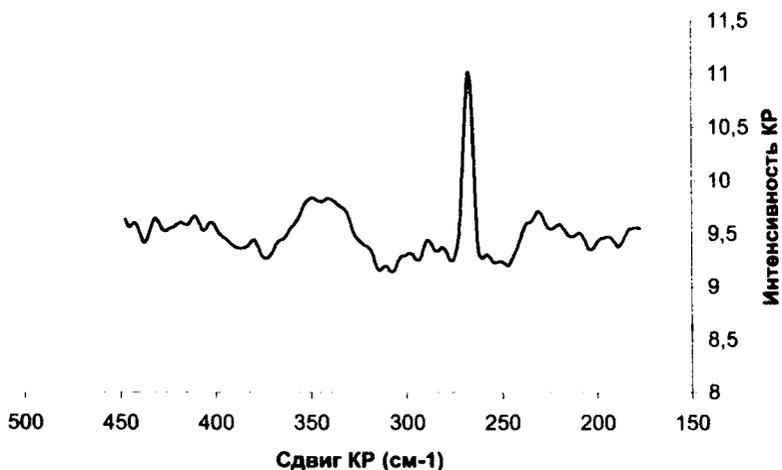


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния поверхности арсенида галлия после обработки в концентрированном аммиаке

Таким образом, применение описанных методов в комбинации повышает надежность определения элементного мышьяка на поверхности арсенида галлия.

Литература

1. Смирнова Т.П., Белый В.И., Захарчук Н.Ф. О состоянии элемента V группы на поверхности $A^{III}B^V$ // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 2. С. 94–99.
2. Quagliano L.G. Detection of As_2O_3 arsenic oxide on GaAs surface by Raman scattering // J. Appl. Surface Sci. 2000. Vol.153. P. 240–244.
3. Herms M., Irmer G., Goerigk G., Bedel E., Claverie A. Precipitation in low temperature grown GaAs // J. Materials Sci. and Engineering. 2002. Vol. B91–92. P. 466–469.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Л.П. Захаренко¹, А.А. Никифоров²

¹Институт цитологии и генетики СО РАН

²Институт неорганической химии СО РАН

В литературе дискутируется возможность использования фуллеренов в медицинских и фармакологических исследованиях. По нашим данным, фуллерен и его гидроксильрованное производное - фуллерол не обладают генотоксическими свойствами [1,2].

Известно, что при радиационном облучении образуется большое количество свободных радикалов, опасных для жизнедеятельности живой клетки. Большая часть радиопротекторов имеет в своем составе сопряженные двойные связи, являющиеся ловушкой для радикалов. Фуллерен C_{60} – структурная модификация углерода, имеющая форму полого шара, сформированного из атомов углерода, соединенных сопряженными двойными связями.

В данной работе мы исследовали радиопротекторные свойства фуллерена на дигетерозиготах по крыловым мутациям *mwh/flr3* *Drosophila melanogaster* после γ -облучения. Облучали личинок конца третьего возраста, когда идет бурный рост имагинальных дисков, из которых

развиваются органы взрослого насекомого, в том числе крылья. Мутации подсчитывали на клетках крыла мух, развившихся из таких личинок на корме без добавок (контроль) и с добавкой фуллерена (опыт). При добавлении фуллерена в корм наблюдается небольшая задержка развития личинок. В результате в момент облучения контрольные личинки находились на более поздних стадиях развития, чем экспериментальные. В таких условиях ткань-мишень, которой является крыловой имагинальный диск, содержит больше клеток, подвергаемых радиационному воздействию, и, как следствие, большее число мутаций. Чтобы избежать влияния задержки развития на результат эксперимента, мы проводили дополнительную синхронизацию по возрасту вылетевших дрозофил. В контроле на крыльях дрозофил мутаций было больше на 11 % по сравнению с экспериментом.

Растворимость фуллерена в воде незначительна, поэтому мы считаем целесообразным в перспективе протестировать на радиопротекторные свойства гидроксилированные производные фуллерена, обладающие большей растворимостью в воде. При прочих равных условиях будут использоваться меньшие концентрации потенциального радиопротектора, которые, возможно, не будут сказываться на скорости развития личинок дрозофилы.

Литература

1. Захаренко Л.П., Захаров И.К., Лунегов С.Н. и др. Демонстрация отсутствия генотоксичности фуллерена C[60] методом соматических мозаиков. // Доклады Академии наук. 1994. Т. 335. № 2. С. 261–262.
2. Захаренко Л.П., Захаров И.К., Васюнина Е.А. и др. Определение генотоксичности фуллерена C60 и фуллерола методом соматических мозаиков на клетках крыла *Drosophila melanogaster* и в SOS хромостесте // Генетика. 1997. Т. 33, № 3. С. 405–409.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ SiO_2 И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е.С. Иванова

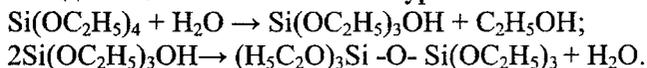
Томский государственный университет

Золь-гель технологии все шире используются при получении оксидных керамических, стеклокерамических и стеклообразных материалов. При этом показано, что применение золь-гель метода для синтеза материалов в оксидных системах позволяет расширить границы зоны стеклообразования и, соответственно, диапазон составов для практического применения. Получение силикофосфатных стекол традиционным сплавлением сырьевых материалов – чрезвычайно трудоемкий и трудно управляемый процесс, что имеет следствием неопределенность состава стекла и нестабильность свойств. Вместе с тем применение именно золь-гель методов при синтезе, в частности биостекол оказывает значительное позитивное влияние на биоактивные свойства получаемых материалов [1–2].

На основании проведенных литературных исследований нами было установлено, что биологической активностью обладают стекла на основе системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ с добавками Na_2O определенного состава. Растворы готовили на основе 96 %-ного этилового спирта, тетрозоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция и хлорида натрия. Пленки получали на подложках из кремния, стекла и титана методами центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 4000 об/мин, после чего пленки высушивали при температуре 60 °С и отжигали в муфельной печи при температуре 600 °С. Показатель преломления и толщину пленок определяли на лазерном эллипсометре (ЛЭФ-3М), расчеты оптических параметров проводили по модели однородного непоглощающего слоя на изотропной подложке. Изучение физико-химических процессов, протекающих в

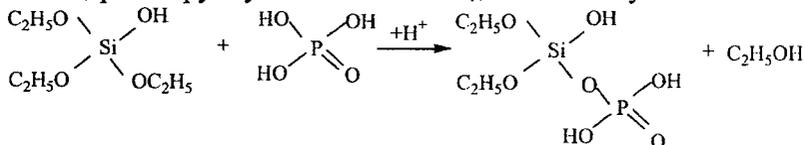
растворах и при обработке полученных из них продуктов, проводили с использованием вискозиметрического и термогравиметрического методов анализа. Параллельно проводился эксперимент по получению стекол из гелей, полученных из пленкообразующих растворов. Для этого полученные растворы были высушены при температуре 60 °С.

Пленкообразующие свойства растворы ТЭОС приобретают только после двух суток созревания. Вязкость в этот период меняется резко в результате гидролиза и поликонденсации в соответствии с уравнениями:



Затем процессы замедляются, и вязкость меняется медленно, реакции поликонденсации и гидролиза продолжают, но с меньшей скоростью, что связано с пространственными затруднениями. В растворе через некоторое время из золя образуется гель. При введении в систему H_3PO_4 стабилизация реологических свойств ПОР происходит в течение одних суток, что объясняется ускорением процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды.

Образующийся анион нуклеофильно замещает этокси- или гидроксогруппу силоксана по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму:



Взаимодействие силанолов с кислородными кислотами протекает через шестичленные циклические активные комплексы.

Введение в систему солей кальция и натрия повышает вязкость растворов вследствие усиления процессов гидролитической поликонденсации.

По данным термического анализа для системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}_2$ на кривой ДТА наблюдаются пять

эндотермических эффектов и один экзотермический эффект. Первые два эндотермических эффекта обусловлены удалением физически связанной и химически связанной воды соответственно. Экзотермический эффект обусловлен сгоранием спирта и продуктов термоокислительно-деструкции этоксигрупп. Последние три пика связаны полиморфными превращениями SiO_2 . При температуре выше 700°C происходит переход аморфной модификации SiO_2 модификацию α -кварца с максимумом при 796°C . Затем происходит экзоэффект перехода α -кварца в β -кварца с максимумом при 865°C , впоследствии модификация β кварца переходит в тридимит с максимумом при 933°C , что согласуется с литературными данными.

При изменении состава, а именно уменьшении содержания в растворе SiO_2 и увеличении содержания в растворе P_2O_5 , CaO , происходит смещение пиков в область высоких температур, а также разделение пиков на первой стадии – удаление физически связанной воды. Чем меньше содержание оксида кремния, тем при более высокой температуре происходит формирование кристаллических модификаций SiO_2 .

Из ПОР были получены пленки на подложки из стекла кремния и титана и изучены оптические свойства. На основании определения толщины и показателя преломления пленок можно сделать вывод, что пленки с большим содержанием P_2O_5 получают более тонкие пленки, особенно сильное влияние оказывает введение Na_2O .

Из растворов были получены пленки с различным содержанием SiO_2 – P_2O_5 – CaO_2 и добавкой Na_2O . Изучение их оптических свойств показало, что добавка Na_2O существенно влияет на толщину и показатель преломления.

Литература

1. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 350 с.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академия» 2006. 309 с.

ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*В.К. Иванов¹, О.С. Полежаева¹, Г.П. Копица²,
А.Е. Баранчиков¹*

¹ Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

² Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова РАН

Мезопористые порошки ZrO_2 являются ключевым компонентом многих функциональных материалов, в том числе химически инертных покрытий, подложек, биокерамики и др. Наиболее перспективные и экономичные способы получения диоксида циркония основаны на подходах «мягкой химии», т.е. на синтезе из водных и неводных растворов соединений циркония в относительно мягких (до 300 °С) условиях. Существующие на настоящий момент методы получения аморфного диоксида циркония не обеспечивают получения материалов с контролируемой микроморфологией и функциональными характеристиками. В первую очередь это обусловлено тем, что подобные материалы невозможно проанализировать при помощи классических материаловедческих методов, включая рентгеновскую дифракцию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию.

В настоящей работе для анализа материалов на основе гидратированного диоксида циркония предлагается использовать методы малоуглового рассеяния нейтронов.

Для получения образцов ксерогелей гидратированного диоксида циркония к водному раствору нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2$ (0,25М) при перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака (2,7М) вплоть до достижения

заданного значения рН (3; 4; 5; 6; 7; 7,5; 8 и 9). Полученные осадки отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60 °С.

Анализ данных по измерению удельной площади поверхности полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота свидетельствует о том, что величины удельной поверхности в существенной степени определяются кислотностью среды (рН) в ходе осаждения гидратированного ZrO_2 . Обработка данных по методу ВЕТ позволила установить, что образцы, синтезированные в кислой среде (рН = 3–5), характеризуются исключительно малой удельной поверхностью, составляющей 2 ± 2 , 3 ± 2 и 2 ± 2 м²/г для образцов, полученных при рН 3, 4 и 5, соответственно. Следует отметить, что подобные значения обычно не характерны для аморфных гидроксидов металлов и свидетельствуют о практически полном отсутствии пористости, т.е. о плотной упаковке мономерных частиц ZrO_2 . При повышении рН осаждения до рН=6 и выше наблюдается скачкообразное увеличение удельной площади поверхности до 100 ± 5 , 185 ± 5 , 190 ± 5 , 192 ± 5 и 236 ± 5 м²/г для образцов, полученных при рН 6; 7; 7,5; 8 и 9 соответственно.

Результаты, полученные при анализе данных низкотемпературной адсорбции азота с использованием модели ВЖН, находятся в хорошем соответствии с данными ВЕТ. В образцах, осажденных при рН 3, 4 и 5, практически полностью отсутствуют открытые поры (объем пор составляет менее 0,01 см³/г). В свою очередь, образцы, осажденные при рН 6; 7; 7,5; 8 и 9, являются микро- и мезопористыми, при этом средний радиус пор составляет 0,20; 0,46; 0,46; 0,47 и 0,46 нм, а удельный объем пор достигает $0,04 \pm 0,01$; $0,09 \pm 0,01$; $0,10 \pm 0,01$; $0,09 \pm 0,01$ и

$0,13 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Основной вклад в пористость указанных образцов вносят поры радиусом от 0,4 до 1,1 нм.

В результате обработки данных, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) в диапазоне переданных импульсов $5 \cdot 10^{-3} < q < 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, было впервые показано, что значение поверхностной фрактальной размерности порошков $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ определяется величиной pH осаждения. Так, для образцов, синтезированных при pH 3; 4; 5; 6; 7; 7,5; 8 и 9, величина фрактальной размерности поверхности D_S составляет $2,03 \pm 0,03$; $2,03 \pm 0,04$; $2,05 \pm 0,04$; $2,35 \pm 0,04$; $2,3 \pm 0,04$; $2,34 \pm 0,04$; $2,49 \pm 0,06$ и $2,6 \pm 0,04$ соответственно.

Таким образом, при увеличении pH осаждения от кислого (3–5) до нейтрального (7) и слабощелочного (8–9) происходит переход от структур с практически гладкой поверхностью ($D_S \approx 2$) к структуре, состоящей из агрегатов с развитой фрактальной поверхностью ($D_S \approx 2,3$ – $2,6$).

Наблюдаемая зависимость параметров мезоструктуры ксерогелей $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ от pH осаждения, очевидно, связана с положением pH осаждения относительно точки нулевого заряда (ТНЗ) синтезируемого гидроксида (значение ТНЗ для $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет 6–7), т.е. от заряда его поверхности, определяемого типом преимущественно сорбирующихся на поверхности ионов.

Таким образом, проведенные измерения свидетельствуют о том, что предложенный метод синтеза, основанный на варьировании pH осаждения относительно ТНЗ $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, является эффективным для получения фрактальных систем на основе гидратированного диоксида циркония с контролируемыми значениями фрактальной размерности.

Работа выполнена в рамках гранта Роснауки (ГК №02.513.11.3352 от 01.08.2007)

КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Е.В. Иканина, А.А. Васин
Уральский государственный технический университет

На большинстве промышленных предприятий горнодобывающей и машиностроительной отрасли ежегодно стоки подвергаются нейтрализации по известковой схеме с осаждением при этом тяжелых металлов в виде гидроксидов на дне шламонакопителей и сбросом осветленных и нейтрализованных вод в естественные водоемы. Данная технология не позволяет провести глубокую и качественную очистку стоков до уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов, создавая при этом техногенные образования будущим поколениям.

Во избежание смешения разнородных сточных вод целесообразно обезвреживать их по месту образования. В этом случае наиболее перспективным является ионообменный метод. Универсальные катиониты не нашли широкого практического применения из-за низкой селективности. К гидроксидным сорбентам тоже прибегают нечасто ввиду сложности их приготовления. Эти недостатки могут быть устранены в композиционных сорбентах, имеющих в своем составе компонент, обладающий избирательностью к извлекаемым металлам.

Нами проведен ряд экспериментов по получению полимернеорганического композиционного сорбента на основе сильнокислотного катионита и гидроксида железа, обладающего выраженной способностью к сорбции тяжелых цветных металлов, и исследованию его свойств. Эксперименты по сорбции проводились в динамических условиях в колонках из стекла сечением $0,785 \text{ см}^2$ с предварительной загрузкой 1 г катионита Dowex Marathon в Na^+ (аналог КУ-2×8). В процессе приготовления сорбента в

порах катионита происходит образование диспергированной фазы гидроксида железа (III) с высокоразвитой удельной поверхностью. Полученный композиционный сорбент имеет большую активную поверхность 150–280 м²/г, что дает ему существенные сорбционные преимущества по сравнению с криогранулированным гидроксидом. Типичный размер частиц гидроксида железа, сформированных в порах и каналах ионообменной смолы составляет от 10 до 80 нм, массовая доля железа в сорбенте равна 12–13 % [1].

Кроме того, синтезированный сорбент обладает более высокой обменной емкостью по тяжелым металлам в сравнении с универсальным катионитом Dowex Marathon и индивидуальным гидроксидом железа, гранулированным при замораживании геля. Различия в некоторых случаях достигают 100 % и более. Так, полная обменная емкость композиционного сорбента по меди при извлечении из аммиачного комплекса промывных вод травления печатных плат достигает 356 мг Cu²⁺/г [2]. Высокие значения емкости были также получены для цинка, кадмия и никеля. Это обусловлено тем, что на композиционном сорбенте имеет место не только ионообменный механизм, свойственный катиониту, но и сорбция путем координационной сополимеризации на гидроксидной составляющей, в большей степени проявляющаяся в области рН образования устойчивых гидроксокомплексов металлов.

Десорбция металлов из композиционного сорбента может быть проведена двумя путями. Концентрирование металлов в элюате до 10–15 г/л и степень десорбции 97,3–98,8 % достигается при использовании 5–10 % растворов серной кислоты, при этом происходит разрушение гидроксидной составляющей сорбента.

Использование комплексообразующих агентов позволяет избежать разрушения сорбционной композиции и разделить металлы на стадии десорбции, что имеет важное практическое значение.

Согласно данным балансовых опытов очистки объединенных стоков цеха печатных плат и гальванических

производств ФГУП «ПО Октябрь», степень извлечения тяжелых цветных металлов композиционным сорбентом составила от 88,9 до 67,0 %. Доочистка стоков после станции нейтрализации уменьшает содержание в них тяжелых металлов до уровня ниже ПДК [3].

Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных замкнутых технологических схем очистки стоков, содержащих тяжелые металлы, с последующим их выделением и возвратом в производственный процесс.

Литература

1. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.С. Пахолков и др. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
2. Марков В.Ф., Формазюк Н.И., Маскаева Л.Н. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №3 (47). С. 144–149.
3. Марков В.Ф., Формазюк Н.И., Маскаева Л.Н. и др. // Вестник УГТУ-УПИ. Серия хим. 2004. № 7 (37). С. 42.

ДЕЙСТВИЕ ЭНЕРГИИ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ НА МЕТАЛЛЫ

А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, Л.О. Толбанова

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

Известны быстротекающие процессы, в которых плотность мощности энергии превосходит 10^{14} Вт/м²: ядерный взрыв, искровой пробой диэлектриков, действие лазерного излучения и пучков элементарных частиц, электрический взрыв проводников, детонация взрывчатых веществ и др. Именно в импульсных быстротекающих процессах возможно достижение высоких плотностей энергии. В то же время для осуществления взрывного превращения необходим импульс энергии, интегральное

значение которого должно быть по величине не менее энергии сублимации вещества мишени (заготовки). Перевод твёрдых веществ в газоподобную фазу (газ, пар, плазма) и последующее охлаждение продуктов при определённых условиях может приводить к образованию нанопорошков самых тугоплавких материалов.

Целью данной работы является феноменологический анализ физических процессов, протекающих в металлах при их взаимодействии с энергией высокой плотности мощности.

В соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна при вводе энергии высокой плотности мощности (ЭВВПМ) в вещество должны происходить процессы, направленные на быструю диссипацию вводимой энергии: нагрев вещества, плавление, испарение, однократную и многократную ионизацию. В быстротекающих процессах ($\tau \leq 1 \text{ мкс}$) наблюдается фазово-неравновесное состояние, когда одновременно сосуществуют перегретая жидкость, пар и плазма. Кроме того, имеет место различие продуктов по температуре электронной и атомной составляющей вещества. Например, в условиях быстрого электрического взрыва проводника в газах температура электронной подсистемы может достигать 10^6 К , а атомной – лишь 10^4 К [1]. Необходимо также учесть, что значительная часть введённой энергии затрачивается на разрыв химических связей и образование новой поверхности первичных продуктов – частиц, на которые распадается твёрдое вещество. К процессам формирования продуктов могут быть применены элементы теории самоорганизации [2], хотя взаимодействие энергии с веществом является вынужденным процессом. На фотографиях переднего фронта детонационной волны наблюдали фрагменты с характерным размером 20–50 нм [3]. Они сохранялись при расширении продуктов детонации до потери их сплошности. Процесс охлаждения, в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна, предполагает протекание механизмов, препятствующих снижению температуры и тормозящих релаксационные процессы: уменьшение площади удельной поверхности, торможение рекомбинационных

процессов, что установлено экспериментально при изучении электрического взрыва проводника [1]. Характерным тестом на состояние продуктов взрыва является электромагнитное излучение. Излучение, сопутствующее электрическому взрыву проводников ЭВП, исследовано в широком спектре: от инфракрасной области спектра до вакуумной ультрафиолетовой. Характерный для ЭВП интенсивный импульс излучения возникает в период формирования импульса напряжения на взрываемом проводнике, начало излучения во времени примерно соответствует пику напряжения (рис.).

Интенсивность излучения плазмы развивающегося затем сильноточного разряда следует за изменением разрядного тока. В режиме ЭВП с паузой тока излучение собственно взрыва отделено от излучения разряда паузой излучения, совпадающей во времени с паузой тока. При ЭВП медных проводников показано, что энергия в инфракрасном спектральном диапазоне излучения, относящегося непосредственно к стадии собственно взрыва, примерно в сто раз превышает энергию теплового излучения при

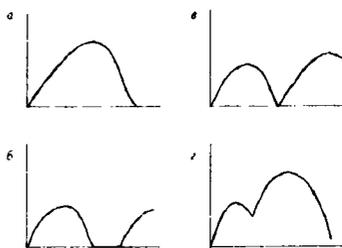


Рис. Типичные формы изменения во времени разрядного тока при ЭВП

температуре, до которой нагрелся бы металл, если бы вся вводимая в него энергия расходовалась на его нагрев. Эти оценки показали, что наблюдающееся в инфракрасном спектральном диапазоне излучение обладает основными признаками люминесценции, является надтемпературным и имеет относительно большую длительность. Излучение, наблюдавшееся на стадии собственно взрыва в видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах, также обладает признаками люминесценции, которая может возбуждаться в

результате быстрого диспергирования жидкого металла и возникновения большой напряженности электрического поля.

В экспериментах с медными проводниками было установлено, что при повышении интегральной введенной в проводник энергии в 3 раза площадь удельной поверхности конечных продуктов электрического взрыва увеличивается лишь на 30–40%. Более значительно влияние скорости ввода в проводник (плотности мощности) при электрическом взрыве молибденовых проводников в среде газообразного аргона, но технически более трудной задачей является осуществление взрыва с бесконечной паузой тока.

Таким образом, действие энергии высокой плотности мощности является способом получения дисперсных материалов, в том числе нанопорошков.

Литература

1. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.

2. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 160 с.

3. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19, вып. 3. С. 76–80.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке международного гранта «Глобальная энергия», проект № МГ-2008/04/2 «Разработка эффективной энергосберегающей системы аккумулярования, транспортировки, хранения и хемитермического получения энергии с использованием термитных смесей на основе нанопорошков»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.А. Кабаченко

Томский государственный университет

Перспективы применения СВЧ-излучения в материаловедении определяются принципиальными отличительными особенностями СВЧ-нагрева. Объемное поглощение СВЧ-излучения позволяет обеспечить однородный и существенно более быстрый нагрев изделий по сравнению с традиционными методами, что обуславливает такие экономические и технологические преимущества, как снижение энергозатрат, сокращение времени процессов, достижение высоких температур, обеспечение экологической чистоты процессов.

Основой всех ценных качеств теплоизоляции является как макро-, так и микроструктура материала. Теплоизоляционные свойства материалов зависят от размеров и формы пор, степени равномерности их расположения в материале, наличия структурных единиц, упорядоченных на нано- и микроуровне.

Цель работы заключается в разработке энергосберегающей технологии с использованием микроволнового излучения, для получения пористых теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов.

Пеносиликатный композиционный материал имеет развитую пористую структуру. Поры пеносиликата беспорядочно распределены в материале, они переплетаются и сообщаются между собой. Пеносиликат, как правило, имеет поры диаметром от 0,001 до 3 мм. Стенки, разделяющие поры, содержат большое количество микроструктур, различимых лишь при большом увеличении. Такая композиционная структура материалов обуславливает его

сравнительно высокую механическую прочность и малую теплопроводность, так как передача тепла конвекцией становится менее интенсивной со снижением диаметра пор изоляционного материала. Свойства пеносиликата обуславливают его широкое применение в качестве утеплителя и звукоизолятора при возведении жилых, административных и производственных зданий, для тепловой изоляции трубопроводов.

Для получения композиционных материалов в качестве связующего материала использовали жидкое стекло с различным силикатным модулем; растворы CaCl_2 , AlCl_3 , в качестве отвердителей для получения гранул; в качестве наполнителей – группу магнезиальных силикатов: цеолитовую, диопсидовую, волластонитовую и тремолитовую породу.

Механизм взаимодействия минерального наполнителя с жидким стеклом в процессе вспенивания может сопровождаться образованием включений наноструктурного размера. Например, при соприкосновении с жидким стеклом частицы цеолита всасывают воду из него и в присутствии щелочи происходит реакция гидратации, которая с увеличением температуры до $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию щелочной алюмосиликатной цеолитоподобной фазы всего композиционного материала, в виде глобулярных образований, имеющих каналы и микропоры размерами до 100 нм .

Переход от термического нагревания к использованию СВЧ-излучения позволяет ускорить процесс получения композиционных материалов, достигнуть более тонкой и однородной микроструктуры материала, повысить прочность и твердость, улучшить его функциональные свойства.

СВЧ-технология изготовления вспученного материала характеризуется тем, что смешиваются жидкое стекло, измельченный пеносиликат, тонкоизмельченный минеральный наполнитель. Полученную смесь гранулируют в экструдере; гранулы, исключая сушку, укладываются на дно волновода и вспучиваются в замкнутой форме из СВЧ-

прозрачного материала в течение 15–20 мин при мощности печи в 320–700 кВт с последующим получением композита с заданными геометрическими размерами.

Материалы, полученные этим способом имеют равномерную структуру по всему объему, это связано с тем, что СВЧ-волна проходит одновременно по всему объему образца.

Для определения формы и размеров пор полученного материала использовалась опико-телевизионная измерительная система (ОТИС) TOMSC. При помощи данной системы можно определять количественные и качественные характеристики материала путем компьютерного анализа оптического образа его поверхности. Пеносиликат преимущественно содержит тупиковые и открытые каналообразующие поры петлеобразного характера. Такие поры являются главным фактором для получения звуко- и теплоизоляционных материалов.

В ходе проделанной работы нами были определены составы получения теплоизоляционных материалов и защитных покрытий на основе жидкого стекла, природных силикатов – цеолита, волластонита, диопсида и тремолита, обладающих высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Также была разработана новая СВЧ-технология получения теплоизоляционных материалов на основе композиций с жидким стеклом. Предложен способ повышения химической стойкости пористых теплоизоляционных материалов за счет создания тонкопленочного покрытия из раствора на основе жидкого стекла и этилового спирта.

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема/Пер с англ. под ред. В.П. Прянишникова. М.: Мир, 1982. 1128 с.
2. Китайгородский И.И., Кешишян П.И. Пеностекло. М.: Промстройиздат, 1953. 132 с.
3. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 350 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

А.С. Кайгородов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

Электролюминесцентные (ЭЛ) источники света характеризуются высокой эффективностью преобразования электрической энергии в световую. Некоторые их виды уже находят применение в современной технике, в частности, в оптоэлектронике, для подсветки ЖК мониторов и в световых табло. Широко развиваются два направления разработки ЭЛ устройств. Одно основано на наноразмерных пленочных структурах диодного типа с прозрачным электродом (светодиоды, лазерные диоды) [1]. Для формирования таких структур используются дорогие высоковакуумные технологии напыления, травления и имплантации. Второе направление основано на использовании в качестве среды, генерирующей свет, композита, содержащего полимерную проводящую матрицу, наполненную активными частицами с центрами люминесценции [2]. Основным недостатком современных полимерных ЭЛ устройств является их низкая яркость, что ограничивает их использование в качестве осветительных и светосигнальных приборов.

Наноматериалы обладают рядом особенностей, которые весьма полезны для создания эффективных люминофоров с широким спектром свечения. В наносистемах из-за влияния сильно развитой поверхности нарушена трансляционная симметрия, что в свою очередь приводит к нарушениям правил отбора, вызывающим появление дополнительных оптических переходов и следовательно, новых полос свечения в спектрах люминесценции. Кроме того, в наноструктурах энергия возбуждения передается малому числу уровней,

поэтому в рекомбинационных процессах выделяется больше энергии. Поскольку рекомбинации носителей заряда являются основой многих механизмов люминесценции, можно ожидать, что указанный фактор также способствует увеличению интенсивности свечения. Поэтому весьма актуальной задачей является получение керамических люминофоров с тонкой структурой.

Разработки технологий изготовления наноразмерных керамо-матричных высокоинтенсивных люминесцирующих структур целесообразно проводить с использованием слабоагрегированных керамических нанопорошков (для получения керамик с плотностями, близкими к теоретическим) и адекватных методов их консолидации (ввиду относительной дешевизны, простоты и безопасности применяемых технологических процессов). Согласно накопленному опыту за перспективность использования магнитно-импульсного (МИ) формования (ИЭФ УрО РАН) говорят эффективное равномерное уплотнение керамических нанопорошков (до плотностей $>0,7$ от теоретической) и генерация множества структурных дефектов, приводящая к понижению температур спекания керамики и увеличению количества люминесцентных центров. В частности получены однородные компакты с плотностями 0,71 для SiO_2 , 0,74 для Al_2O_3 и 0,73 для Y_2O_3 .

При использовании порошковой технологии для синтеза излучающих керамик с тонкой структурой целесообразно применять следующие подходы для заселения керамической структуры (матрицы) активными наночастицами:

а) пропитывание пористой матрицы из оптически прозрачных оксидов Y_2O_3 , SiO_2 и Al_2O_3 (полученной либо МИ прессованием нанопорошков, либо технологией литья пленок «tape-casting») солями металлов и редкоземельных элементов (Cu, Ag, Ti, Zn, Cr, Eu) с последующей термообработкой в соответствующей атмосфере;

б) совместное формование и спекание материала матрицы и активных наночастиц. В данном случае имеются ограничения, связанные с нежелательными твердофазными

реакциями между активным материалом и матрицей при спекании. Поэтому не все желаемые комбинации могут быть реализованы таким способом. В качестве перспективных комбинаций интересно изучить совместное формирование композитных материалов: матрицы из SiO_2 или Al_2O_3 с наночастицами Cu , Ag , Ti , Zn , Cr , где приготовление композитной смеси нанопорошков материала матрицы и активного материала производится механическим смешиванием соответствующих соединений.

Наиболее эффективными методами для получения слабо-агрегированных нанопорошков оксидов (SiO_2 и Y_2O_3) с размером частиц порядка 10–50 нм является испарение крупнокристаллической мишени заданного состава излучением импульсного лазера, а нанопорошков оксидов (Al_2O_3 и TiO_2) и группы металлов – электрический взрыв проволоки. Обе технологии отработаны и успешно применяются в Институте электрофизики УрО РАН.

Для получения эффективной электролюминесценции необходимо создать в люминофоре напряженность электрического поля $\sim 10^7$ В/см. Для этого необходимо изготавливать люминофоры в виде тонких (1–100 мкм) слоев. Для этого хорошо подходят технологии литья пленок и окрашивания подложки.

На всех стадиях отработки технологий необходима структурная и фазовая аттестация композитных наноструктур, а также измерения люминесцентных свойств создаваемых композитных и керамических наноматериалов. Причем рациональным подходом представляется первичное исследование люминесцентных свойств экспресс-методами (фото- и катодолюминесценция) более простых в изготовлении объемных керамических структур с последующим изучением электролюминесценции тонких слоев из выбранных составов.

Литература

1. Титков И.Е., Зубрилов А.С. и др. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. вып. 5. С. 584–589.
2. Miyata S. et al. // Optical Materials. 2002. Vol. 21. P. 99–107.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО НИТРАТА ЕВРОПИЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

И.В. Калиновская, В.Г. Курявый, Е.Н. Черных
Институт химии ДВО РАН

Известно, что механический размол – производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов: сплавов, керамики, композитов и др. Синтез наночастиц посредством механической активации является одним из востребованных с практической точки зрения.

Представляет значительный интерес определить дисперсность и морфологию поверхности, а также ЭПР свойства синтезированного методом механохимии люминесцирующего нитрата европия с 1,10-фенантролином, сопоставить полученные данные с характеристиками соединения полученного традиционным способом их водно-этанольных сред.

Методом механохимической активации нитрат европия с 1,10-фенантролином получали следующим способом: нитрат европия, 1,10-фенантролин в мольном соотношении 1:1, а также керамическую насадку загружали в корундовые барабаны планетарно-центробежной мельницы АГО-2. Соотношение полезной нагрузки к массе керамической насадки составляло 1:3. Объем барабанов 150 см³. Исходные соединения подвергали вибрации (1000 об/мин) в течение 1–10 мин. Через 1 мин проводили отбор проб из реакционной смеси для физико-химических исследований. Полученный нитрат европия с 1,10-фенантролином промывали водно-этанольной смесью (1:1) для удаления растворимых продуктов реакции и непрореагировавших исходных компонентов. Осадок отфильтровывали и сушили при 20 °С.

Дисперсность и морфологическое строение поверхности соединений контролировали на электронном сканирующем

микроскопе марки EVO-50 XVP, а также на атомном силовом микроскопе Solver (NT-MDT). Спектры ЭПР записывались на ЭПР спектрометре РЭ 1306.

Синтезированное механическим способом вещество формируется в глобулы размерами порядка 100:300 нм, которые либо собираются в более крупные глобулы, либо укладываются в слои (рис.). После перетирания в течение более 10 мин механосинтезированное вещество спекается в пористые агломераты с наличием микро- и нанопор. При механическом перетирании в нитрате европия с фенантролином образуются парамагнитные центры Eu^{2+} . Можно полагать, что они находятся на поверхности наноглобул ввиду их наноразмеров.



а) (метка 100 мкм)



б) (метка 100 мкм)



в) (метка 10 мкм)



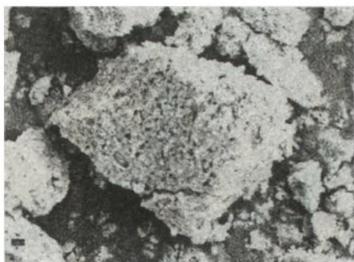
г) (метка 300 нм)



д) (2.5×2.5 мкм)



е) (10×10 мкм)



ж) (метка 10 мкм)



з) (метка 300 нм)



и) (3 × 3 мкм)



к) (метка 10 мкм)

Рис. Изменение морфологического строения частиц смеси $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Phen}$ при различном времени перетирания порошка в шаровой мельнице (данные электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ)):

- а – Исходные компоненты – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- б – phen, ЭСМ;
- в – время обработки 2 мин, ЭСМ, агломераты;
- г – время обработки 2 мин, ЭСМ, частицы из которых состоят агломераты;
- д – время обработки 2 мин, АСМ, фазовое представление глобулы из частиц;
- е – время обработки 2 мин, АСМ, фазовое представление слои из частиц;
- ж – время обработки 10 мин, ЭСМ, агломераты;
- з – время обработки 10 мин, ЭСМ, частицы из которых состоят агломераты;
- и – время обработки 10 мин, АСМ, фазовое представление глобулярные плоские образования, составляющие агломераты;
- к – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Phen}$, синтез из раствора, кристаллы с плоской поверхностью, ЭСМ

СОРБЦИОННАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Л.Е. Каличкина

Томский государственный университет

Определить непосредственно присутствие компонентов ракетного топлива и продуктов его превращения в окружающей среде чрезвычайно сложно. Гептил быстро превращается в другой продукт, который менее токсичен, но в результате своих превращений он опять дает гептил.

Гептил является токсичным веществом 1-го класса опасности и одновременно проявляет канцерогенные и мутагенные свойства и относится к суперэкоотоксикантам. Приняты следующие значения гигиенических показателей: ПДК для воздуха (мг/м^3) рабочей зоны – 0,1, атмосферного воздуха максимально разовое – 0,001, среднесуточное – 0,001; ПДК для воды (мг/л): хозяйственно-бытовой – 0,02 и рыбохозяйственной – 0,0005.

Для определения гептила в воздушной среде (атмосфера производственных помещений жилых зон), в природных и сточных водах и других объектах биосферы предложен ряд физико-химических методов. Вольт-амперометрическое определение гептила методами классической и переменного тока полярографии основано на восстановлении катиона диметилгидразиния или его окислении на ртутном каплюющем электроде. В основу определения методами амперометрии положены реакции его окисления йодом. Эти методы позволяют определять содержание гептила на уровне 10^{-4} моль/л. Кулонометрический метод с амперометрической индикацией был положен в основу создания автоматических анализаторов определения гептила в атмосфере производственных помещений на уровне ПДК.

Другим распространенным методом является фотоколориметрическое и спектрофотометрическое

определение с *n*-диметиламинобензальдегидом с использованием азина или с *n*-нитробензальдегидом.

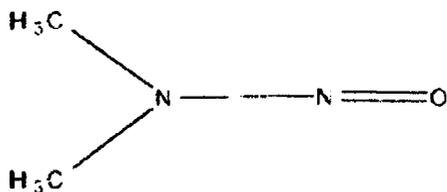
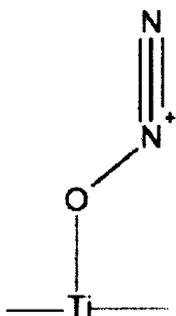
Разработан пьезорезонансный метод определения концентраций в воздухе, основанный на зависимости частоты колебания пьезоэлектрика со специальным покрытием от количества поглощенного гептила. В качестве чувствительного покрытия – химического сенсора использован полимерный комплекс меди.

Сложность хроматографического выделения микроколичеств гептила на фоне мешающих легколетучих примесей делает затруднительным прямое хроматографическое определение этого вещества, а интенсивный ионный фон в области масс $m/z=24-80$ а.е.м., даваемый многими природными соединениями, препятствует его непосредственному ГХ/МС. Для количественных расчетов используют реконструированные ГХ/МС по ионам $m/z = 193$ для Н-ДМГ и $m/z = 226$ для внутреннего стандарта. С целью повышения чувствительности аналитических методов - снижения пределов обнаружения гептила предложены методы его концентрирования, основанные на отгонке с водяным паром. Другим эффективным методом концентрирования гептила является ионообменное извлечение в кислых растворах катиона диметилгидразиния $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_3^+$ твердыми или жидкими ионообменниками в Н-форме. Для концентрирования также могут быть использованы обменные реакции катиона диметилгидразиния с амальгамами электроотрицательных металлов.

Оборудование для определения гептила (реконструированные ГХ/МС) стоит порядка 25 млн руб., однако вследствие таких циклических трансформаций гептила существующие методики дают хороший результат с эталонными гидразинами, но малоэффективны при анализе реальных объектов.

Наша задача состоит в том, чтобы разработать новые материалы для выделения гептила с целью его последующего определения в микроколичествах.

Начата разработка сорбционного материала, содержащего полимерный макрохелат титана, способный окислять гептил до оксида азота (I) и накапливать полученный газ для последующего газохроматографического определения.



Несимметричный диметилгидразин (гептил)

Схема накопления N_2O

Дальнейшее определение можно вести различными способами, в зависимости от выбранного метода детектирования. В случае с макрохелатом титана возможно определение ИК- и Фурье-спектроскопией показанного на схеме сорбированного комплекса.

Метод газовой хроматографии с детектором по теплопроводности или детектором электронного захвата может быть использован после десорбции оксида азота из ловушки.

Также интересным представляется комбинированное цветометрическое определение окрашенного комплекса гептила с п-нитробензальдегидом после замены металла в хелате на менее активный и введение в ловушку соответствующего комплексообразователя.

СВОЙСТВА И РОЛЬ КРЕМНИЯ В РАЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЕ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Д.А. Канашевич., В.И. Юрченко

ОАО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»

Кремний – один из распространенных элементов в земной коре, он занимает второе место по распространенности (27% по массе), уступая только кислороду, в то же время в живых организмах его доля составляет сотые доли процента. В организме человека он содержится почти во всех тканях и органах, но относительно большие его количества обнаружены в тканях, в которых недоразвиты или отсутствуют нервные волокна, – соединительной ткани, железах, зубной эмали, ногтях, волосах.

В статье рассматриваются роль, место и различные аспекты кремния и его соединений в жизнедеятельности человека и его организма.

В рациональной схеме жизнедеятельности человека роль кремния в последние годы существенно возросла. Микроэлектроника, основу которой составляет кремний является элементом вычислительных систем, систем связи и управления, аппаратуры автоматизации. Без стекла на основе окиси кремния трудно представить жизнь людей. Кремний как материал используется в солнечных батареях, а в настоящее время на его основе создаются микроэлектромеханические системы.

В организм человека кремний попадает в основном двумя путями: энтерально – с пищей и водой, и через легкие с вдыхаемым воздухом. Многие авторы сходятся на том, что кремнезём, вводимый не через рот, а каким-либо другим путем, почти неизменно вызывает некоторый токсический эффект, а затем кремнезем осаждается в различных частях тела.

В процессе исследований были разработаны методики и аппараты для введения в воду кремния и окиси кремния с использованием гидродинамических процессов, возникающих при пропускании через очищенную воду пузырьков воздуха. Для активации процесса использовалось ультразвуковое воздействие, а воздух подавался под высоким давлением через пористую структуру. Способ введения в кипящем слое, включал воздействие на поток частиц водно-воздушной смесью и отличался тем, что размер пузырьков воздуха не превышал 20 мкм и содержание их в единице объема выше 60 %, причем поток пузырьков и поток воды находятся под углом 110° и на них воздействует УЗ-поле с частотой и амплитудой в течение 15–30 с. При схлопывании пузырьков на поверхности кремния или окиси кремния возникают гидродинамические удары. Газ, содержащийся в пузырьке, достигает температуры около 5500°C , а вблизи одного пузырька температура частиц 2100°C . Максимальная величина давления при схлопывании пузырька 500 атм. Присутствие в водовоздушной смеси кварцевых зерен приводит к перераспределению давления в ультразвуковом поле, и схлопывание пузырька около поверхности зерен становится асимметричным. В результате возникает направленная к поверхности зерна струя жидкости, движущаяся со скоростью приблизительно 400 км/ч.

В процессе исследований исходили из того, что практически нет результатов, касающихся действия чистого элементного кремния на организм человека [1–7]. Поэтому в процессе исследований использовался металлургический и полупроводниковый кремний. Установлено [8], что организм человека и особенно соединительная ткань в течение жизни теряет кремний и одновременно увеличивается количество кальция, при этом соединительная ткань теряет эластичность, становится хрупкой, т.е. одним из внешних показателей недостатка кремния является повышенная хрупкость ногтей, костей, атеросклеротические явления в сосудах.

Предварительные исследования показали, что вода, обогащенная таким образом, существенно ускоряет процессы

заживления ран и язв на поверхности кожи. Было подтверждено, что кремний улучшает нормальное функционирование эпителиальной и соединительной тканей.

В процессе проводимых исследований предполагалось выяснить физиологическую роль кремния в организме – в построении каких структур он принимает участие, каким образом кремний поступает во внутреннюю среду организма, в форме каких соединений он участвует в обмене, его влияние на реактивность. Период жизни человека – период отсутствия болезней – наиболее интересен для изучения роли кремния в сохранении здоровья, участия кремния в протекании здоровых физиологических процессов. В процессе исследований уделяется преимущественное влияние роли воды и ее взаимодействию с кремнием.

Литература

1. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука, 1984.
2. Галаган Н.П. Кремнеземы в медицине и биологии. Ставрополь, 1993.
3. Дьяков В.М. Кремний в жизни и науке. М.: Знание. 1989.
4. Сусликов Г.М. К обоснованию ПДК кремниевой кислоты в питьевой воде // Гигиена и санитария. 1979. №11. С.17–22.
5. Метельская А.К. О нормировании Si в питьевой воде // Гигиена и санитария. 1987. №8. С. 19–21.
6. Сусликов Г. М. К гигиенической оценке роли Si в питьевой воде // Гигиена и санитария. 1978. №7. С. 101–103.
7. Авцын А.А., Жаворонков С.А., Риша Р.Г. Микроэлементозы человека М., 1991.
8. Gye W.E., Purdy W.J. // Br. J. Exp. Pathol. ,1924. Vol.5. P. 238.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ В ГИДРОЗОЛЯХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ

*С.В. Карпов¹, И.Л. Исаев¹, А.П. Гаврилюк²,
В.С. Герасимов³*

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

²Институт вычислительного моделирования
СО РАН

³Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирского федерального университета

Впервые методом броуновской динамики исследуется образование двойного электрического слоя (ДЭС) наночастиц гидрозолей металлов при адсорбции ионов электролита из окружающей среды с целью сопоставления с классическими теориями Штерна, Гуи, Гельмгольца. В отличие от этих теорий, исследуется влияние на структуру ДЭС не только кулоновских сил, но и сил изображения, ван-дер-ваальсовых, диссипативных и случайных сил, а также степени гидратации адсорбируемых ионов. Полученные результаты позволяют уточнить форму потенциала межчастичного взаимодействия золь с электростатическим типом стабилизации – одного из фундаментальных параметров, определяющих процесс структурообразования в дисперсных системах.

Классические теории образования ДЭС наночастиц из растворов электролитов и степень их адекватности имеют прямое отношение к точности описания межчастичных взаимодействий в дисперсных системах [1]. Последним определяется возможность точного анализа структурной эволюции дисперсных систем в конкретных условиях. Отметим, что все известные теории анализируют формирование ДЭС на основе лишь кулоновских взаимодействий. Исследовать влияние на этот процесс дополнительных факторов, таких как силы изображения, ван-

дер-ваальсовы, диссипативные и случайные силы, а также степень гидратации адсорбируемых ионов, дискретность зарядов и конечность размеров ионов удобно методом броуновской динамики (БД) [2].

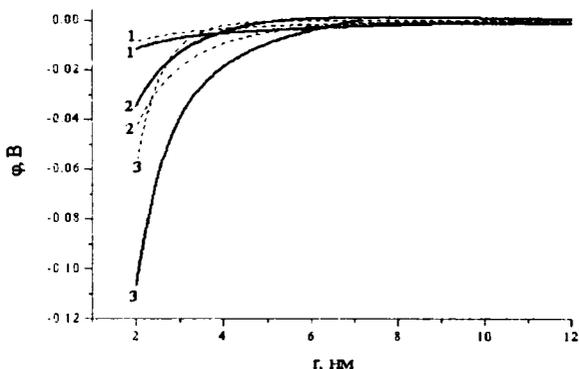


Рис. 1. Распределение потенциала по толщине ДЭС при различных концентрациях электролита: 1 – 10^{24} м^{-3} ; 2 – 10^{25} м^{-3} ; 3 – 10^{26} м^{-3} (сплошные линии – расчет по методу БД, штриховые – теория)

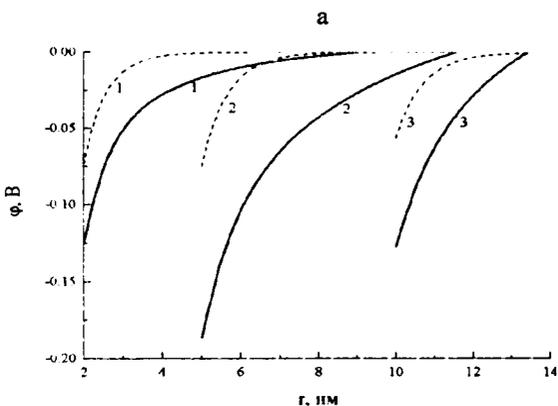


Рис. 2. Распределение потенциала (а) и плотности заряда (б) (в элементарных зарядах) по толщине ДЭС при различных радиусах частиц: 1 – 2 нм; 2 – 5 нм; 3 – 10 нм. (сплошные линии – расчет по методу БД, штриховые – теория)

В настоящей работе методом броуновской динамики исследуются характеристики ДЭС при различных значениях концентрации ионов, степени их гидратации, собственного заряда металлического ядра, проявления специфической адсорбции ионов (рис. 1, 2). Показано, что радиальная зависимость плотности распределения ионов ДЭС близка к распределению Больцмана с затуханием с ростом концентрации ионов.

Получена индикатриса пространственного распределения ионов вокруг неподвижной и движущейся частицы. Обнаружена ее анизотропия, возникающая при направленном движении частицы в вязкой среде. Разработанная модель позволила исследовать изменение структуры ДЭС в условиях электрофореза в постоянном электрическом поле. Получено значение электрокинетического потенциала (ЭКП), рассчитаны изопотенциальные поверхности при разных значениях концентрации электролита. В модели может быть учтена структура приповерхностного слоя ионов при обтекании потока вокруг частицы при электрофорезе и влияние этого слоя на изопотенциальные поверхности [3,4]. Найдены условия достижения насыщающей концентрации потенциалопределяющих ионов на поверхности частицы. Кроме того, модель позволила оценить значение ЭКП частицы, обусловленного ее броуновским движением, а значит, и оценить вклад заряжения броуновской частицы в электростатический фактор агрегативной устойчивости. Модель позволила исследовать действие на ДЭС наночастиц температуры, внешних физических факторов, таких как корпускулярное и оптическое излучение.

Литература

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.:Химия, 1976. С. 512
2. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. // ЖЭТФ. 2003. Т.123 (4). 828 с.
3. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 846 с.

4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.

Работа выполнена при поддержке грантов, Президента РФ НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814, СО РАН 33

ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ АГРЕГАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

*С.В. Карпов¹, И.Л. Исаев¹, А.П. Гаврилюк²,
В.С. Герасимов³*

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

²Институт вычислительного моделирования
СО РАН

³Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирского федерального университета

В работе впервые предложено объяснение причин ускорения (до 10^5 раз) агрегации электростатически стабилизированных гидрозолей металлов под действием оптического излучения в условиях проявления электронного фотоэффекта [1]. Явление объясняется изменением структуры диффузной частицы двойного электрического слоя (ДЭС) в процессе электронной фотоэмиссии из металлического ядра наночастиц и снижением фактора агрегативной устойчивости.

Исследования природы явления фотостимулированной агрегации (ФСА) зольей имеет важное прикладное значение для таких областей, как фармакология, при создании устойчивых к действию света препаратов, содержащих коллоидные металлы; физика тонких пленок, при разработке перспективных носителей для оптической записи информации и изучении сопутствующих фотохромных процессов; понимание причин фотоагрегации полезно при

разработке агрегативно устойчивых химических катализаторов на основе ультрадисперсных материалов и т.д.

Одним из способов предотвращения агрегации является реализация электростатического отталкивания наночастиц, которое описывается на основе классической теории ДЛФО (см., напр., [2]).

В настоящей работе методом численного моделирования решается задача о влиянии оптического излучения на электростатическое взаимодействие двух сталкивающихся наночастиц с двойными электрическими слоями, состоящими из ионов электролита (слоя адсорбированных поверхностью потенциалопределяющих ионов и диффузного слоя противоионов), в процессе их перекрытия.

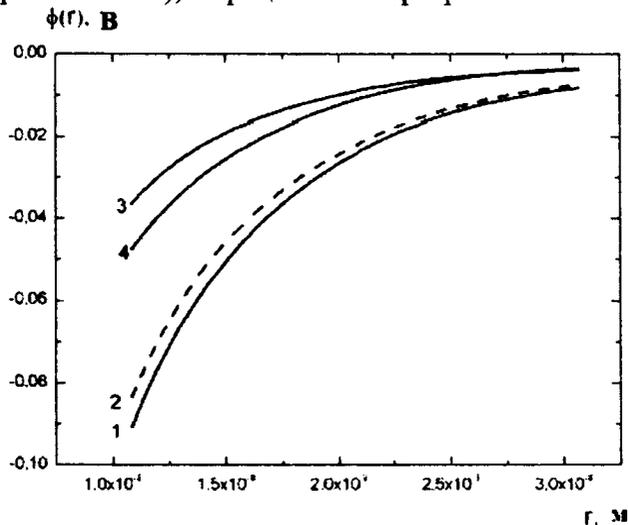


Рис. 1. Распределение потенциала по толщине ДЭС в отсутствие фотоэмиссии электронов (кривая 1) и при их фотоэмиссии на различное удаление от поверхности наночастицы: 2 – 1 нм, 3 – 2 нм, 4 – 4 нм.

В режиме наибольшей эффективности слипания сталкивающихся частиц скорость агрегации золя максимальна. В электростатически стабилизированных золях

металлов контактирующие частицы с перекрывающимися ДЭС по отношению друг к другу имеют одноименный отрицательный заряд из-за адсорбции поверхностью частицы ионов одного знака. Эта особенность обеспечивает агрегативную устойчивость золя и создает условия для снижения эффективности слипания частиц.

В настоящей работе показано, что ускорение агрегации таких зелей под действием света [1] происходит вследствие уменьшения сил электростатического отталкивания в процессе эмиссии фотоэлектронов и изменения структуры внешней части ДЭС. Фотоэмиссия сопровождается изменением радиального распределения плотности электрического заряда в ДЭС из-за внедрения в него сольватированных фотоэлектронов [3]. Это приводит к уменьшению степени перекрытия слоев при столкновении частиц.

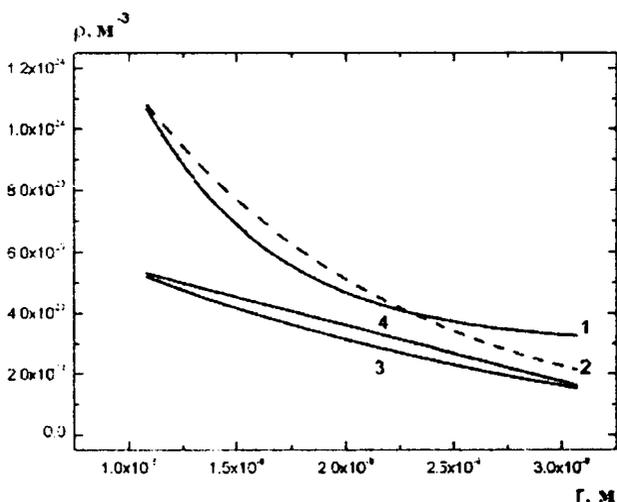


Рис. 2. Распределение плотности заряда при фотоэмиссии электронов на различное расстояние (r) от поверхности частицы: 1 – фотоэмиссия отсутствует; 2 – $r = 1$ нм; 3 – $r = 2$ нм; 4 – $r = 4$ нм

Методом броуновской динамики показано, что фотоэффект приводит к изменению заряда частиц и

плотности ДЭС. Последнее сопровождается уменьшением электростатического отталкивания частиц. В конечном счете, это приводит к увеличению скорости агрегации золя. С ростом энергии фотонов скорость фотостимулированной агрегации увеличивается, что соответствует экспериментальным данным.

Литература

1. Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64, №4. С. 474.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.:Химия, 1976. 512 с.
3. Бродский А.М., Урбах М.И. Электродинамика границы металл – электролит. М.: Наука, 1989. 296 с.

Работа выполнена при поддержке грантов, Президента РФ НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814, СО РАН 33.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Д.Ф. Карчевский, М.М. Чемерис, А.В. Исаков
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова

В настоящее время окисленный активный уголь получают окислением активных углей, полученных по классической технологии, например, углей АУСФЕР-1 и КАУ-1 [1]. Нами предлагается способ получения углеродных сорбентов, обладающих ионообменными свойствами непосредственно из древесного сырья.

Сущность способа заключается в обработке предварительно измельченной древесины раствором фосфорной кислоты. Известно, что фосфорная кислота при нагревании до температуры 150 °С дегидратируется с образованием конденсированных полифосфорных кислот, а затем и полиоксидов фосфора. На этом факте основано

применение фосфорной кислоты для модификации древесного сырья. Далее измельченное, обработанное раствором фосфорной кислоты древесное сырье сушат и подвергают процессу пиролиза в вертикальном трубчатом реакторе в токе воздуха [2].

На поверхности частиц древесины при протекании пиролиза образуется защитная пленка полифосфорных кислот и полиоксидов фосфора, препятствующая окислению древесины на поверхности частиц, но разрушающаяся при выходе из частиц древесины летучих веществ. В результате пиролиза образуется уголь с макропористой структурой.

Полученные угли обладают сравнительно высокой прочностью в результате того, что целлюлоза древесины, являясь менее термостабильной, чем лигнин, при нагревании теряет воду и образует уголь, обладающий более упорядоченной структурой, чем уголь, образующийся при пиролизе лигнина [3].

В предлагаемом процессе получения активных углей активирующим агентом служит кислород воздуха. В результате получают активные угли, содержащие на поверхности большое количество карбонильных и карбоксильных функциональных групп, причем последние придают углю свойства слабокислотного катионита.

Нами исследовались зависимости ионообменных свойств полученных углей, переведенных из водородной в Na-форму, от содержания фосфорной кислоты в исходном древесном сырье.

Для этого были получены образцы углей из березовых опилок, при содержании фосфорной кислоты в опилках 2, 4, 6 и 10 %. Полученные угли были промыты 0,1 н раствором щелочи, затем дистиллированной водой. В результате из углей удаляли фосфорную кислоту, а угли переводили в натриевую форму.

Далее уголь высушивали и помещали в колонки для определения динамической обменной емкости при заданном расходе и полной статической емкости.

На рис. представлена зависимость динамической и полной статической емкости по ионам Ni^{2+} .

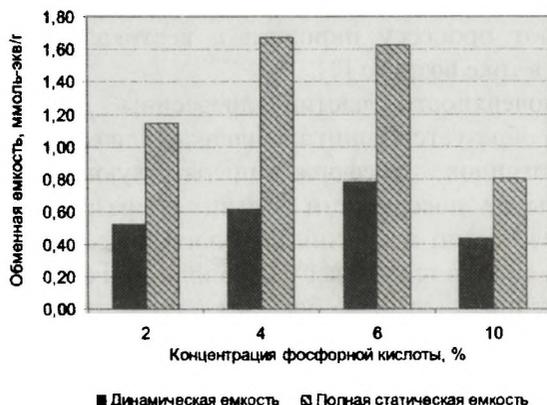


Рис. Зависимость обменной емкости от содержания фосфорной кислоты в исходных опилках

По полученным данным можно сделать вывод, что наилучшими показателями обменной емкости обладают угли, полученные при содержании фосфорной кислоты в исходных опилках 4 и 6 %.

Снижение емкости для содержания фосфорной кислоты 10 % связано с изолирующим действием последней, в результате чего происходит снижение в угле количества поверхностных групп кислого характера.

Снижение емкости для содержания 2 % связано с недостаточным защитным действием фосфорной кислоты, в результате чего образуется уголь с неразвитой поверхностью.

Таким образом, было выяснено, что данный метод может быть использован для получения окисленных активных углей непосредственно из древесного сырья, причем получаемые продукты соответствуют показателям ГОСТ 30357-96 «Угли ионообменные».

Литература

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.

2. Патент РФ № 2323878.
3. Козлов В.Н. Пиролиз древесины / Под ред. И.П. Бардина. АН СССР, М.: 1952. 258 с.

ПРАВОВОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, РАБОТАЮЩИХ В СФЕРЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.А. Касьянов

Томский политехнический университет

Президент Российской Федерации в своих программных заявлениях неоднократно подчеркивал, что для России жизненно необходим инновационный путь развития экономики – экономики, основанной на знаниях. Одной из перспективных направлений деятельности является создание наноматериалов и нанотехнологий. Решение указанной задачи требует создания необходимых организационных, экономических и правовых условий, способствующих вовлечению в хозяйственный оборот новейших разработок. Особое внимание должно быть обращено на правовую защиту объектов интеллектуальной собственности. Огромное количество организационных и финансовых усилий тратится на создание новой технологии. Инновационное предприятие может получить прибыль за счет монопольного права на использование созданной технологии. Одной из задач государства является обеспечение охраны результатов интеллектуальной деятельности.

Нормативно-правовое обеспечение инновационной деятельности в государствах СНГ отстает в своем развитии от требований времени. Принятые законодательные и нормативно-правовые акты, регулирующие условия вовлечения в хозяйственный оборот новейших разработок, имеют существенные пробелы:

1) не обеспечены необходимые условия для стимулирования инновационной деятельности, коммерциализации технологий, создания национальных инновационных систем, развития малого инновационного предпринимательства;

2) не урегулированы права использования интеллектуальной собственности и результатов научной деятельности, полученных за счет государственного бюджета, бюджетов субъектов Российской Федерации, что нарушает баланс интересов разработчиков и потребителей научно-технической продукции, тормозит процессы коммерциализации технологий;

3) не отработана система бухгалтерского учета и постановки на баланс объектов интеллектуальной собственности, не развита статистическая отчетность в области инновационной деятельности малых предприятий;

4) отсутствуют необходимые условия развития венчурного инвестирования инноваций;

5) отсутствуют необходимые меры налогового стимулирования, антимонопольного, таможенного, финансового контроля и технического регулирования инновационной деятельности малых предприятий;

6) отсутствует необходимая нормативно-правовая база, регулирующая специфические договорные отношения, связанные с разработкой и поставкой наноматериалов или технологий, в том числе для государственных нужд;

7) отсутствует правовое регулирование использования научно-технической информации, включая защиту авторского права на неопубликованные научно-исследовательские результаты (научно-исследовательские отчеты, научно-техническая документация), а также информацию, распространяемую через телекоммуникационную систему Интернет;

8) не согласована правовая терминология, что приводит к нестыковке нормативных актов и неоднозначности трактовки отдельных положений законодательства в правоприменительной практике.

Обозначенные проблемы предстоит решать на федеральном уровне, путем принятия новых нормативных актов и корректировки уже существующих нормативных актов. В рамках правового сопровождения деятельности малых инновационных предприятий можно предложить следующие мероприятия:

1. Исследование современного состояния нормативных актов, регулирующих отношения в сфере разработки наноматериалов и нанотехнологий.

2. Информатизация инновационных предприятий. Создание базы данных нормативно-правовых документов для обеспечения деятельности малых инновационных предприятий, в том числе и по конкурсам Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

3. Проведение обучающих семинаров руководителей инновационных предприятий, в том числе и по конкурсам Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

4. Создание школы дополнительного юридического образования для руководителей инновационных предприятий, в том числе и по конкурсам Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (например, по программам СТАРТ).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОВОЛОКОН

А.Г. Квашин¹, Д.Г. Квашин¹, П.Б. Сорокин^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет

²Институт биохимической физики

им. Н.М. Эммануэля РАН

В настоящее время синтезируется большое количество кремниевых нановолокон (НВ) при различной температуре. Интерес к данным наноструктурам проявляется в связи с

широкими перспективами использования их в различных областях науки и технологий, таких как наноэлектроника. Кремниевые нановолокна могут широко применяться в качестве нанопроводов, наноконтактов и различных переключателей. В связи с этим широко изучаются механические свойства данных структур. В экспериментальных исследованиях ¹ проводятся исследования поведения кремниевых НВ при их растяжении и сдавливании.

В большинстве теоретических работ исследуются механические свойства протяженных кремниевых нановолокон различной длины и толщины ¹.

В работе был рассчитан модуль Юнга для кремниевых НВ бесконечной длины в направлении $\langle 110 \rangle$. Результаты, полученные в предложенной работе, хорошо согласуются с литературными данными ².

В данной работе с помощью метода классической молекулярной динамики проводилось теоретическое исследование механических свойств протяженных кремниевых нановолокон в направлении роста $\langle 110 \rangle$ со средним диаметром $\sim 11 \text{ \AA}$ и при длине $\sim 300 \text{ \AA}$ (Рис. 1).

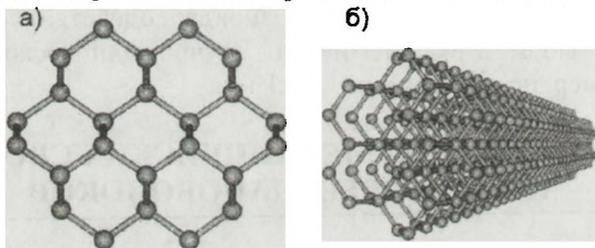


Рис. 1. а – Поперечное сечение нановолокна; б – вид кремниевого нановолокна

Все расчеты проводились при использовании межатомного потенциала Терсоффа ³, который хорошо описывает подобные кремниевые структуры.

Исследование механических свойств проводились путем сжатия и растяжения кремниевых $\langle 110 \rangle$ НВ.

Кроме того, в нанoeлектронике могут играть важную роль многотерминальные соединения на основе кремния.

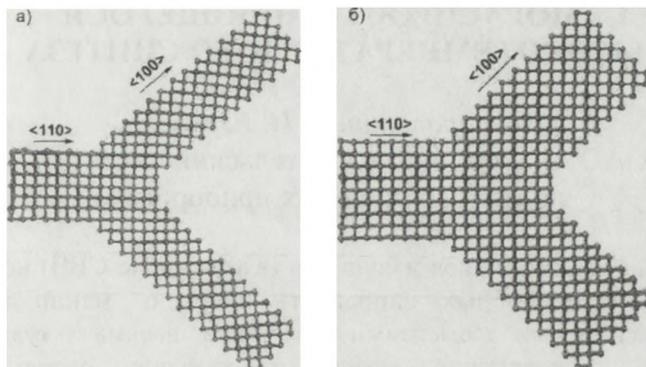


Рис. 2. многотерминальные соединения кремниевых нановолокон Y-типа, с толщиной основания а – ~ 11 Å; б – ~ 15 Å

В предложенной работе проводилось исследование многотерминальных соединений на основе кремния Y-типа (Рис. 2). Направление роста основания НВ - $\langle 110 \rangle$, направление ветвей - $\langle 100 \rangle$ (Si НВ $\langle 110 \rangle - \langle 100 \rangle - \langle 100 \rangle$). Проводилось исследование механических свойств таких структур в зависимости от длины и толщины их ветвей и основания.

Литература

1. Xiaodong Han, Kun Zheng, Yue Fei Zhang, Xiaona Zhang, Ze Zhang and Zhong Lin Wang Low-temperature in situ large-strain plasticity of silicon nanowires. Adv. Mater. 0000, 00, 1–8.
2. Chi Yan Tang, Zhang L.C. and Kausala Mylvaganam The mechanical properties of a silicon nanowire under uniaxial tension and compression, ACAM 2007, Brisbane, Australia.
3. Ma L. et al. // Chemical Physics Letters. 2008. Vol. 452. P. 183–187.
4. Tersoff J.// Phys. Rev. 1988. B. 38. P. 9902.

ГЕНЕРАЦИЯ СВЧ-КОЛЕБАНИЙ В МАТЕРИАЛАХ И ПРОЦЕССАХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А.И. Кирдяшкин, В.И. Юрченко

ОАО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»

Создание источников излучения (в том числе СВЧ) нового поколения, способных направлять энергию, манипулируя конструктивными элементами источника, весьма актуально. Ядерное превращение массы в энергию равномерно рассеивает ее во все стороны. Необходимо изменить это распространение, придать ему резко асимметричную форму в определенном направлении. При этом достигается в 1000 раз большее количество энергии на единицу площади. Инициировать взрыв на основе реакции синтеза сложно, требуются высокие температуры (сотни миллионов градусов). Реакция синтеза выделяет значительно большее количество энергии на единицу массы, чем реакции деления. Относительные количества энергии, выделяемые синтезом и делением, зависят от конструктивных особенностей изделий. Распределение энергии ядерного взрыва в плазме: 70% – рентгеновские лучи в несколько микросекунд на скорости 1000 км/с; 3,5% – гамма-лучи – 1 с; 1,8% – энергия нейтронов; микроволновое излучение – сотые доли процента. Источником микроволнового излучения является плазма, взаимодействующая с магнитным полем, причем распространение и энергии излучений следующие:

- рентгеновское – 10^7 – 10^8 дж·м⁻² на расстояние до 100–500 м;
- ИК и видимое – 10^5 – 10^6 дж·м⁻² на расстояние 1–100 км;
- радио (длина волны 1–100 км) 10^{-1} – 10^2 дж·м⁻² на расстояниях 10^2 – 10^4 км.

Необходимо предложить для обсуждения модель, адекватно объясняющую физическую модель волнового СВЧ

процесса в реакции СВС; модель в виде бесконечной решетки частиц, состояние которых меняется в такт определенным сигналам (процессам). Моделирование свойства «неоднородной каталитической реакции», в ходе которой частицы (ионы) никеля и алюминия взаимодействуют в некоторой пористой среде. По мере того как продукт реакции покрывает частицы, тепло, выделяемое при реакции, изменяет их состояние. При фазовом (резком) переходе в состояние NiAl частица NiAl охлаждается. Тонкость заключается в том, каким образом частицы обмениваются теплом (диффузия, конвекция и т. д.), в какой момент такого взаимодействия возникает возможность синхронного колебания из случайного дезорганизованного поведения частиц. Массив «реагирующих частиц», взаимодействующих между собой, согласно некоторым правилам будет генерировать волны в двухмерном случае. В трехмерном реальном случае это чрезвычайно сложно представить. В химии известны реакции Белоусова – Жаботинского и клеточные автоматы, их моделирующие [3]. Теория объемного заполнения микропор, рассматривает микропору чисто геометрически как часть порового пространства с линейными размерами 0,4-2 нм. Вместе с тем существует энергетическое определение поры как части пространства, в котором адсорбционный потенциал настолько мал, что адсорбцией в нем можно пренебречь. Преимущество энергетического определения состоит в том, что весь поровый объем можно рассматривать как объем эффективно действующего поля. Электроразрядная модель – электроразрядное излучение из нанозазоров. При импульсах длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с и напряженности 200–300 кВ электрическая прочность пробоя ниже у твердых тел, а при длительности 10^{-3} – 10^{-4} с и напряженности 30–70 кВ – у жидкости. Важны движение стенок частиц в зазоре и наличие неоднородностей электрического поля (увеличивающих его напряженность).

Физической основой моделей должен являться принцип возвратности физического состояния взаимодействующих

частиц. Кроме того, характеристика моделей включает наличие обратной связи, целостность фазовых объемов, направленную предварительную активацию, сведение к минимуму диссипативных потерь и радиопрозрачность объема.

Для реализации моделей необходимы аккумуляция энергии на стенках частиц, пробой межчастичного зазора и возможность образования новых стенок.

Пробой не через зазор снижает эффективность на 20–70 % и потери энергии тока в теле частиц до 10%. При удельной поверхности 1–50 см²/Г энергоселективность $2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$. На границе раздела разнородных частиц образуется двойной электрический слой с силой связи до 10^5 кН/м². Микротермоздс соединения кварца ожелезненного 120–340 мВ.

Весьма интересно поведение сжатой газовой среды в межзерновом пространстве при сбросе давления: эффективен водяной пар (газожидкостная среда); поведение газа в нанозазорах сложной конфигурации и при изменении величины зазора; сжатие лишь до определенного предела, а затем автоматический сброс давления.

ТАНДЕМНАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ АЦЕТОФЕНОНА, АЦЕТОНА И ДИЭТИЛОКСАЛАТА В СИНТЕЗЕ 1,3,4,6-ТЕТРАОКСОПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАНА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Е.А. Кириллова, В.О. Козьминых
Оренбургский государственный университет

Известно, что сложноэфирная конденсация Клайзена метилкетон^{ов} с диэтилоксалатом в присутствии основных катализаторов (алкоголята натрия, металлического натрия, гидрида лития) протекает с образованием 1,6-дизамещенных

1,3,4,6-тетраоксогексана, имеющих одноименные заместители R в боковой цепи (1A-C). Сложноэфирные конденсации такого типа ранее были исследованы только на примерах двухкомпонентных реакций. Так, изучена конденсация этилового эфира ацетилпировиноградной кислоты с ацетофеноном в присутствии этилата натрия, в результате которой выделен тетракетон (2, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$). Выход соединения оказался низким, реакция в целом не является препаративной. При повторении этого синтеза с использованием вместо этилацетилпирувата смеси ацетона и диэтилоксалата также было получено соединение (2). Для наиболее хорошо изученных тетракетонов, имеющих арильные заместители R, установлено наличие в растворах равновесия между по крайней мере двумя цепными (1A, 1B) и кольчатой таутомерной формами (1C).

Литературные данные ограничиваются структурами с одинаковыми заместителями R^1 и R^2 , а сведения о тетракетонах, имеющих разноименные заместители, представлены ограниченным числом публикаций. Приводятся данные о соединениях, имеющих как фенильный, так и метильный заместители, а также о $\text{Ag}^1\text{-Ag}^2$ -замещенных тетракарбонильных соединениях.

Сравнительно недавно было установлено, что 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения, имеющие различные заместители по бокам цепи, участвуют в кольчато-кольчатых интерконверсиях. Кроме того, форма 1B, существующая в твердом состоянии и в неполярных растворах, находится в подвижном таутомерном равновесии со структурами 3 и 4. Детальное исследование таутомерных равновесий и кольчато-кольчатых интерконверсий такого рода может быть использовано в разработке новых перспективных полифункциональных наноматериалов.

Для изучения строения и свойств перспективных для будущего применения в нанотехнологии структур нами разработан метод получения 1,3,4,6-тетраоксопроизводных гексана с различными арильными и алкильными заместителями R^1 и R^2 . В настоящей статье мы приводим

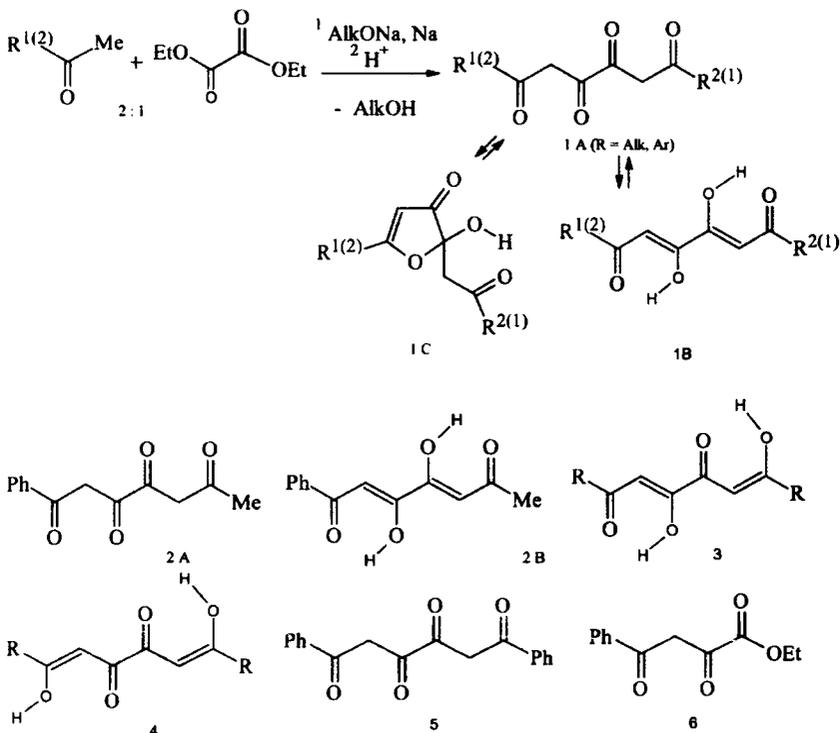
данные о получении и особенностях строения одного из таких соединений – 1-фенилгептан-1,3,4,6-тетраона (2).

Нами изучена трехкомпонентная реакция ацетофенона, диэтилоксалата и ацетона в присутствии натрия в среде толуола. В результате этого выделен продукт (2) с выходом 43% (по данным Шмитта, при использовании системы ацетон-диэтилоксалат с дальнейшей обработкой ацетофеноном выход аналогичного соединения составил 34%, по данным К. Баленовича – 54 %). Кроме того, неожиданно было выделено второе соединение – 1,6-дифенилгексан-1,3,4,6-тетраон, структура которого была подтверждена сравнением с известным соединением (5).

В ИК-спектре соединения (2) присутствуют широкие полосы 1600 и 1570 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп двух сопряженных ОН-хелатных циклов с внутримолекулярной водородной связью (ВВС) типа $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$. Полосы 1302, 1252, 1225, 1165 см^{-1} , а также поглощение в области более низких частот являются индивидуальной характеристикой данного соединения, а приведенные частотные характеристики отвечают за деформационные, мостиковые и другие разновидности C–H и C–C колебания скелета молекулы. Поглощение в области более 1600 до 2000 см^{-1} отсутствует, что подтверждает хелатную структуру соединения (2).

По-видимому, трехкомпонентная тандемная реакция протекает с образованием промежуточного продукта – 2,4-дикетоэфира (6). Реакция при этом не является хемоселективной, поскольку выделен побочный продукт взаимодействия интермедиата с равновесным ацетофеноном. Отсутствие хемо- и региоселективности в кольчатых таутомерах полученного нами соединения (2) подтверждает обратимость конденсации Клайзена. В известной мере это согласуется с литературными данными, даже при проведении двухкомпонентных реакций выходы тетракетонов с различными заместителями низкие, что также свидетельствует об обратимости реакции конденсации Клайзена и о сопутствующих реакциях. Такое протекание

данной реакции ранее не обнаруживалось, тандемный процесс также отмечен нами впервые (рис.).



В дальнейшем предстоит исследовать особенности протекания конденсации на различных примерах (как ароматических, так и алифатических кетонов). Широкие возможности и перспективы таких превращений открываются также при изменении порядка добавления реагентов, их соотношения и с использованием различных оснований (металлический натрий, гидрид натрия). Синтезируемые тетракетоны являются перспективными полифункциональными наноматериалами, которые могут быть успешно использованы в органическом синтезе и нанотехнологии.

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ В НАНОРЕАКТОРАХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫХ ОБОЛОЧКАХ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КРУПНОТОННАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.И. Кодолов^{1,2}, Н.В. Хохряков^{1,3}

¹НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО
РАН

²Ижевский государственный технический университет

³Ижевская государственная сельскохозяйственная
академия

Процессы получения наноструктур различной природы и формы в нанореакторах полимерных матриц перспективны, поскольку являются сравнительно энергоэкономичными и не сопровождаются выделением большого количества побочных продуктов. Основное назначение нанореакторов состоит в содействии образования активированного комплекса и снижении энергии активации основной реакции между реагентами. Процессы в нанореакторах заключаются в заполнении их растворами реагентов. После удаления растворителя за счет координации реагентов в соответствующем объеме нанореактора образуются комплексы, близкие по размерам и энергетическому состоянию к необходимому переходному состоянию, из которого может образоваться определенная наноструктура.

Для получения той или иной формы наноструктуры и прогноза соответствующего процесса в нанореакторах целесообразно определить критические параметры, характеризующие геометрию и энергетику нанореакторов и температурные условия процесса. К таким параметрам относим критический объем нанореактора, критическую энергию взаимодействия реагентов со стенками нанореактора и критическую температуру. Проведенный анализ показал, что доля определенной формы наноструктур зависит от

продолжительности процесса и может быть описана формулой, близкой по форме к уравнению Авраами.

На основании полученных результатов вычислительных экспериментов выбраны в качестве полимерных матриц: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилхлорид (ПВХ), поливинилацетат (ПВА), смесь ПВС с полиэтиленполиамином (ПЭПА), производные поливанадиевой кислоты. Полученные гели насыщались соответствующими реагентами, включающими соли или оксиды меди, никеля, кобальта, железа, серебра, ацетилацетонаты меди, поливиниловый спирт (ПВС – для производных поливанадиевой кислоты). Обычно выдержка при температуре 350 °С обеспечивает структурирование с образованием нанотубуленов, содержащих металлы со средним размером около 50 нм. При температуре 200 °С образуются слоистые нанопленки толщиной до 5 нм с металлсодержащими нанокристаллами между слоями. Нанопродукты исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микродифракции.

При использовании в качестве полимерной матрицы производных поливанадиевой кислоты, содержащих хром или молибден, повышение температуры может привести к разрушению ксерогеля. Поэтому для получения многослойных углеродных нанотрубок ксерогель помещают между угольными электродами и ведут процесс под напряжением 12 В при температуре 90 °С. Результатом синтеза являются изогнутые нанопроволоки диаметром до 20–40 нм в углеродных оболочках, состоящих из нескольких цилиндрических изогнутых под углом 120° трубок. Толщина углеродной оболочки в зависимости от используемых реагентов и матриц меняется от 2 до 5 нм.

Активность наноструктур и наносистем довольно высока, что позволяет вводить в модифицируемые материалы

сверхмалые количества их при получении высокого положительного эффекта изменения нужных характеристик.

Определенной ориентировкой (в конкретном примере для модификации бетонов) могут быть прогностические исследования с помощью квантово-химического адаптированного аппарата. В качестве примера можно привести результаты вычислительного эксперимента, прогнозирующего влияние гидроксилсодержащего фуллерена на воду. Согласно вычислительному эксперименту, проведенному с использованием программного продукта квантовой химии, влияние такой наночастицы распространяется на более чем четыре молекулы воды с увеличением в 2–7 раз энергии водородной связи и поддержанием на этом уровне влияния наночастицы после четвертого акта взаимодействия.

Вычислительные эксперименты позволили выдвинуть гипотезу механизма влияния наноструктур на соответствующие среды. Предполагается, что передача влияния активных наночастиц обусловлена установлением резонанса колебаний связей наноструктур с колебаниями отдельных связей среды, т.е. на начальном этапе подбора сред и наноструктур, соответствующих этим средам, необходимым условием должно быть равенство частот колебаний связей наноструктуры и среды.

По результатам вычислительных исследований и экспериментальных работ выявилось различие в критических концентрациях наноструктур, содержащих различные металлы. Например, для пенобетонов максимум увеличения прочностных характеристик достигался при 0,0033% наноструктур, содержащих медь, и при 0,0066% наноструктур, содержащих никель. Для равномерного распределения сверхмалых количеств нанодобавки перед совмещением с композицией готовят «затравочную смесь», которая включает растворитель, наноструктуры и поверхностно-активное вещество.

Такой же подход используется для получения полимерных композиций, клеевых систем и т.п. материалов. Процесс

самоорганизации материала под влиянием сверхмалых количеств наноструктур требует досконального исследования.

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОПОРОШКОМ ВОЛЬФРАМА

В.В. Козлов

Институт химии нефти СО РАН

Каталитическая конверсия метана в ценное нефтехимическое сырье представляет значительный интерес как эффективный способ утилизации природного газа. В ряде ранее опубликованных работ показано, что на катализаторах Mo/HZSM-5 конверсия метана при температурах реакции 700–800 °С может достигать 8 % и более, а селективность по бензолу – 70 % и выше [1–4].

Активность металлов, используемых для приготовления катализаторов неокислительной конверсии метана, уменьшается в ряду: Mo > W > Fe > Cr [5]. Процесс ароматизации метана обычно проводится при температурах 700–750 °С, и конверсия, достигаемая при этих температурах, низка, что обусловлено термодинамическими ограничениями. Достижение конверсии метана 20 % возможно только при температуре 800 °С. Однако при такой высокой температуре катализаторы, содержащие Mo, быстро теряют свою активность вследствие зауглероживания их поверхности. Кроме того, при температурах выше 700 °С происходит сублимация Mo, что приводит к изменению состава катализатора. И хотя на сегодня Mo-содержащие цеолиты изучены наиболее полно, катализаторы W/HZSM-5 имеют некоторые преимущества в данном процессе, так как они обладают более высокой термической устойчивостью [6].

Целью данной работы являлось изучение кислотных и каталитических свойств W-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана.

Катализаторы были приготовлены методом сухого механического смешения в вибрмельнице цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и наноразмерного порошка (НПП) W, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона [7], с последующей термообработкой при 550 °С в течение 4 ч. Содержание НПП вольфрама в катализаторе варьировали от 3,0 до 10,0 мас.% .

Исследования активности катализаторов, содержащих различное количество нанопорошка W, в конверсии метана показали, что для всех образцов характерен определенный индукционный период, после которого активность катализаторов достигает максимальных значений, и затем происходит постепенное ее снижение со временем реакции. Длительность индукционного периода зависит от концентрации введенного в цеолит вольфрама. По истечении определенного промежутка времени конверсия метана резко возрастает. Наибольшая степень превращения метана достигается после 60 мин реакции на цеолите, содержащем 8,0 % W, и составляет 14,8 %. Высокую активность после 100 мин работы показал катализатор 10,0 % W/HZSM-5, однако затем она резко падает. Цеолит с добавкой 4,0 % W характеризуется более высокой по сравнению с другими образцами стабильностью работы, в то же время он значительно уступает по своей активности образцу 8,0 % W/HZSM-5.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД). Показано, что добавление к цеолиту НПП W приводит к снижению силы и концентрации кислотных центров. С ростом содержания нанопорошка W в цеолите от 1,0 до 6,0 %

наблюдается смещение максимумов термодесорбционных пиков в низкотемпературную область, что свидетельствует о снижении силы кислотных центров. Для образцов, содержащих 8,0 и 10,0 % НРП W, наблюдается некоторое возрастание силы кислотных центров, на что указывает сдвиг температурных максимумов пиков в область более высоких температур. Концентрация кислотных центров обоих типов также уменьшается с введением в цеолит от 1,0 до 6,0 % НРП W. При добавлении к цеолиту 8,0 и 10,0 % нанопорошка W происходит небольшое повышение концентрации кислотных центров обоих типов и увеличение силы высокотемпературных центров. Изменение кислотных характеристик при введении вольфрама в цеолит можно объяснить, по-видимому, перераспределением кислотных центров цеолита по силе, а также образованием новых активных центров, в состав которых входит модифицирующая добавка.

Литература

1. Meriaudeau P., Tiep Le V., Vu T.T. Ha. // *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*. 1999. Vol. 144. P. 469–471.
2. Шетиан Лю, Линшенг Ванг и др. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41, № 1. С. 148–160.
3. Jun-Zhang Zhang, Mervyn A. Long, Russell F. Howe. // *Catalysis Today*. 1998. Vol. 44. P. 293–300.
4. Yuying Shu, Masaru Ichikawa. // *Catalysis Today*. 2001. Vol. 71. P. 55–67.
5. Weckhuysen W.N., Wang D., Prosynck M.P., Lunsword Y.H. // *J. Cat.* 1998. Vol. 175. P. 338–346.
6. Yide Xu, Liwu Lin. // *Applied Catalysis A: General*. 1999. Vol. 188. P. 53–67.
7. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. // *Физика и химия обработки материалов*. 1978. № 4. С. 24–29.

ЭВОЛЮЦИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

Г.П. Копица¹, В.К. Иванов², А.Е. Баранчиков²

¹ Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова РАН

² Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Для получения современных оксидных наноматериалов в последнее время наиболее широко используются так называемые методы «мягкой химии», основанные на синтезе наноструктур из водных растворов солей соответствующих металлов при относительно низких (до 200–300 °С) температурах. Структура получаемых таким образом материалов в существенной степени предопределяется структурой промежуточных аморфных веществ.

В связи с этим особое значение имеет анализ фрактальных характеристик аморфных гидроксидов металлов. Хорошо известно, что агрегация коллоидных частиц в растворах с образованием фрактальных кластеров является достаточно распространенным явлением, тем не менее анализ влияния условий получения ксерогелей на их фрактальную размерность в литературе практически отсутствует.

В настоящей работе в широком температурно-временном диапазоне методами рассеяния нейтронного излучения исследовано влияние термической и гидротермальной обработки на физико-химические характеристики гидратированного диоксида циркония. Синтезирован ряд образцов $ZrO_2 \cdot xH_2O$ с различной химической и термической предысторией и проведен их анализ с использованием ряда методов, в том числе малоуглового рассеяния нейтронов, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термического анализа.

Впервые показано, что фрактальная структура продуктов термической и гидротермальной обработки ксерогелей $ZrO_2 \cdot xH_2O$, сохраняется в широком интервале условий обработки, при этом варьирование условий синтеза позволяет получать порошки с заданными фрактальными характеристиками.

Работа выполнена в рамках гранта Роснауки (ГК №02.513.11.3352 от 01.08.2007 г).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНИЦИИРОВАННЫЙ КРЕКИНГ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ МИКРОСФЕР ЗОЛ ТЭЦ

А.К. Головки, М.А. Копытов, А.Г. Анищ¹

Институт химии нефти СО РАН

¹**Институт химии и химической технологии СО РАН**

Вследствие сокращения объёмов добычи и удорожания легких нефтей вопрос углубления процесса переработки нефти с каждым днём становится более актуальным.

Задачей в ходе нашей работы был поиск способов и условий активации высокомолекулярных компонентов тяжёлого нефтяного сырья химическими реагентами, физическими воздействиями и новыми добавками на основе МС (магнитной фракции микросфер зол ТЭЦ) с получением дополнительного количества светлых фракций.

МС представляют собой сферические пустотелые объекты, их выбор обусловлен тем, что они обладают высокой удельной поверхностью и содержат оксиды железа и марганца, которые могут проявлять каталитические свойства. Кроме того, МС являются доступным и дешёвым сырьём, использование которого решает также проблему утилизации зол ТЭЦ.

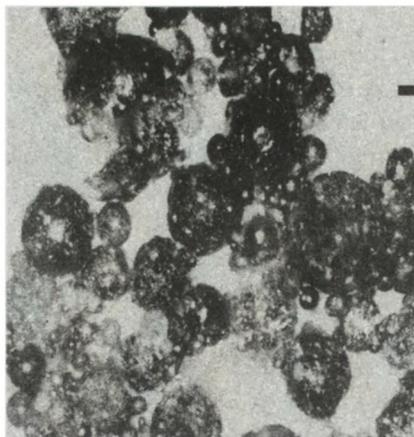


Рис.1. Микрофотография МС

Получение жидких продуктов («синтетической нефти») осуществляли низкотемпературным термическим крекингом тяжелого водорододефицитного углеродсодержащего сырья, предварительно механообработанного или озонированного.

В качестве объектов были исследован мазут нефти Зуунбаянского месторождения ($>365\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$), полученный при ее перегонке.

МО (механообработка) осуществлялась на шаровой мельнице АГО-2, барабан которой представляет собой полый стальной цилиндр объемом 10 см^3 . Ускорение воздействующих тел в экспериментах составляло 60 g. Время МО – 10 мин. В качестве инертной среды использовали аргон.

Термолиз (крекинг) образцов проводили в герметичном реакторе при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, в течение 2 ч. Условия синтеза приведены в таблице.

Данные фракционного состава продуктов термолиза представлены на диаграммах рис. 1 и 2. Из данных представленных на рисунках, видно, что предварительная обработка (МО, озонлиз) и термолиз мазута в присутствии МС приводят к увеличению выхода лёгких фракций.

Условия синтеза

№ п/п	Предварительная обработка	Термолиз (450 °С, 2 ч.)	
		Наименование	Кол-во, мас. %
1	Мазут без обработки	-	-
2	Мазут без обработки	МС	2,0
3	Механообработка (10 мин)	-	-
4	Механообработка (10 мин)	МС	2,0
5	Озонирование (25 г/кг)	-	-
6	Озонирование (25 г/кг)	МС	2,0

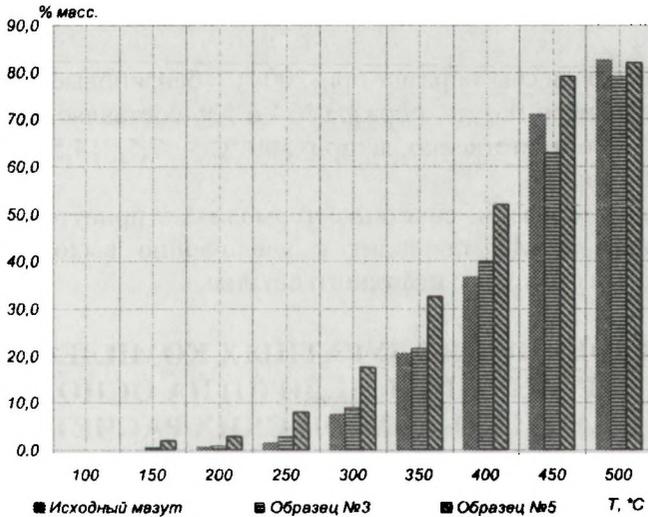


Рис. 2. Термогравиметрический анализ образцов, полученных при температуре 450 °С: выход фракций

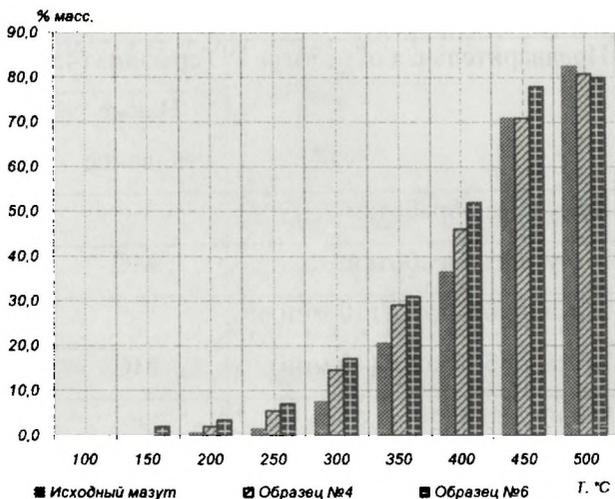


Рис. 3. Термогравиметрический анализ образцов, полученных при температуре 450 °С: выход фракций

Потеря массы образца при 200 °С (бензиновые фракции) для исходного мазута, образца №4 и №6 составляет – 0,5, 2,0 и 3,5 % соответственно, а при 300 °С – 7,5, 14,5 и 17,0 % соответственно.

Таким образом, сочетание термоллиза в присутствии МС, озоноллиза и МА приводит к увеличению выхода легких фракций из тяжелого нефтяного остатка.

СТРОЕНИЕ ВИОЛУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II) НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Н.М. Коротченко, О.Х. Полещук¹, Н.А. Скорик

Томский государственный университет

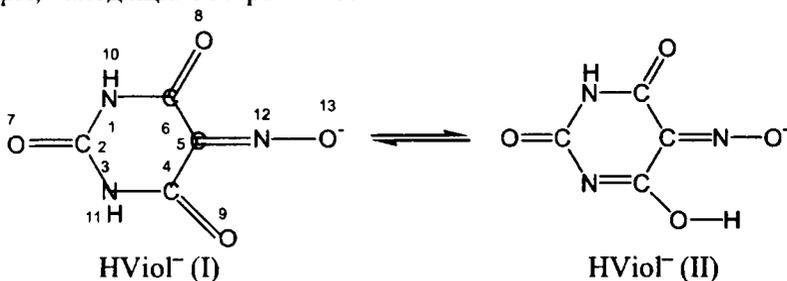
¹Томский государственный педагогический университет

Вопросы структуры комплексов *d*-металлов с органическими лигандами являются очень важными при

изучении комплексных соединений вообще и для железа (III) и меди (II) в частности.

Виолуровая кислота H_2Viol – производная от барбитуровой кислоты – типичный лиганд, содержащий в своей структуре донорные атомы кислорода и азота, за счет которых возможна координация комплексообразователей.

В водных растворах, содержащих виолуровую кислоту и соли железа (III) или меди (II) при pH 2, методом изомольярных серий установлено доминирование комплексов состава 1:1 с протонированным лигандом виолуровой кислоты $HViol^-$: $[FeHViol]^{2+}$ и $[CuHViol]^+$. Гидровиолурат-ион в растворе способен существовать в виде двух таутомерных форм, находящихся в равновесии:



В условиях избытка металла ($C_M:C_L=2:1$) и с учетом гидролиза катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} pH-метрически найдены константы устойчивости комплексов $[FeHViol]^{2+}$ и $[CuHViol]^+$. Бóльшая устойчивость комплекса железа (III) $[FeHViol]^{2+}$ по сравнению с комплексом меди (II) $[CuHViol]^+$ объясняется увеличением заряда катиона при переходе от Cu^{2+} к Fe^{3+} .

Учитывая известное сродство катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} к донорным атомам кислорода и азота, а также тот факт, что у виолуровой кислоты первым диссоциирует протон оксимной группы, можно предположить, что ион $HViol^-$ координируется катионами металлов через кислород оксимной группы.

Проведенные квантово-химические расчеты методом B3LYP/6-31G(d) для комплексов $[CuHViol]^+$ и $[FeHViol]^+$ подтверждают участие донорных атомов кислорода оксимной

и карбоксигруппы лиганда в образовании связи с комплексообразователем и позволяют предположить следующие структуры этих комплексов:

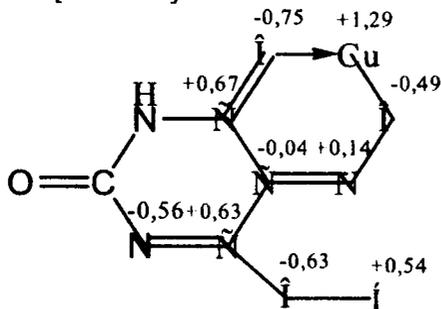
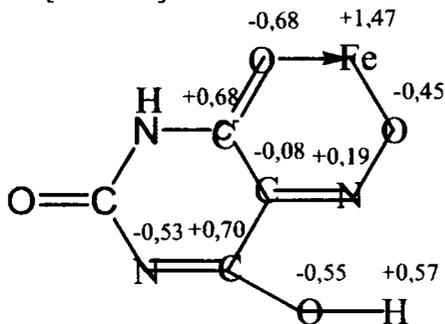
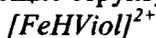


Таблица 1. Результаты расчета энергии связывания D_e и индекса Виберга донорно-акцепторной связи W_{D-A} комплексов $[\text{FeHViol}]^{2+}$ и $[\text{CuHViol}]^+$ методом B3LYP/6-31G(d)

Комплекс	D_e , ккал/моль	W_{D-A}		
		M-O(8)	M-O(13)	M-N(12)
$[\text{FeHViol}]^{2+}$	453,5	0,308	0,467	0,164
$[\text{CuHViol}]^+$	221,0	0,236	0,307	0,112

Примечание* W_{D-A} – индекс Виберга, характеристика порядка донорно-акцепторной связи.

Таблица 2. Результаты расчетов длины связей в лиганде HViol^- и в координационном узле комплексов $[\text{FeHViol}]^{2+}$ и $[\text{CuHViol}]^+$ методом ВЗЛР/6-31G(d)

Связь	Длина связей d, Å				Экс п
	Рассчитанная				
	$\text{HViol}^-(\text{I})$	$\text{HViol}^-(\text{II})$	$[\text{FeHViol}]^{2+}$	$[\text{CuHViol}]^+$	
C(4)–C(5)	1,45	1,46	1,46	1,48	1,54
C(5)–C(6)	1,45	1,47	1,47	1,48	1,54
C(6)=O(8)	1,23	1,23	1,26	1,28	1,22
C(4)=O(9)	1,23	-	-	-	1,22
C(4)–O(9)	-	1,33	1,29	1,32	1,43
C(5)=N(12)	1,38	1,34	1,34	1,30	1,34
N(12)–O(13)	1,25	1,29	1,26	1,28	1,22
O(9)–H(11)	-	1,03	0,99	0,98	0,97
N(3)–C(4)	1,43	-	-	-	1,43
N(3)=C(4)	-	1,31	1,34	1,29	1,15

В структурных формулах протонированных виолуратных комплексов железа (III) и меди (II) указаны заряды $\pm\delta$ на атомах, рассчитанные в приближении к натуральным связывающим орбиталям (NBO). В табл. 1 приведены значения индексов Виберга, характеризующие прочность ковалентной связи металл-кислород.

Видно, что $W_{\text{D-A}}$ связи оксимного и карбоксильного атомов кислорода с катионом металла выше, чем связи атома азота с комплексообразователем. Анализ длин связей, полученных для лиганда HViol^- и комплексов $[\text{FeHViol}]^{2+}$ и $[\text{CuHViol}]^+$ (табл. 2), сравнение их с экспериментально найденными, также подтверждают предложенный выше способ координации катионами Fe^{3+} и Cu^{2+} кислотного остатка виолуровой кислоты, находящегося в таутомерной форме II.

СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ – «КВАНТОВЫХ ТОЧЕК» В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ – ЩЕЛОЧЬ

*Е.П. Леванова¹, С.Г. Шевченко¹,
В.А. Грабельных¹, Э.Н. Сухомазова¹,
Н.В. Руссавская², А.Н. Сапожников³,
В.И. Смирнов¹, Н.А. Корчевин²*

¹Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН

²Иркутский государственный университет путей
сообщения

³Иркутский институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН

Полупроводниковые материалы типа $A^{II}B^{VI}$, где A^{II} – металл подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg), B^{VI} – халькоген (S, Se, Te), занимают важное место в полупроводниковой электронике [1]. Наблюдаемая миниатюризация функциональных элементов микросхем требует использования наноразмерных материалов [2].

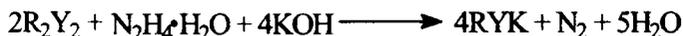
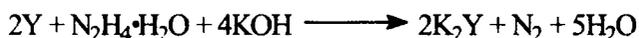
Уменьшение размеров макроструктурных единиц до наноуровня обуславливает существенные изменения свойств, вызванные квантово-размерными эффектами и возрастающей ролью поверхностных атомов и взаимодействий. Одной из основных проблем синтетической нанохимии является сегодня стабилизация наночастиц.

Для получения наночастиц $A^{II}B^{VI}$ применяют разнообразные методы, в том числе конденсацию из растворов [2, 3]. Использование водных растворов халькогенидов щелочных металлов (например, Na_2S , Na_2Se , Na_2Te) сталкивается с трудностями регулирования размеров наночастиц [4]. С этой целью в реакционную смесь добавляют лиганды, которые стабилизируют образовавшиеся наночастицы. В качестве лигандов-стабилизаторов, помимо

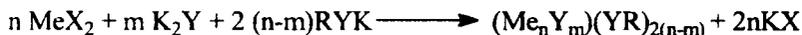
ПАВ, трифенилфосфина, некоторых аминов, применяют тиолы (н-октантиол, тиофенол и др.) [2, 5]. Селенолы и теллуры ввиду их труднодоступности не использовались.

В данной работе предлагается новый синтетический подход организации монодисперсных полупроводниковых гетеронаноструктур селенида кадмия CdSe/SeCH₂CH₂OH и CdSe/SeCH₃ типа ядро – оболочка. Фактически сделан первый шаг в получении широкого ряда наночастиц типа A^{II}B^{VI}, стабилизированных остатками YR, где Y=S, Se, Te и R – органический радикал.

Предлагаемый способ заключается во взаимодействии соли металла (MeX₂, где Me=Zn, Cd, Hg) с элементарным халькогеном (S, Se, Te) и одновременно органическим дихалькогенидом R₂Y₂ (Y=S, Se, Te; R – органический радикал) в системе гидразингидрат – щелочь. В этой системе наблюдается восстановительная активация халькогена и дихалькогенидов [6].



Полученные гомогенные растворы объединяют и добавляют к водному раствору соли MeX₂.

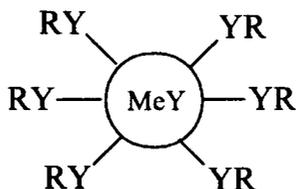


Me=Zn, Cd, Hg; X=Cl, Br, NO₃, CH₃COO и др. ;

Y=S, Se, Te; R=CH₃, C₂H₅, HOCH₂CH₂, n-C₈H₁₇ и др. ;

n=10-30; m=8-24.

В результате реакции образуются частицы следующего строения:



Доказательство наноразмерности полученных частиц CdSe/SeCH₂CH₂OH основывалось на комплексном использовании методов рентгенографии, флуоресценции, УФ- и КР- спектроскопии. Полученные результаты характеризуют наличие наночастиц двух различных размеров: 5–10 нм для CdSe/SeCH₃ (зеленая флуоресценция) и 10–30 нм для CdSe/SeCH₂CH₂OH (желтая флуоресценция). Наличие стабилизирующей органической фазы подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеивания.

Литература

1. Берченко Н.Н. и др. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М.: Воениздат. 1982. 208 с.
2. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 811.
3. Хайфутдинов Р.Ф. // Усп. химии. 1998. Т. 67, № 2. С. 125.
4. Gautan U.K., Ghosh M., Rao C.N. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 381. P. 1.
5. Vossmeier T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. №. 51. P. 12881.
6. Дерягина Э.Н., Руссавская Н.В., Паперная Л.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 11. С. 2395.

Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского государственного университета путей сообщения

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*Л.А. Аркатова¹, Л.Н. Курина¹, Н.И. Косова¹,
В.Н. Белоусова¹, Ю.С. Найбророденко², Н.Г.
Касацкий²,
Н.Н. Голобоков²*

¹Томский государственный университет

²Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Использование природного газа, основным компонентом которого является метан, в качестве энергетического и химического сырья становится важным аспектом природопользования и народного хозяйства. Однако несмотря на увеличивающиеся объемы газодобычи и изменение мирового баланса источников энергии в сторону природного газа за счет нефти и каменного угля, а также резкий всплеск интереса исследователей к проблемам химической переработки газа, доля последней пока остается на низком уровне, составляя менее 2,5% объема его годовой добычи, что связано главным образом со сложностью активации молекулы метана.

В лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета ведутся разработки по созданию высокоактивных и стабильных катализаторов для процесса углекислотной конверсии природного газа (метана) с привлечением нетрадиционного метода приготовления катализаторов – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Базисный компонент катализатора – Ni_3Al , обладающий высокой стабильностью, жаропрочностью и устойчивостью в агрессивных средах. При стехиометричном (т.е. 13,4 мас. % Al, 86,6 мас. % Ni) составе катализатора степени конверсии метана и углекислого газа

относительно невелики. При постепенном увеличении содержания никеля (до 90 мас.%) конверсии возрастают до 76% (по CH_4), 89 % (по CO_2). При дальнейшем увеличении содержания никеля в системе Ni–Al до 92,5 мас.% (т.е. 5,9 мас. % Ni относительно интерметаллида стехиометрического состава Ni_3Al) каталитические показатели значительно улучшаются, причем степени конверсии метана и диоксида углерода достигают 96 и 98% соответственно. Использование чистого металлического никеля нецелесообразно в связи с интенсивным зауглероживанием и спеканием.

Методом РЭМ было показано, что самый активный исходный образец представляет собой относительно однородную поверхность с ярко выраженными полусферическими фрагментами, размер которых колеблется в диапазоне от 2 до 5 мкм (рис. а). Поверхность отдельных глобул представляется гладкой с небольшими шероховатостями.

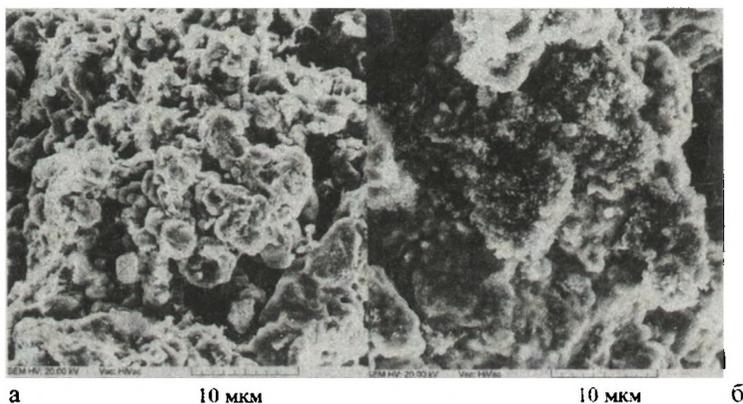


Рис. Морфология катализатора на основе Ni_3Al (92,5 мас. % Ni) до (а) и после (б) испытаний в процессе УКМ (условия: температура 600–950 °С, мольное соотношение $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$, $V(\text{CO}_2+\text{CH}_4) = 100$ мл/мин.)

После каталитических испытаний (рис. б) данный образец претерпел некоторые морфологические изменения. На фоне выраженных глобулярных, относительно гладких структур, наблюдаемых в первоначальном образце, хорошо просматриваются новообразования. Они представляют собой агрегаты, состоящие из значительного количества малых глобул диаметром от 500 нм до 1 мкм. Данные глобулы имеют неоднородную окраску, что свидетельствует о многофазности системы. Согласно элементному анализу данные фрагменты обогащены углеродом, что говорит о незначительном углеотложении. Таким образом, методом РЭМ доказано незначительное изменение структуры катализаторов, исследованных в данной работе.

Методом РФА показано, что основной фазой во всех катализаторах является Ni_3Al с незначительным количеством Ni и $NiAl$. В ходе каталитических испытаний фазовый состав всех образцов существенно изменяется, при этом сохраняется фаза Ni_3Al и происходит частичное окисление никеля до NiO .

В целом в работе показано, что каталитическая активность полученной системы обусловлена ее гетерофазностью, причем формирование активных центров поверхности контакта происходит в процессе взаимодействия катализатора с реакционной средой. Сделано предположение, что активность системы может быть обусловлена присутствием в ней фазы металлического Ni , однако не исключается роль межфазных границ. Несмотря на образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора, за исследуемый период не происходит снижения его каталитической активности, напротив, наблюдается разработка системы. Кроме того, пористая структура исходного образца сохраняется в условиях реакции углекислотной конверсии метана.

Дальнейшие исследования данной системы с точки зрения выявления природы активных центров, а также стабильности работы ее в условиях углекислотного риформинга метана, изучения механизма и кинетики реакции на ней представляют научный и практический интерес.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К.Л. Костылева, О.М. Ищенко, Н.В. Захарова,

А.А. Малков, А.А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)

Известно, что в твердых телах состав, структура и свойства взаимосвязаны между собой и определяют их возможное поведение в различных технологических процессах. Поэтому определение состава, в том числе фазового, является важнейшей задачей, стоящей перед исследователями при разработке и получении твердофазных материалов. Однако существующая информация относится, как правило, к объемным характеристикам кристаллических твердых тел, в то время как необходимы данные о состоянии их поверхности, которые могут отличаться для объемных структурных единиц. И эти отличия могут быть существенными, особенно для объектов, структурно-фазовые превращения которых под воздействием термической обработки в поверхностном слое начинают проходить при значительно более низких температурах по сравнению с его объемом [1]. Все это обуславливает необходимость оценки и контроля не только фазового состава объема твердофазного материала, но и его поверхностного слоя.

Проведенные ранее исследования с использованием потенциометрической методики, которая заключается в измерении потенциала окислительно-восстановительной системы ферро-ферри в водной суспензии, показали опережающие фазовые трансформации на поверхности по сравнению с объемом диоксида титана [2]. Однако этот метод является достаточно

трудоемким. Кроме того, дисперсные материалы должны находиться в растворе.

Поэтому в данной работе на примере диоксида титана, продемонстрированы возможности электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) для исследования изменения состояния поверхностного слоя в процессе фазовых превращений анафаз – рутил при последовательной термообработке в интервале 200–900 °С, а также порошка диоксида титана марки P25 (Degussa), содержащего одновременно анатазную и рутильную модификации.

В качестве исходного образца использовали нанокристаллический диоксид титана анатазной модификации, полученный путем контролируемого гидролиза тетрахлорида титана с последующим высушиванием и термообработкой при 200 °С. Спектры ЭСДО были получены на спектрофотометре Specord M40, снабженном приставкой для измерения отражения с интегрирующей сферой, позволяющем снимать спектры относительно оптического эталона (MgO) в УФ- и видимой областях (200– 900 нм). Характеризацию объектов по спектрам ЭСДО проводили по краю полосы поглощения методом касательных [3, 4], а также на основании кривых аппаратного дифференцирования. Рентгенофазовый анализ объема диоксида титана проводили на дифрактометре ДРН-401 «Дифрэй» с использованием $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha\text{средн}}=1,5412$ нм) в диапазоне углов 20–65° (2 θ).

На основе полученных результатов было отмечено, что для образцов диоксида титана, термообработанных в интервале 200–600 °С, по данным РФА в объёме преобладает анатазная модификация, в то время как положение края полосы поглощения в спектрах ЭСДО образцов, полученных при температуре термообработки $T_0 \geq 600$ °С, составляет 410 нм; соответствующее рутильной модификации TiO_2 , по сравнению с положением края полосы поглощения образца диоксида титана с $T_0 = 200$ °С – 380 нм, отвечающее анатазной фазе.

Анализ кривых аппаратного дифференцирования спектров ЭСДО позволил детализировать наблюдаемый характер трансформации поверхностного слоя диоксида титана, показав,

что для образца с $T_0 = 800$ °С поверхность представлена преимущественно рутильной модификацией, в то время как в объеме, по данным РФА, отчетливо фиксируется наличие анатазной формы диоксида титана, составляющей 23%.

Таким образом, предлагаемые подходы с использованием ЭСДО и РФА позволяют проводить сопоставительный анализ характера фазовых превращений, протекающих на поверхности и в объеме при прокаливании TiO_2 анатазной модификации, и доказать опережающее фазовое превращение в рассматриваемой твердофазной матрице в поверхностном слое по сравнению с объёмом. Развиваемые подходы могут быть реализованы при оценке характера фазовых трансформаций других твердофазных матриц.

Литература

1. Киселев В.Ф. Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
2. Богатырев М.Ю., Корсаков В.Г. // Формирование и свойства высокодисперсных систем: Межвуз. сб. науч. тр. /ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1989. С. 108–117.
3. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Журн. физич. химии. 1975. Т.49, № 10. С. 2535–2537.
4. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-03-12038-офи и 08-03-00803а)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ВНЕДРЕННЫМИ АТОМАМИ Fe^{3+} И Mn^{2+} ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

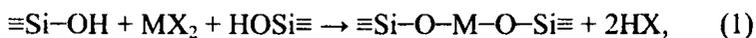
Е.В. Кравец, В.А. Свидерский
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

Одним из важнейших направлений нанотехнологии является получение наноразмерных порошков. Перспективный метод получения наноматериалов – золь-гель технология. Преимущество этого процесса заключается в использовании реакций гидролитической поликонденсации кремнийорганических соединений, в частности тетраэтоксисилана и его промышленных продуктов этилсиликатов [1].

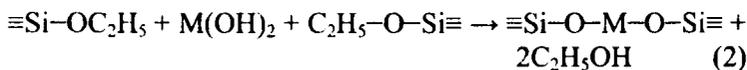
Результаты изучения процессов и механизмов структурорегулирования в гелевых системах найдут практическое применение при реализации золь-гель процесса в современных химических технологиях, например при создании высокоэффективных сорбентов, специализированных покрытий, биологически активных соединений и др.

Исходными веществами для получения наноразмерных полиметаллосилоксанов были: этилсиликат-40, органический растворитель – изопропанол, химический регулятор структурообразования – диметилацетамид, катализатор – водный раствор аммиака (pH=12), соли металлов – FeCl₃, MnCl₂.

Внедрение гетероатома в силоксановый скелет можно отобразить следующими схемами:



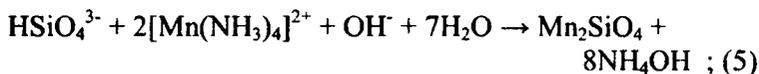
где X=Cl⁻, OCOCH₃⁻, NO₃⁻



Образование полиметаллосилоксанов подтверждается термодинамическими расчетами. Изменение энергии Гиббса реакций рассчитывалось по уравнению

$$\Delta G_p^0 = \sum v_i \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum v_i \Delta G_{\text{вих}}^0 \quad (3)$$

Наиболее вероятные реакции, которые протекают в щелочной среде в присутствии соединений железа и марганца:



ΔG_p^0 для реакций (4),(5),(6) соответственно равняется: $-44,56$, $-189,56$, $-45,38$ кДж/моль . Отрицательное значение изменения энергии Гиббса данных реакций свидетельствует о высокой вероятности их прохождения.

ИК-спектроскопические исследования подтверждают образование связей Si—O—M—O—Si. Об этом свидетельствует смещение характеристической полосы поглощения ν_{as} Si—O 1093 см^{-1} в ИК-спектрах полученных полиметаллосилоксановых ксерогелей относительно этой же полосы поглощения в ИК-спектрах кремнезема (без гетероатома) [2]. В механической смеси ксерогелей кремнезема и исходных солей металлов смещение характеристической полосы поглощения ν_{as} Si—O 1093 см^{-1} не наблюдается.

Так, смещение характеристической полосы поглощения ν_{as} Si—O 1093 см^{-1} для металлосилоксанов, полученных на основе соли железа, составляет -27 см^{-1} в сторону низких частот, а для металлосилоксанов, полученных на основе соли марганца, -10 см^{-1} в сторону низких частот.

Микротекстуры полимарганецсилоксанов и полиферрумсилоксанов представлены на рис. 1, 2 соответственно.

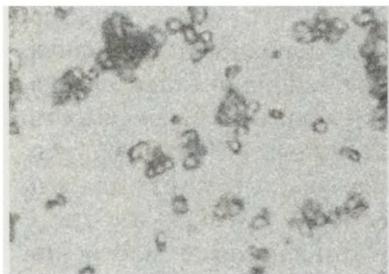


Рис. 1. Микротекстура полимарганецилоксанов



Рис. 2. Микротекстура полифerrумсилоксанов

Как видно из микрофотографий, нанопорошки полимарганецилоксанов представлены отдельными частичками сферической формы, частично объединенными в агломераты. Полифerrумсилоксаны представляют собой также сферические частички, которые в большей степени объединены в агломераты [3].

Литература

1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков: Бизнес-информ, 1997. 144с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. 2-е изд. М.: Иностран. лит., 1963. 590 с.
3. Шimmel Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 300 с.

ВМЕСТИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В АНАЛОГАХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} , C_{180} И C_{240} С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

П.О. Краснов

Сибирский государственный технологический
университет

Проблема поиска материалов для эффективного хранения молекулярного водорода с дальнейшим его использованием в

качестве топлива широко известна [1]. Она вызвана необходимостью замены углеводородного топлива альтернативным источником энергии, не причиняющим вреда окружающей среде и способным снизить зависимость человечества от природных ископаемых. Признано, что массовая доля водорода в материалах, используемых для его хранения, должна составлять более 6,5%, а его плотность – более 65 кг/м^3 [2]. Следовательно, относительная плотность самого материала должна быть порядка 1000 кг/м^3 .

В настоящее время значительный интерес представляют работы, в которых рассматривается сорбция молекулярного водорода графитом [3,4]. Их идея заключается не столько в использовании данного материала, так как оно должно сопровождаться увеличением расстояния между углеродными плоскостями, что практически невыполнимо, сколько во взаимодействии водорода одновременно с несколькими поверхностями. В этом случае энергия взаимодействия аддитивно складывается и может достигать необходимого значения для эффективного удерживания молекул водорода. В принципе идея раздвинуть плоскости графита не исключается [3], и ее осуществление предполагается с помощью специальных молекул, которые в больших количествах может поглощать графит. Но основной вывод заключается в использовании углеродных структур, расстояние между поверхностями которых составляет $6,0\text{--}7,5 \text{ \AA}$ [3] и $6,2\text{--}6,4 \text{ \AA}$ [4].

К числу подобных структур может быть отнесен вспененный углерод, различные модели которого уже были представлены в большом числе работ [5–8 и др.]. Данный тип углеродных структур содержит поры, в которых предположительно могут адсорбироваться молекулы водорода. Достаточно интересной моделью вспененного углерода является структура Buckygum, предложенная в работе [5]. Она является аналогом фуллерена C_{60} с отрицательно искривленной поверхностью, что достигается путем замены пятичленных углеродных колец семичленными. Данная структура является периодической и имеет

гранецентрированную кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 168 атомов и принадлежит точечной группе симметрии T_h и пространственной группе $Fd\bar{3}$.

В данной работе представлены результаты молекулярно-механического моделирования геометрического строения аналогов фуллеренов C_{60} , C_{180} и C_{240} с отрицательно искривлённой поверхностью и сделан приблизительный анализ массовой доли молекулярного водорода, которую они могут содержать. Последние две структуры можно трактовать как гомологи представленной выше структуре Вискугум C_{60} . Их элементарные ячейки содержат 360 и 480 атомов углерода соответственно. Учитывая данный факт, ниже для простоты рассматриваемые структуры будут обозначены как C_{168} , C_{360} и C_{480} .

В результате моделирования было показано, что диаметры полостей между двумя половинами элементарных ячеек C_{168} , C_{360} и C_{480} приблизительно равны соответственно 6,6; 12,8 и 14,8 Å, что даёт достаточно свободного пространства для вмещения водорода. Учитывая значения эффективных радиусов атомов углерода и молекул водорода, показано, что массовая доля газа в представленном ряду структур может составлять 5,58; 9,85 и 16,22% соответственно. При этом плотность самих материалов приблизительно равна соответственно 1432, 974 и 634 кг/м³.

Полученные параметры геометрического строения и значения плотностей исследуемых структур, массовые доли молекулярного водорода, который можно разместить в них, удовлетворяют общепринятым требованиям, предъявляемым к материалам, предназначенным для хранения водорода. И хотя изучались идеализированные структуры и не были учтены эффекты физической сорбции данного газа на углеродной поверхности, полученные результаты создают некоторую предпосылку для дальнейшего исследования вспененного углерода в качестве потенциального материала в данном направлении.

Литература

1. Schlapbach L., Züttel A. // Nature. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 353.
2. Hynek S., Fuller W., Bentley J. // International Journal of Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22, № 6. P. 601–610.
3. Patchkovskii S., Tse J.S., Yurchenko S.N. et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005. Vol. 102, № 30. P. 10439.
4. Aga R.S., Fu C.L., Krčmar M., Morris J.R. // Physical Review B. 2007. Vol. 76, № 16. P. 165404.
5. Vanderbilt D., Tersoff J. // Physical Review Letters. 1992. Vol. 68, № 4. P. 511.
6. Umemoto K., Saito S., Berber S., Tománek D. // Physical Review B. 2001. Vol. 64, № 19. P. 193409.
7. Roussel T., Didion A., Pellenq R.J.-M. et al. // Journal of Physical Chemistry. 2007. Vol. 111, № 43. P. 15863.
8. Ding F., Lin Y., Krasnov P.O., Yakobson B.I. // The Journal of Chemical Physics. 2007. Vol. 127, № 16. P. 164703.

КАТАЛИЗАТОРЫ СЖИГАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Д.В. Крахалев

Томский государственный университет

Развитие новых способов полного окисления углеводородов (реверс-процесс, позволяющий аккумулировать тепло окисления; высокотемпературное каталитическое сжигание углеводородного топлива) предъявляет высокие требования к катализаторам сжигания, они должны [1]:

- а) индуцировать зажигание топливовоздушной смеси при максимально низкой температуре;
- б) иметь активность, достаточную для проведения реакции полного окисления при максимально низкой начальной

температуре и максимальных значениях газовоздушного потока;

в) сохранять активность при повышенных температурах в течение длительного времени использования;

г) устойчиво работать в стехиометрических углеводородно-воздушных смесях (не содержащих избытка кислорода).

д) быть устойчивыми к термоциклированию.

Предполагается, что введением в структуру SnO_2 ионов металлов с переменной валентностью (Mn, Ce, Cu, Co и Zn), можно получить активные каталитические системы глубокого окисления углеводородов, с сохранением высокой каталитической активности при повышенных температурах. Помимо высокой активности, основным критерием было сохранение каталитических свойств систем при высокой температуре (600–800 °C) и работе в смесях с низким содержанием кислорода. Работа оловосодержащих катализаторов содержащих Co-, Zn- и Cu в эквимолекулярной бутан-кислородной смеси при $T=600\text{--}800$ °C приводит к уменьшению удельной поверхности и изменениям в активности: увеличению температуры 50- и 100 %-ой конверсии бутана и снижению скорости окисления. Изменение активности контактов в зависимости от температуры работы, определенные по скорости образования CO_2 представлены в таблице.

Термообработка Ce-, Mn-содержащих катализаторов в реакционной смеси углеводород – кислород незначительно меняет удельную поверхность, но при этом наблюдается рост активности окисления углеводородов с $8,96 \cdot 10^{-10}$ до $30,1 \cdot 10^{-10}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ и с $22,1 \cdot 10^{-10}$ до $443 \cdot 10^{-10}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ для Mn-SnO_x (при $T=200$ °C) и Ce-SnO_x ($T=300$ °C) систем соответственно – эффект термоактивации каталитического контакта.

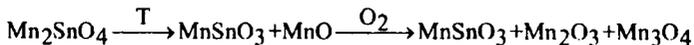
В реакции окислительной димеризации метана [2] также наблюдалось повышение активности Sr-SnO_x-содержащих систем в результате термоактивации за счет разложения

ортостаннатов стронция с образованием метастаннатов и оксида стронция.

Изменение удельной поверхности оловосодержащих систем и скорости окисления бутана $W \cdot 10^{-8}$ моль $\text{CO}_2/\text{г}\cdot\text{сек}$ от температуры прокаливания в реакционной смеси. реакционная смесь $S_{\text{бутана}} = 1.0$ % об., $S_{\text{кислорода}} = 6.6$ % об. Температура определения активности 250°C , для Cu-SnOx и Ce-SnOx $T = 300^\circ\text{C}$

Катализаторы	Свежеприготовленный		Прокалка при 600°C		Прокалка при 800°C	
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	W_{CO_2}	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	W_{CO_2}	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	W_{CO_2}
Zn-SnOx	23,0	4,6	30,0	3,3	30,0	0,05
Cu-SnOx	18,6	116,8	15,8	42,2	7,7	6,5
Co-SnOx	25,1	587,3	16,9	65,5	8,3	60,1
Mn-SnOx	6,8	41,3	8,0	76,8	8,0	85,1
Ce-SnOx	24,0	21,2	24,0	355,0	16,0	283,5

Применительно к олово-марганцевой системе, образующиеся при формировании катализаторов ортостаннаты марганца разлагаются при повышенных температурах в реакционной среде с образованием мелкодисперсных оксидов марганца, распределенных на поверхности, что может привести к повышению каталитической активности систем [3].



Аналогичные процессы могут происходить в Co- и Cu-содержащих системах, но выделяющиеся оксиды меди и кобальта спекаются при температурах выше 600°C , что ведет к уменьшению удельной поверхности катализаторов и снижению каталитической активности [4].

Нанесенные на металлический носитель (сетка, никель-хромовый ячеистый носитель) Zn-Cu-Co оксидные системы высокоактивны в глубоком окислении метана. Работа при температурах выше 500°C вызывает снижение активности в два раза. Введение в состав Zn-Cu-Co до 20 % Fe_2O_3 позволяет повысить стабильность системы, катализатор

устойчиво работает, не снижая активности при температурах 600–700 °С.

Использование композиции Zn–Cu–Co и 20–40 % SnO₂ при нанесении на металлический носитель позволяет повысить термическую стойкость систем до 800–900 °С с сохранением высокой активности в глубоком окислении метана.

Литература

1. Prasad R.// Catal. Rev. – Sci. Eng. 1984. Vol. 26, № 1. P. 1–86.
2. Yang W.-M., Yan Q.-J., Fu X.-C.//React. Kinet. Catal. Lett. Vol.54, №1. P.21–27.
3. Цырульников П.Г., Шитова Н.Б., Кудря Е.Н., Савельева Г.Г.// Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского «Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах». Новосибирск, 2000. С. 282–288.
4. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. 186 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Г.А. Крившенко, О.А. Варнавская, Е.В. Юдина,
В.П. Смагин*

Алтайский государственный университет

Исследование направлено на оптимизацию свойств полифункциональных материалов на основе оптических полимеров, активированных ионами металлов [1,2]. Одним из способов достижения максимального функционального эффекта является прогнозируемое конструирование активаторных центров, являющихся носителями новых свойств. Для его реализации был применен комплексный подход, предполагающий оптимизацию состава исходных

веществ, способа их совмещения и способа синтеза материалов, основанный на соблюдении ряда принципов:

- зависимость функциональных свойств материалов от природы активаторных центров, которые в жидких и твердых растворах формируют непосредственно активатор и лиганды, входящие в его координационную сферу;

- учет роли среды, в которой находятся активаторные центры;

- обеспечение взаимодействия разнополярных компонентов системы на атомно-молекулярном уровне как обязательное условие возникновения необычной функциональности материалов при сохранении их максимальной оптической прозрачности;

- создания оптимальной концентрации активаторных центров, которая может достигать значения $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и больше;

- максимально возможное соответствие свойств активаторных центров и материалов в целом требованиям, предъявляемым к оптическим материалам.

В рамках заявленного подхода для конструирования активаторных центров в указанных материалах рассматриваются возможности использования селективной сольватации и смешанно-лигандного комплексообразования.

Применяемые авторами модификаторы для доставки активаторов в матрицу имеют следующие преимущества:

- обладают значительной растворимостью в малополярных средах;

- позволяют доставлять в матрицу широкий круг активаторов из ряда s-, p-, d- и f-элементов периодической системы Д.И. Менделеева;

- органическая компонента модификатора не поглощает электромагнитное излучение оптического диапазона;

- элементный состав модификатора уменьшает влияние обертонового поглощения в ближней ИК-области спектра и способствует формированию структур, ограниченно склонных к ассоциации в малополярных средах;

– обладают высокой термической, фотолитической и т.п. устойчивостью;

– образуют непосредственно в среде мономера интенсивно люминесцирующие аддукты с такими известными сенсбилизаторами люминесценции РЗЭ, как 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, ксиленоловый оранжевый и др.

Совмещение матрицы и модификаторов и последующий синтез материалов не требуют принципиальных отклонений от промышленного способа получения известных оптических полимеров.

Актуальной является проблема исследования зависимости состава активаторных центров и их функциональности от различных факторов, в том числе от состава систем. Проводимые нами исследования направлены на изучение сольватации и комплексообразования активаторов на примере f- и d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева в малополярных жидких и твердых органических средах [3–6]. Данное сообщение содержит результаты исследования взаимодействий ряда активаторов с алифатическими и ароматическими кислород- и азотсодержащими веществами в индивидуальных и смешанных растворителях, характеризующихся диэлектрической проницаемостью до 110 единиц: зарегистрировано образование в системах комплексных соединений, выявлены области изменения соотношения комплексообразователь : лиганд, определены константы устойчивости, оценены изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования, выявлены особенности в изменении этих параметров под влиянием различных факторов и т.д.

На основании совокупности экспериментальных данных оценена мобильность активных центров в отношении прогнозируемого изменения их физико-химических свойств.

Литература

1. Майер Р.А., Смагин В.П., Мокроусов Г.М. и др.// РСТ/ВО №89/08682.// Б.и. 1989. №23.

2. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Патент СССР №1806152 АЗ. // Б.и.1993. №12.

3. Буянов А.В., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Смагин В.П. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1999. Т. 41, №10. С.1675.

4. Смагин В.П., Юдина Е.В. // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50, № 2. С. 213.

5. Юдина Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2005. 22 с.

6. Смагин В.П., Варнавская О.А., Юдина Е.В. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51, № 9. С. 1543.

СИНТЕЗ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*Б.Н. Кузнецов¹, В.И Шарыпов¹, В.Г. Данилов¹,
С.А. Кузнецова¹, С.В. Барышников¹, Н.Ю. Васильева²*

¹Институт химии и химической технологии СО РАН

²Сибирский федеральный университет

Эфиры целлюлозы, получаемые при частичном замещении гидроксильных групп в целлюлозе другими органическими радикалами, получили широкое применение в качестве промышленных продуктов для стабилизации различных суспензий и эмульсий, регуляции вязкости, получения пленок и покрытий и т.д. [1]. Свойства эфиров целлюлозы могут регулироваться путем вариации соотношения гидроксильных и введенных функциональных групп, например метильных. В промышленности для получения метилцеллюлозы чаще всего применяют метод, основанный на алкилировании щелочной целлюлозы хлористым метилом.

Целью настоящего исследования являлась разработка методов получения метилзамещенных целлюлозных полимеров из более доступного и дешевого, чем целлюлоза, лигноцеллюлозного сырья – древесины осины и березы.

Плотная структура древесины затрудняет диффузию реагентов в процессе метилирования, однако использование

методов механохимической обработки, взрывного автогидролиза, химической обработки позволяет разрыхлить и модифицировать древесную структуру, почти не изменяя содержание в ней целлюлозы.

В качестве сырья в работе использовались опилки древесины березы и осины, а так же сульфитная целлюлоза Красноярского ЦБК. С целью интенсифицирования стадий мерсеризации и метилирования древесина подвергалась мехактивации и активации в условиях взрывного автогидролиза.

Мерсеризацию проводили обработкой образцов растворами NaOH (18–43 мас. %) при температуре 20 °С в течение 1–20 ч при перемешивании. Метилирование образцов биомассы проводили хлористым метилом в стальных автоклавах емкостью 0,10–0,25 л при его 5–6-кратном избытке от эквимолярного количества в условиях жидкофазного алкилирования в интервале температур 80–120 °С. Не растворимая в горячей воде алкилированная древесина высушивалась на воздухе при 80–95 °С, определялось содержание в ней продуктов, растворимых в холодной воде при 5–7 °С и вязкость ее водных растворов.

Рентгеновские методы исследования показали, что процесс мерсеризации и условия его проведения заметно изменяют надмолекулярную упорядоченность растительной биомассы. Установлено, что с увеличением концентрации щелочи в используемых для мерсеризации растворах с 18 до 43 мас.%, и длительности обработки от 1 до 20 ч происходит снижение интенсивности рефлексов на дифрактограммах соответствующих целлюлозе I, одновременно появляются рефлексы, характерные для целлюлозы II. При этом индекс кристалличности уменьшается от 0,70 для исходной целлюлозы, до 0,40–0,28 для мерсеризированных образцов.

Обработка мерсеризированной древесины хлористым метилом приводит к замещению части гидроксильных групп на метильные. После алкилирования происходит снижение интенсивности полос поглощения ОН-групп ($\nu_{\text{OH}} \sim 3450 \text{ см}^{-1}$), увеличение интенсивности и усложнение спектральной

картины полос поглощения в области валентных колебаний алифатических групп $2970\text{--}2845\text{ см}^{-1}$. Наличие в этой области полос поглощения 2845 см^{-1} служит подтверждением присутствия в составе продукта --O--CH_3 -групп. Дополнительным доказательством является появление полосы поглощения в области 950 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям связей C--H в группах --O--CH_3 . Из сопоставления интенсивностей соответствующих полос поглощения была рассчитана степень замещения --OH и --O--CH_3 -группы.

Исследовано влияние механической активации древесной биомассы в активаторах различного типа и методом взрывного автогидролиза на выход и качественные характеристики получаемых из нее гелеобразующих композиций – алкилированной биомассы, растворимой в холодной воде. Подобраны оптимальные условия, позволяющие увеличить выход из алкилированной древесины этих веществ с 2 до 84 мас. %.

В ранее выполненных работах авторами было показано, что обработка древесных опилок смесью разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора позволяет значительно снизить концентрацию лигнина и гемицеллюлоз в древесине [2].

Проведенные эксперименты показали, что предварительная обработка осины смесью $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ увеличивает до 3 раз выход продуктов ее метилирования, растворимых в холодной воде.

Осуществлен подбор оптимальных условий предварительной обработки и метилирования древесины осины, что позволило увеличить выход целевых продуктов до 98 мас. % и улучшить их гелеобразующие свойства. Степень алкилирования определяется способом предварительной обработки древесины и достигает 1,6–1,8 метоксильных групп на одну структурную единицу целлюлозы. Полученные в оптимальных условиях метилированные продукты из

осиновых опилок по своим вязкостным свойствам близки к промышленной низковязкой метилцеллюлозе МЦ-8.

Литература

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л: Наука, 1988, 298 с.

2. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. et.al. // Chemistry for Sustainable Development. 2003. Vol. 11. P.141–148.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ПАЛЛАДИЙ–УГЛЕРОД

Б.Н. Кузнецов¹, Н.В. Чесноков¹, Н.М. Микова¹, Т.Г. Шендрик²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН

²Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ

Системы, содержащие наноразмерные частицы металлического Pd на нанопористых углеродных подложках (УП) широко используются в качестве катализаторов различных химических процессов гидрирования и окисления, а также могут представлять интерес в качестве материалов для разработки электродов топливных элементов и систем хранения водорода [1].

Целью данного исследования являлась разработка методов регулирования структуры пористых нанокомпозитов палладий–углерод.

Было изучено влияние способа получения нанопористых УП на структурные характеристики, адсорбционные и каталитические свойства палладий-углеродных систем.

Различные нанопористые УП были получены термообработкой интеркалированного природного графита, химически модифицированного антрацита, целлюлозных волокон и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Pd наносили пропиткой УП водно-спиртовым раствором H_2PdCl_4 . Содержание Pd в образцах составляло 1,0 мас. %.

Данные о структурных и текстурных характеристиках УП получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и на основании анализа изотерм адсорбции N_2 (77 К) и CO_2 (273 К). Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении получена методом ПЭМ высокого разрешения.

Полученные УП отличались друг от друга структурными характеристиками, природой и соотношением кислотных и электронодонорных функций.

Как известно, в образцах терморасширенных графитов (ТРГ) кислотные центры представлены остаточными анионами кислот (NO_3^- , SO_4^-), используемых для интеркалирования, а электронодонорные свойства обусловлены наличием сопряженных областей на поверхности графита [2]. В меньшей степени это относится к УП, полученным из модифицированных кислотами антрацитов, поскольку в последних интеркаляции подвергаются только графитизированные участки поверхности [3]. Электронодонорные центры также присутствуют и на поверхности УП, полученных карбонизацией МКЦ и целлюлозных волокон. Наличие этих центров проявляется в восстановлении ионов Pd^{2+} до нульвалентного палладия в процессе адсорбции H_2PdCl_4 на поверхности УП. При этом образуются наноконпозиты палладий–углерод, в которых размер частиц Pd и характер их распределения на углеродной поверхности определяется способом приготовления УП.

Установлено, что образцы ТРГ являются преимущественно микропористыми. В зависимости от условий интеркалирования и термообработки средняя ширина щелевидных пор для них варьируется от 0,77 до 0,92 нм, поверхность по БЭТ – от 12 до 33 m^2/g . УП из химически модифицированных антрацитов, также имеют развитую микропористую структуру. Величина поверхности БЭТ для них варьируется от 280 до 1150 m^2/g , средняя ширина пор – от 1,5 до 1,9 нм. Для углеродных подложек из МКЦ и целлюлозного волокна характерна мезопористая структура, представленная порами с размерами от 4,5 до 10,0 нм, а удельная поверхность по БЭТ достигает 1000 m^2/g .

При нанесении H_2PdCl_4 на углеродные подложки из ТРГ или антрацитов происходит частичное или практически полное восстановление Pd, в зависимости от способа приготовления углеродной подложки.

На ТРГ, полученном через стадию интеркалирования HNO_3 , наблюдалось равномерное распределение частиц палладия размером 2–4 нм. Это образец устойчив к спеканию при восстановлении в H_2 при 150 °С. На ТРГ, приготовление которого включало интеркалирование графита HNO_3 и CH_3COOH , частицы Pd размером от 1 до 4 нм преимущественно сгруппированы в кластеры, достаточно равномерно распределенные на углеродной поверхности. Восстановление этого образца H_2 при 150 °С сопровождается заметным спеканием нанесенного Pd с образованием агрегатов металла дендритного строения. Для подложек из химически модифицированных антрацитов наблюдалось равномерное распределение частиц металлического Pd со средним размером около 2 нм.

На УП из целлюлозного волокна, благодаря наличию развитой нанопористой структуры, представленной практически однородными по размерам порами, достигается равномерное распределение Pd. Преимущественный размер частиц нанесенного Pd составляет 4–5 нм. Преобладающий размер частиц нанесенного Pd на УП, полученных карбонизацией МКЦ, составляет 1–2 нм, и они равномерно распределены на углеродной поверхности. Также наблюдаются ассоциаты палладия, которые состоят из частиц металла с размером около 5 нм, размеры же самих ассоциатов составляют около 50 нм. Наноразмерные частицы Pd на подложках из целлюлозных материалов устойчивы к спеканию в атмосфере водорода при 150 °С.

Обнаружено существенное влияние природы УП на каталитические свойства Pd катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования гексена-1 и циклогексена. Наиболее высокую активность в гидрировании олефинов проявляют катализаторы, содержащие ассоциаты наноразмерных частиц металла. Катализаторы, в которых значительная часть ультрадисперсных частиц Pd локализована в микропорах УП, имеют низкую гидрирующую активность.

Получены данные об адсорбции H_2 (77 К) на углеродном волокне, ТРГ и композитах Pd-ТРГ. Наибольшая величина адсорбции H_2 ($175 \text{ см}^3/\text{г}$) наблюдалась на углеродном волокне. Для композитов Pd-ТРГ и образцов ТРГ эта величина изменялась в интервале от 4,1 до $28,0 \text{ см}^3/\text{г}$ и коррелировала с количеством ультрамикропор ($< 1 \text{ нм}$).

Литература

1. Dillon A.C., Heben M.J. // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 133–142.
2. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. Vol. 80. P. 345–350.
3. Б.Н.Кузнецов // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 612–620.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ SnO и SnO_2

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Томский государственный университет

Изучение микроволнового воздействия на твердофазные и жидкофазные системы в настоящее время является перспективным [1]. Это обусловлено тем, что при незначительной продолжительности нагрева можно достигать высоких температур, создавать неравновесные условия проводить спекание порошков, изменять морфологию поверхности и т.д. [2].

Данная работа посвящена синтезу оксидов олова (II), (IV) наноразмера под воздействием микроволн. Выбор оксидов обусловлен их широким применением в фотокатализе, оптоэлектронной промышленности, в газовых датчиках и литиевых батареях.

Синтез веществ проводили в стандартной микроволновой печи (мощность 4000 Вт) 20 мин и гидротермальной микроволновой установке Berghofb MWS 3+ при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 30–35 Bar, 60 мин. Исходная система для

получения оксидов готовилась путем растворения металлического олова в концентрированной соляной кислоте с последующим осаждением гидроксоформы олова (II) избытком 25% раствора аммиака. После пребывания прекурсора под воздействием микроволн осадки были отделены в центрифуге и высушены в сушильном шкафу при 95 °С.

Исследование фазового состава и структурных параметров гидроксоформы олова (II) и оксидов олова, полученных в различных условиях, проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с CuK_α -излучением. Определение фазового состава, расчет областей когерентного рассеивания проведены с использованием баз данных PCDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Анализ рентгенограмм отцентрифугированного и высушенного прекурсора указывает на то, что при осаждении Sn^{2+} из солянокислого раствора 25% раствором гидроксида аммония образуется гидратированный оксид олова (II) – $\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Преимущественной ориентации роста в данном образце нет. Средний размер частиц (ОКР по уравнению Шеррера) составляет 29 нм. Таким образом, прекурсор для синтеза оксидов олова под воздействием микроволн представляет собой наноразмерную систему.

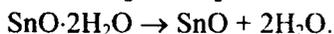
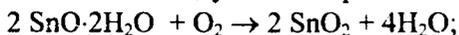
После нагрева (20 мин) раствора гидратированного оксида олова (II) в обычной микроволновой печи цвет образца практически не меняется. Рентгенофазовый анализ полученного порошка указывает на то, что из оксида олова (II) образуется оксид олова (IV) тетрагональной структуры. Параметры решетки: $a = 4,774$ нм, $c = 3,217$ нм, средний размер частиц составляет 9 нм. Кристаллического SnO_2 в образце содержится порядка 60%, остальные 40% приходятся на аморфную фазу. В отличие от работы [3], в нашем исследовании при микроволновом воздействии на аммиачный раствор $\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в условиях описанных выше получается оксид олова (IV). Как и при обычном нагреве идет окисление Sn^{2+} кислородом воздуха до Sn^{4+} . Отсутствие окисления SnO

авторы работы [3] объясняют тем, что оксид олова (II) поглощает микроволновое воздействие более интенсивно, чем оксид олова (IV). Окисление олова (II) кислородом воздуха в микроволнах, наблюдаемое в нашей работе, опровергает данное предположение. Изменение фазового состава, видимо, больше связано со временем воздействия микроволн и мощностью (температурой) нагрева.

В обычных микроволновых печах невозможно контролировать температуру, поэтому нами был проведен синтез оксида олова в гидротермальной микроволновой печи, где возможен контроль температуры. Для этого был взят тот же исходный раствор гидратированного оксида олова (II), что и для синтеза оксида олова в обычной микроволновой печи.

После выдерживания исходного раствора в гидротермальной микроволновой печи 1 ч получили порошок черного цвета. Анализ рентгенограмм данного образца указывает на образование хорошо сформированного кристаллического оксида олова (II) тетрагональной структуры. Параметры решетки: $a = 3,799$ нм, $c = 4,833$ нм, средний размер кристаллитов составляет 50 ± 20 нм. Отсутствие окисления Sn^{2+} объясняется созданием под давлением восстановительной аммиачной газовой среды и недостатка в ней кислорода воздуха.

При обработке аммиачного раствора кристаллического наноразмерного $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ микроволнами в обычной микроволновой печи и гидротермальной микроволновой печи, получены SnO_2 и SnO соответственно. Размер кристаллита SnO_2 меньше, чем SnO . Уравнения синтеза можно записать следующим образом:



В первом случае синтез оксида сопровождается не только удалением химически связанной воды, но и окислением Sn^{2+} . Процесс роста зародышей диоксида олова, возможно, замедляется за счет реакции окисления. Меняются механизм поглощения, коэффициент поглощения, в результате чего

размер кристаллита не превышает 9 нм. Кристаллизация SnO_2 происходит не полностью.

В случае применения гидротермальной микроволновой печи полученный SnO имеет достаточно широкое распределение частиц по размерам. Кристаллизация образца происходит полностью.

Литература

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76, Вып. 5. С. 435.
2. Thostenson E. T., Chou T.W. // Composites. 1999. Part A. № 30. P. 1055.
3. Dien-Shi Wu, Chih-Yu Han, Shi-Yu Wang et al. // Materials Letters. 2002. № 53. P. 155.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХЕЛАТНЫХ АНСАМБЛЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВИТАМИНА E

А.Г. Кузьмина

Томский государственный университет

Сорбционная емкость используемых в настоящее время сорбентов для твердофазной экстракции достаточно велика для полного извлечения целевого вещества, поэтому основным параметром выбора становится селективность, которая может быть достигнута химическим, физическим или комбинированным модифицированием поверхности основы. В числе модификаторов могут быть использованы комплексы металлов, жидкие кристаллы, макрохелаты или другие металлорганические соединения в виде адсорбционных слоев или в составе комбинированных фаз с полимерами.

В связи с этим актуальной проблемой становятся поиск и целенаправленное создание модифицированных сорбентов для избирательной твердофазной экстракции компонентов сложных органических смесей с возможностью дальнейшей десорбции и аналитического определения целевого вещества.

Изучена сорбционная способность по отношению к токоферола ацетату (ТА) силикагеля, модифицированного поверхностными слоями ацетилацетоната никеля (*Ni-acac*), нанесенными адсорбцией (адсорбционно модифицированный силикагель, АМС) или синтезированным методом молекулярного наслаивания (химически модифицированный силикагель, ХМС).

Твердофазная экстракция ТА модифицированным силикагелем исследована как функция равновесной концентрации. Установлено возрастание селективности экстракции по сравнению с исходным силикагелем, что, вероятно, является следствием формирования поверхностных комплексов, в котором каждая молекула витамина взаимодействует с несколькими сорбционными центрами.

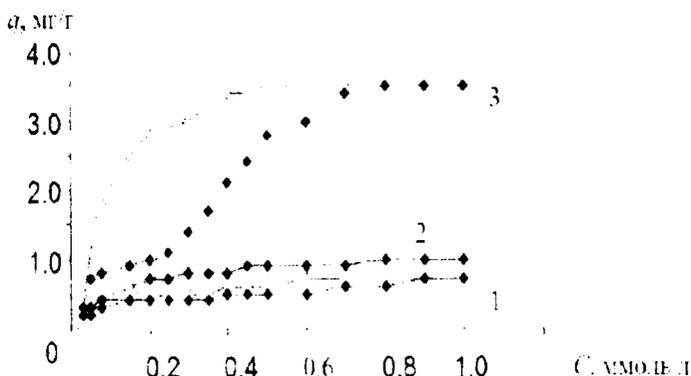


Рис. Изотермы адсорбции-десорбции токоферола ацетата на поверхности: 1 — исходного силикагеля; 2 — адсорбционно модифицированного силикагеля; 3 — химически модифицированного силикагеля при 22 °С

Время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия, определяли из кинетических зависимостей. Установлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение 3...4 ч контакта с раствором, причем для более

полярного исходного силикагеля необходимо большее время для достижения равновесия. Изотермы адсорбции–десорбции существенно различаются для исходного и модифицированного силикагеля, рис. Адсорбционные кривые соответствуют лэнгмюровскому типу. Наивысшее значение адсорбции ТА достигнуто при равновесных концентрациях равных 3...4 мг/мл, что соответствует $0,087 \text{ мг/м}^3$ (~26 мг/г силикагеля). Для исходного силикагеля и АМХ десорбционная ветвь изотермы совпадает с адсорбционной в широком интервале равновесных концентраций ТА, что свидетельствует о его слабом удерживании на поверхности этих сорбентов.

Силикагель с химически привитым поверхностным слоем Ni-acac может быть эффективно использован для твердофазной экстракции в пробоподготовке при определении токоферола ацетата. Полная сорбция достигается после 4-х часовой экстракции 0,3 г химически модифицированного силикагеля слоем ацетилацетоната никеля из 10 мл анализируемого раствора. Поскольку рабочей частью сорбента является слой наноразмерных ансамблей ацетилацетоната никеля, то возможно его нанесение на другие поверхности, включающие целлюлозу, полимеры и т.д.

СОДЕРЖАНИЕ

130 лет Томскому государственному университету	4
Р.Г.АБДУЛКАРИМОВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО С УГЛЕРОД-, АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ КВАРЦА	6
М.А. АБУЛХАИРОВА, К.Н. ШУМСКАЯ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ Р - И D -ЭЛЕМЕНТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ГА.ЛИЕМ	9
Т.В. АКСЮТИЧЕВА ПОДГОТОВКА РУКОВОДИТЕЛЕЙ (ТОП МЕНЕДЖЕРОВ) И БИЗНЕС-КОМАНД МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РЕГИОНАХ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	12
Т.А. АЛЕКСЕЕВА, Н.А. ТРЕТЬЯКОВА РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА	15
К.Н.БАБАНЛЫ, Н.Б.БАБАНЛЫ, И.И.АЛИЕВ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМАХ $Ag_xX-AgBiX_2-PbX$ (X- Se, Te)	17
В.Ш. АЛИЕВ, И.А. БАДМАЕВА ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА- БЛОДЖЕТТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ	19
Б. А. АНАНЧЕНКО, Л.А. КАЛИНИНА, Ю.Н. УШАКОВА, Е.Г.ФОМИНЫХ, Е.В.КОШУРНИКОВА ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФАЗ НА ОСНОВЕ ТИОИТТЕРБИАТА КАЛЬЦИЯ	21
М. В. АНИЩЕНКО, А. А. МОРЕВ, А. К. ШУЛЬГА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	24
Л.А. АРКАТОВА, Л.Н. КУРИНА, Н.И. КОСОВА, В.И. БЕЛОУСОВА, Ю.С.НАЙБОРОДЕНКО, Н.Г. КАСАЦКИЙ, Н.Н.ГОЛОБОКОВ УГЛЕОТЛОЖЕНИЕ НА КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА МЕТАНА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ	27
С.З.ИМАМАЛИЕВА, З.Э.САЛИМОВ, Ф.Н.ГУСЕЙНОВ, М.Б.БАБАНЛЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $Tl_3Te_3-Tl_4Nd(Cu)Te_3-Tl_6BiTe_6$	30
Д.М.БАБАНЛЫ, С.В.АСКЕРОВА, И.М.БАБАНЛЫ, Ю.А.ЮСИБОВ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $Tl_3Te-Tl_6BiTe_6-Tl_6Te_7Г$ (Г-Cl, Br, I) И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ	32

М.Б.БАБАНЛЫ, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ, З.С.АЛИЕВ Г.М.ВЕЛИЕВА, Г.В.МУРАДОВА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ МЫШЬЯКА	34
А.М. БАДАЛЯН, О.В. ПОЛЯКОВ, Л.Ф. БАХТУРОВА СИНТЕЗ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ ЛЕТУЧИХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ	35
И.А. БАДМАЕВА ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ	39
А.В. ПЛЕТНЁВА, М.В. ТУТОВ, В.В. БАЖЕНОВ, Н.П. ШАПКИН ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОК ПОЛИМЕТАЛЛХЕЛАТООРГАНОСИЛОКСАНОВ И МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ.	42
Т.В. БАЙДЕРИНА, Л.А. КАЛИНИНА, Е.Г. ФОМИНЫХ, Ю.Н. УШАКОВА, А.И. КЛЫНДЮК НАНЕСЕНИЕ НАНОСЛОЯ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА НА КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫЙ ПЕРОВСКИТ PrBaCuFeO5+X	43
Ю. Н. УШАКОВА, Л.А. КАЛИНИНА, И.С. ЮРЛОВ, Т.В. БАЙДЕРИНА, И.В. МУРИН ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ BaSm₂S₄	46
В. Н. КРАСИЛЬНИКОВ, О. И. ГЫРДАСОВА, А. П. ТЮТЮННИК, В. Г. ЗУБКОВ, Л. А. ПЕРЕЛЯЕВА, И. В. БАКЛАНОВА ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО - И НАНОВИСКЕРОВ ОКСИДА СКАНДИЯ	60
П. Ф. БАРАНОВ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ЖИДКОСТИ НА БАЗЕ МОДУЛЬНОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СТАНДАРТА РХИ	53
А.Е. БАРАНЧИКОВ, А.С. ВАНЕЦЕВ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Fe₂O₃ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ	56
А.Е. БАРАНЧИКОВ, В.К. ИВАНОВ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	59
Я.Е. БАРБАШИН, А.В. ВОСМЕРИКОВ, А.П. ИЛЬИН ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ	61
Я.Е. БАРБАШИН, В.А. ВОСМЕРИКОВ, Н.А. ЮРКИН ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СТРУКТУРНОЙ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, ВЫЗВАННОЕ МЕХНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ	63
О.Р.БАЮТОВА, Ю.Г.ГАЛИЦИН ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР Al_xGa_{1-x}As /GaAs	66

Н. Ф. БЕЙЗЕЛЬ, С. В. ИЛЬДЯКОВ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ	68
Л. В. БЕЛЬСКАЯ, О. А. ГОЛОВАНОВА, А. П. СОЛОНЕНКО СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛАПАТИТА С ДОБАВКАМИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА	71
В. Н. БЕЛЯЕВ, И. С. ЛАРИОНОВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫЕ НАНОУГЛЕРОДАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА	74
БЕЛЯЕВА С. Ю., В. И. ЮРЧЕНКО ОЦЕНКА НЕОБХОДИМОСТИ НАНОФИЛЬТРАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЫНКА ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	76
В. И. КОДОЛОВ, И. И. БЛАГОДАТСКИХ, А. Г. ШАРИПОВА, Н. С. ТЕРЕБОВА, А. М. ЛЯХОВИЧ, Н. В. ЛЯЛИНА, Е. Г. ВОЛКОВА ПОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДМЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР В НАНОРЕАКТОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА	79
Л. А. БОБКОВА, В. В. КОЗИК, Т. В. ОДНОСТОРОНЦЕВА СОРЕБИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II) НАНОПОРИСТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ–2Э-7	82
Л. А. БОГДАНКОВА СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ	85
Л. Н. БОРИЛО ЗАЩИТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	87
М. А. БУБЕНЧИКОВ ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ДИНАМИКУ ЭЛЕКТРОЛИТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ	90
В. И. СЫРЯМКИН, А. Ш. БУРЕВ О РАБОТЕ СЕКЦИИ «НАУКА. ВУЗЫ. ИННОВАЦИИ: ПРОМЫШЛЕННАЯ И ИНВЕСТИЦИОННАЯ ПОЛИТИКА» АССОЦИАЦИИ СИБИРСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ГОРОДОВ (АСДГ)	92
Е. П. БУТКИНА, А. С. ВАНЕЦЕВ, А. Е. БАРАНЧИКОВ СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ $Y_2O_3:Eu$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	94
Ю. А. МИРГОРОД, Н. А. БОРЩ, А. С. БЫЧИХИН СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГАДОЛИНИЯ В ПРЯМЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ	96
Е. Ю. ВАНИФАТЬЕВА РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ФОТОТРАВЛЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ	98
А. С. ВАНЕЦЕВ, А. Е. БАРАНЧИКОВ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Fe_2O_3 В ТУГОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	101

А.С. ВАНЕЦЕВ, А.Е. БАРАНЧИКОВ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ NiFe₂O₄ В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ	104
Ю.М. ВАСИЛЬЧЕНКО, Л.Ф. АХМЕТШИНА, Д.А. ШКЛЯЕВА, В.И. КОДОЛОВ, А.Г. ШАРИПОВА, Е.Г. ВОЛКОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР В ГЕЛЯХ ПВХ И ПВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЫЛИ	107
О.Г. ВИТУШКИНА, Л.Н. ЧУХЛОМИНА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ «Si₃N₄ – ZrO₂»	110
О.В. ВОЛКОВА, О.А. СИКОРСКАЯ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ TiO₂ – ZrO₂	113
Г.И. ВОЛКОВА СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	116
Л.Н. ВОСМЕРИКОВА, А.В. ВОСМЕРИКОВ, В.С. СЕДОЙ, С.П. ЖУРАВКОВ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ	119
М.А. ГАВРИЛЕНКО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ХЕЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	122
Е.Э. ГАЗИЕВА, В.И. ЮРЧЕНКО СВЕТОДИОДНОЕ ОСВЕЩЕНИЕ КАК ОБЪЕКТ ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	124
В.И. СЫРЯМКИН, В.А. ГАЙДАШОВА, А.Ш. БУРЕЕВ, И.Н. РОЖНЕВ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МЕЖВУЗОВСКОГО УЧЕБНО-НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦЕНТРА «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕНЕДЖМЕНТ»	127
С.И. ГАЛАНОВ, О.И. СИДОРОВА ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПРОМОТОРОВ В ОКСИДНЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА В ЭТИЛЕН	130
С.И. ГАЛАНОВ, О.И. СИДОРОВА, Ю.М. МАКСИМОВ, А.И. КИРДЯШКИН, А.Н. ГУЩИН, В.А. КУТЕПОВ, Ю.И. ПОЛЫГАЛОВ, Ю.В. МЕДВЕДЕВ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ – ГАЗ	133

<i>А.И. ГАЛАНОВ, Н.А. ЯВОРОВСКИЙ, Т.А. ЮРМАЗОВА, Г.Г. САВЕЛЬЕВ, Г.Л. ЛЮБАНОВА, М.А. БУЛДАКОВ, Н.В. ЛИТВЯКОВ, Ю.В. РУДЫК, К.А. НЕЧАЕВ, С.А.ТУЗИКОВ, Н.В. ЧЕРДЫНЦЕВА</i> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	136
<i>С.В. КАРПОВ, В.С. ГЕРАСИМОВ, А.П. ГРАЧЕВ, И.Л. ИСАЕВ</i> ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ФРАКТАЛЬНЫХ 3D АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ	140
<i>Д.О. ГИЛЬ, О. С. ПОЛЕЖАЕВА, В. К. ИВАНОВ</i> ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ЦЕРИЯ	143
<i>И.С. ГЛАЗНЕВ, Л.Г. ГОРДЕЕВА, Ю.И. АРИСТОВ</i> РАЗРАБОТКА ГИГРОСТАТОВ НОВОГО ТИПА И СОЗДАНИЕ НА ИХ БАЗЕ АВТОНОМНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ВЛАЖНОСТИ	145
<i>Г.С. ГЛУШКОВ, А.В. БАТУРИНА</i> АКУСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНУТРЕННЕГО СОСТОЯНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	148
<i>О.В. ГОГОЛЕВА, А.А. ОХЛОПКОВА, П.Н. ПЕТРОВА</i> ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОШПИНЕЛЕЙ	151
<i>А.В. ГОРДЕЕВ</i> ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ СО	154
<i>И.П. ГОРЮНОВА, С.В. КОЧНЕВ</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИЗОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТА (III) КОМПЛЕКСА ВИСМУТА (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	157
<i>С.В. КАРПОВ, И.Л. ИСАЕВ, В.С. ГАВРИЛЮК, В.С. ГЕРАСИМОВ, А.С. ГРАЧЕВ</i> КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ	160
<i>В.В. КОЗИК, Л.П. БОРИЛО, Р.В. ГРЯЗНОВ</i> О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZrO_2-SiO_2	163
<i>Р.В.ГРЯЗНОВ, Л.Н. БОРИЛО</i> ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ	166
<i>Е.Н. ГУДЫМОВИЧ</i> ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ	168
<i>Е. Г. ГУМБРИС, Т. Г. ЧЕРКАСОВА</i> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ $[Al_2(dmso)_6]_n[Al(NCS)_6]_m$	171
<i>И.М. ДАВЛЕТБАЕВА, И.А.МЕЛЬНИКОВА, В.Ф. ШКОДИЧ, А.М.ГУМЕРОВ</i> СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	174

Е.Б. ДАЙБОВА, Т.С. МИНАКОВА, И.А. ЕКИМОВА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ	175
И.С. ДЕНИСОВ, Н.С. НИКОЛЕНКО, С.Н. САЛТЫКОВ АНОДНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СТАЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ	177
В.Ю. ДИСЮК, Б.С. МЕРЗЛИКИН РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	180
Г. А. ДОМИНА, А. С. ПОТАПОВ, А. И. ХЛЕБНИКОВ СИНТЕЗ ДИКАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЕЛАТОБРАЗУЮЩИХ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ	183
А.А. ЕПИФАНОВА, Л.В. ЦЫРО, Л. Н. АНДРЕЕВА, Ф.Г. УНГЕР ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ ДЛЯ КЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА	186
А.А. ЕПИФАНОВА, Л.В. ЦЫРО, Л. Н. АНДРЕЕВА, Ф.Г. УНГЕР ОПРЕДЕЛЕНИЕ G – ФАКТОРА И КОНЦЕНТРАЦИИ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ КЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА	189
С.С. ЕРМАК, В.Ю. ХОХЛОВ, Г.В. ШАТАЛОВ ПОЛИМЕРЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И ТРИМЕТИЛОПРОПАНТРИМЕТАКРИЛАТА	192
Д. С ЖДАНОВ., Ю. Ю. ЛИПОВЦЕВА, А. В. ОСИПОВ РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И АТТЕСТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	193
О. Н. ЗАРУБИНА, Г. М. МОКРОУСОВ, Т. И. ИЗААК ФОРМИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ	196
Л.П. ЗАХАРЕНКО, А.А. НИКИФОРОВ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНА C60	199
Е.С. ИВАНОВА ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ SiO₂ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	201
В.К. ИВАНОВ, О.С. ПОЛЕЖЛЕВА, Г.П. КОПИЦА, А.Е. БАРАНЧИКОВ ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ	204

В. Ф. МАРКОВ, Л. Н. МАСКАЕВА, Е. В. ИКАНИНА, А. А. ВАСИН КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	207
А.П. ИЛЬИН, А.В. МОСТОВЩИКОВ, Л.О. ТОЛБАНОВА ДЕЙСТВИЕ ЭНЕРГИИ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ НА МЕТАЛЛЫ	209
Л.А. КАБАЧЕНКО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	213
А.С. КАЙГОРОДОВ РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ	216
И.В. КАЛИНОВСКАЯ, В.Г. КУРЯВЫЙ, Е.Н. ЧЕРНЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО НИТРАТА ЕВРОПИЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ	219
Л.Е. КАЛИЧКИНА СОРБЦИОННАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА	222
Д.А. КАНАШЕВИЧ, В.И. ЮРЧЕНКО СВОЙСТВА И РОЛЬ КРЕМНИЯ РАЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЕ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА.	225
С.В. КАРПОВ, И.Л. ИСАЕВ, А.П. ГАВРИЛЮК, В.С. ГЕРАСИМОВ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ В ГИДРОЗОЛЯХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ	228
С.В. КАРПОВ, И.Л. ИСАЕВ, А.П. ГАВРИЛЮК, В.С. ГЕРАСИМОВ ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ АГРЕГАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ	231
Д.Ф. КАРЧЕВСКИЙ, М.М. ЧЕМЕРИС, А.В. ИСАКОВ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ	234
А. А. КАСЬЯНОВ ПРАВОВОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, РАБОТАЮЩИХ В СФЕРЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	237
А.Г. КВАШНИН, Д.Г. КВАШНИН, П.Б. СОРОКИН ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОВЛОКОН	239
А.И. КИРДЯШКИН, В.И. ЮРЧЕНКО ГЕНЕРАЦИЯ СВЧ КОЛЕБАНИЙ В МАТЕРИАЛАХ И ПРОЦЕССАХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА	242

Е.А. КИРИЛЛОВА, В.О. КОЗЬМИНЫХ ТАНДЕМНАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ АЦЕТОФЕНОНА, АЦЕТОНА И ДИЭТИЛОКСАЛАТА В СИНТЕЗЕ 1,3,4,6-ТЕТРАОКСОПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАНА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.	244
В.И. КОДОЛОВ, Н.В. ХОХРЯКОВ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ В НАНОРЕАКТОРАХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫХ ОБОЛОЧКАХ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КРУПНОТОННАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ	248
В.В. КОЗЛОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОПОРОШКОМ ВОЛЬФРАМА	251
Г.П. КОПИЦА, В.К. ИВАНОВ, А.Е. БАРАНЧИКОВ ЭВОЛЮЦИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ	254
А.К. ГОЛОВКО, М.А. КОПЫТОВ, А.Г. АНШИЦ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНИЦИИРОВАННЫЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ МИКРОСФЕР ЗОЛ ТЭЦ	255
Н.М. КОРОТЧЕНКО, О.Х. ПОЛЕЩУК, Н.А. СКОРИК СТРОЕНИЕ ВИОЛУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	258
Е. П. ЛЕВАНОВА, С. Г. ШЕВЧЕНКО, В. А. ГРАБЕЛЬНЫХ, Э. Н. СУХОМАЗОВА, Н. В. РУССАВСКАЯ, А. Н. САПОЖНИКОВ, В. И. СМИРНОВ, Н. А. КОРЧЕВИН СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ – «КВАНТОВЫХ ТОЧЕК» В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–ЩЕЛОЧЬ	262
Л.А. АРКАТОВА, Л.Н. КУРИНА, Н.И. КОСОВА, В.Н. БЕЛОУСОВА, Ю.С. НАЙБРОРОДЕНКО, Н.Г. КАСАЦКИЙ, Н.Н. ГОЛОБОВЫЙ ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiZn В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	265
К.Л. КОСТЫЛЕВА, О.М. ИЩЕНКО, Н.В. ЗАХАРОВА, А.А. МАЛКОВ, А.А. МАЛЫГИН ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	268
Е.В. КРАВЕЦ, В.А. СВИДЕРСКИЙ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРОЗМЕРНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ВНЕДРЕННЫМИ АТОМАМИ Fe³⁺ И Mn²⁺ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	270

П.О. КРАСНОВ ВМЕСТИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В АНАЛОГАХ ФУЛЛЕРЕНОВ C ₆₀ , C ₁₈₀ И C ₂₄₀ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	273
Д.В. КРАХАЛЕВ КАТАЛИЗАТОРЫ СЖИГАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА	276
Г.А. КРЫВШЕНКО, О.А. ВАРНАВСКАЯ, Е.В. ЮДИНА, В.П. СМАГИН ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ	279
Б.Н. КУЗНЕЦОВ, В.И. ШАРЫПОВ, В.Г. ДАНИЛОВ, С.А. КУЗНЕЦОВА, С.В. БАРЫШНИКОВ, Н.Ю. ВАСИЛЬЕВА СИНТЕЗ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	282
Б.Н. КУЗНЕЦОВ, Н.В. ЧЕСНОКОВ, Н.М. МИКОВА, Т.Г. ШЕНДРИК СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ПАЛЛАДИЙ-УГЛЕРОД	285
С.А. КУЗНЕЦОВА, В.В. КОЗИК СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ SnO и SnO ₂	288
А.Г. КУЗЬМИНА ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХЕЛАТНЫХ АНСАМБЛЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВИТАМИНА E	291

Научное издание

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Том I

Редактор В.Г. Лихачева
Компьютерная верстка М.А. Гавриленко

Подписано в печать 11.08.2008 г. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.

печ. л. 19.3; уч.–изд. л. 18; усл. печ. л. 18.2.

Тираж 200 экз. Заказ 1004

ОАО «Издательство ТГУ», 634029. Г.Томск, ул.Никитина,4
Типография "Иван Федоров"
634050, г.Томск, ул.Октябрьский Взвоз, 1

2-015070

Тоҷикӣ госуниверситет 1878



Ҳуҷҷаи китобхона 00859741