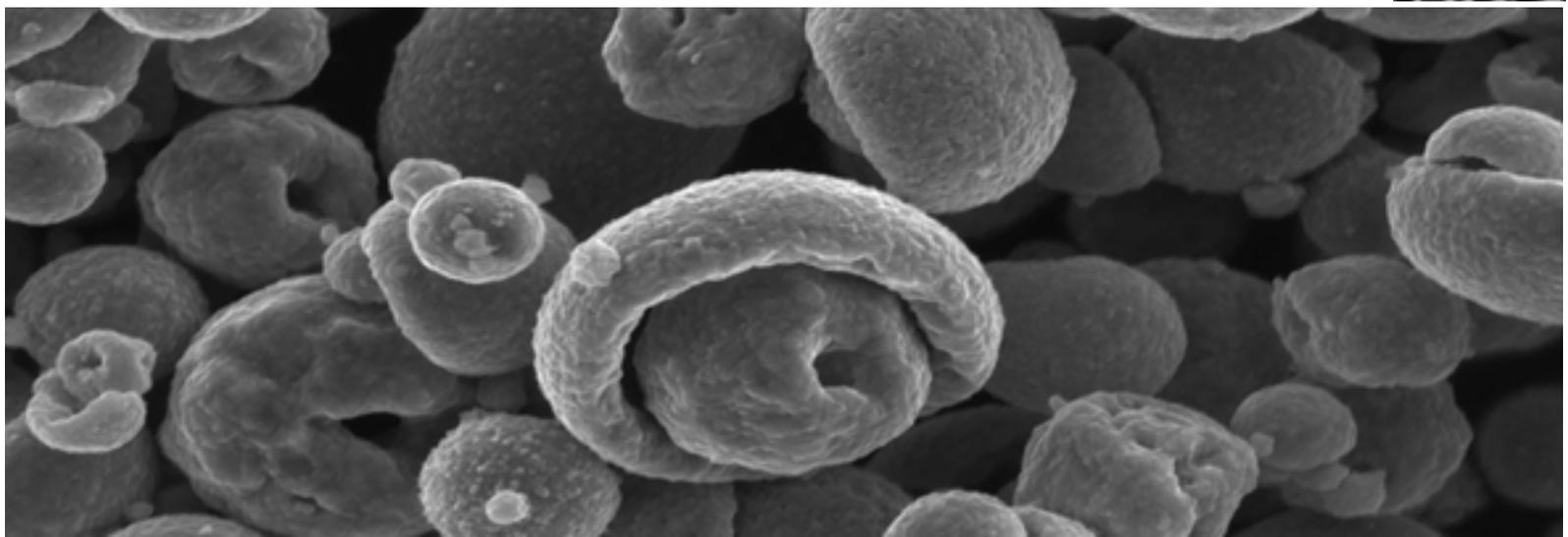
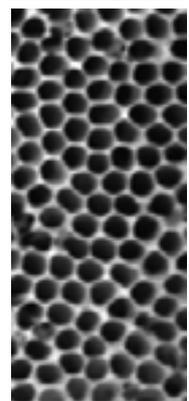
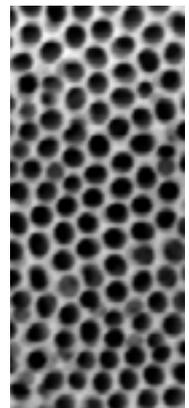
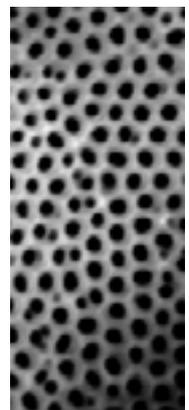


**I Междисциплинарная
Школа-Семинар
«Химия неорганических
материалов и наноматериалов»**

Сборник тезисов докладов

27-29 октября 2006 г.
Факультет Наук о Материалах

(в рамках Фестиваля Науки МГУ им. М.В.Ломоносова)



Председатели оргкомитета:

Акад. РАН Ю.Д.Третьяков (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

Акад. РАН В.Я.Шевченко (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Оргкомитет:

- чл.-корр. РАН *В.В.Гусаров* (ИХС РАН, Санкт-Петербург)
- чл.-корр. РАН *Е.А.Гудилин* (goodilin@inorg.chem.msu.ru, МГУ им. М.В. Ломоносова)
- ген. дир., глав. ред. ж. «Альтернативная энергия и экология» *А.Л.Гусев* (НТЦ «ТАТА», г.Саров)
- проф. *Б.Р.Чурагулов* (МГУ им. М.В. Ломоносова)
- доц. *Е.А.Еремина* (МГУ им. М.В. Ломоносова)
- асс. *А.А.Елисеев* (eliseev@inorg.chem.msu.ru, секретарь, МГУ им. М.В. Ломоносова)

Техническая группа (МГУ им. М.В.Ломоносова)

- асс. *Екатерина Киселева* (kiseleva@inorg.chem.msu.ru, тезисы докладов)
- асс. *Алексей Гаршев* (посещение выставки фотографий и фестиваля науки)
- асп. *Марина Чернышева* (встреча и поселение)
- асп. *Егор Досовицкий* (организация средств презентации)
- асп. *Андрей Бледнов* (питание, вопросы о пребывании в МГУ)
- преп. *Ольга Еремина* (культурная программа)

Рецензенты присланных тезисов для включения их в труды конференции (журнал Альтернативная Энергетика и Экология): члены оргкомитета и локального оргкомитета.

Место проведения конференции:

Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, к.548, к.550. Проезд до ст. метро «Университет», далее любым транспортом 2 остановки до остановки «ДК МГУ» или «Библиотека МГУ». Более подробная информация <http://www.hsms.msu.ru/inno.html>. Контактный тел. (495)-939-47-29 (Евгений Алексеевич Гудилин).

СОДЕРЖАНИЕ

Программа конференции	4
Первый Фестиваль Науки МГУ им. М.В. Ломоносова	5
Теоретическое и экспериментальное изучение динамики изменения структуры производных фуллерена Авдошенко С.М.....	11
Гидротермальный синтез наночастиц и нанокompозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ Альмяшева О.В.....	12
Высокотемпературная кристаллохимия боратов $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ и $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$ Георгиевская М.И.....	15
Формирование нанокompозитов в системе комплексы $Ru^{2+} - SiO_2$ Здравков А.В.....	18
Магнитные наночастицы $\gamma-Fe_2O_3$ для биомедицинских применений. Петрова О.	21
Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов Плотников Е. Н.	24
Закономерности гетерогенных взаимодействий при синтезе реакционно-связанных защитных покрытий для углеродных материалов Плотникова А.С.	28
Нитевидные кристаллы Померанцева Е.А.	32
Процесс образования фаз на основе структуры $Ba_2Ti_9O_{20}$ в системе $BaO-SrO-TiO_2$ и их диэлектрические характеристики Синельщикова О.Ю.....	34
Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов Соин А.В.....	37
Синтез и изучение механизма формирования наночастиц оксида цинка в солевых матрицах Соколов П. С.	41
Исследование фазовых соотношений в системе $SrO-Fe_2O_3-GeO_2$ Трусов Л.А.....	44
Золь-гель синтез и исследование силикофосфатных и гибридных протонпроводящих нанокompозитов Цветкова И.Н.	47
Синтез нанокристаллов во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок и исследование электронной структуры нанокompозитов Чернышева М.В.....	50

Программа конференции

27 октября

- До 10⁰⁰ - встреча делегации ИХС РАН и доставка в университетский городок (отв. М.Чернышева)
10⁰⁰-11⁰⁰ – размещение в гостинице «Университетская» (отв. М.Чернышева, А.Бледнов, Е.Досовицкий)
11⁰⁰ – 12⁰⁰ – знакомство участников конференции
12⁰⁰ – 14⁰⁰ – круглый стол по проблемам нанотехнологий в науке и образовании:
академик Ю.Д.Третьяков – проблемы и перспективы развития нанотехнологий в России,
доц. А.В.Лукашин – о финансировании нанотехнологий в РФ,
чл.-корр. РАН Е.А.Гудилин – программа «Инновационный Университет» на ФНМ МГУ им. М.В.Ломоносова
14⁰⁰-15⁰⁰ – посещение выставки фотографий и других мероприятий Фестиваля Науки МГУ (отв. А.Гаршев)
15⁰⁰-16⁰⁰ – *Перерыв*
16⁰⁰-18⁰⁰ – экскурсия по ФНМ МГУ, ознакомление с оборудованием отделения ФНМ ЦКП МГУ (отв. Е.А.Гудилин, А.А.Елисеев, А.В.Гаршев)

28 октября

- 10⁰⁰ – 10³⁰ – лекция «В поисках новых наноматериалов» (акад. Ю.Д.Третьяков)
10³⁰ – 11⁰⁰ – лекция «Наноструктурированные материалы» (чл.-корр. РАН Е.А.Гудилин)
11⁰⁰ – 11³⁰ – лекция «Нанокompозиты» (асс. А.А.Елисеев, доц. А.В.Лукашин)
11³⁰ - 12⁰⁰ – лекция «Атомно-силовая микроскопия» (Д.Иткис, А.Бледнов)
12⁰⁰ – 13⁰⁰ – *обед*
13⁰⁰-15³⁰ – *Семинар 1. «Материалы»*
1. О.Ю.Синельщикова «Изучение процесса образования фаз на основе структуры $Va_2Ti_9O_{20}$ в системах ВаО- TiO_2 , ВаО-SrO- TiO_2 .»
2. О.В.Альмяшева «Гидротермальный синтез наночастиц и нанокompозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ »
3. М.И.Георгиевская «Высокотемпературная кристаллохимия боратов $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ и $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$ »
4. А.В.Здравков «Формирование нанокompозитов в системе комплексы $Ru^{2+} - SiO_2$ »
5. И.Н.Цветкова «Золь-гель синтез и исследование силикофосфатных и гибридных протонпроводящих нанокompозитов»
6. Е.Н.Плотников «Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих силикатных расплавов»
7. А.С.Плотникова «Закономерности гетерогенных взаимодействий при синтезе реакционносвязанных защитных покрытий для углеродных материалов»
8. К.Э.Пугачев «Исследование материалов и покрытий методом атомно-силовой микроскопии»
15³⁰-16⁰⁰ – *кофе-брейк*
16⁰⁰-18³⁰ – *Семинар 2. «Наноматериалы»*
1. С.Авдошенко «Теоретическое и экспериментальное изучение динамики изменения структуры производных фуллерена»
2. М.Чернышева «Углеродные нанотрубки»
3. В.Абрамова, А.Синицкий «Фотонные кристаллы»
4. А.Чеканова, О.Петрова, И.Саполетова «Магнитные наночастицы для биомедицинских применений»
5. Л.Трусов «Синтез высокодисперсных частиц гексаферрита, легированного алюминием, методом кристаллизации оксидных стекол»
6. Е.Померанцева «Нитевидные кристаллы»
7. П.Соколов «Синтез наноматериалов на основе оксида цинка»
8. А.Соин «Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов»
18³⁰ – 19⁰⁰ – *чаепитие*

29 октября

Культурная программа (отв. Е.А.Еремина, О.Еремина).

Первый Фестиваль Науки МГУ

С 27 по 29 октября 2006 года состоялся I Фестиваль Науки в МГУ им. М.В.Ломоносова. В рамках Фестиваля Факультет Наук о Материалах МГУ провел выставку-конкурс научной фотографии «Красота материалов» и Междисциплинарную школу-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов». Оба эти мероприятия сопровождались горячими обсуждениями роли материалов в жизни людей и общества, а также были связаны с широким обменом мнениями между специалистами в области современного материаловедения о развитии нанотехнологий в России.



Доц. В.И.Путляев, к.х.н. А.В.Кнотько и к.х.н. А.В.Гаршев – основная команда организаторов выставки и дискуссии



Суденты, аспиранты ФНМ (Д.Семененко, А.Синицкий, Е.Померанцева, А.Чеканова) – авторы фотографий (слева), а также их заинтригованные зрители (справа).



Процедура награждения победителей конкурса фотографий микроструктур неорганических материалов.

Прошедший в Московском университете Фестиваль науки стал грандиозным праздником, который захватил многие факультеты и продемонстрировал всем, кто хочет заниматься наукой, насколько это увлекательно и полезно. В рамках фестиваля ФНМ организовал **выставку-конкурс научных фотографий микроструктур неорганических материалов**, направленную на популяризацию такой наукоемкой и междисциплинарной области исследований, как фундаментальное материаловедение. В конкурсе приняло участие более 100 работ.

В работе жюри, оценивавшем представленные на конкурс фотографии, приняли участие академик РАН Ю.К. Ковнеристый (директор Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, председатель жюри), доцент химического факультета МГУ В.И. Путляев (секретарь), член-корреспондент РАН В. В. Гусаров (зам. директора Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН), член-корреспондент РАН В.М. Иевлев, (проф. Воронежского государственного университета), Л.Б.Грановский (зав. лабораторией локальных методов исследования геологического ф-та МГУ).

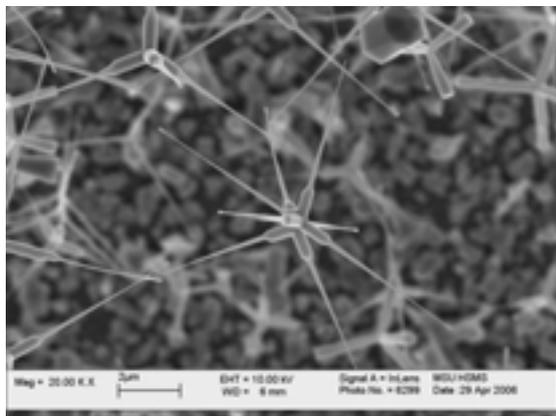


Гости из Санкт-Петербурга на выставке научной фотографии (лаб. физико-химии наносистем, Институт Химии Силикатов РАН)

В качестве спонсора выступала компания «СервисЛаб» (www.servicelab.ru).

Оценка работ проходила по специально разработанным критериям, в результате чего по совокупности баллов были присуждены три денежные премии:

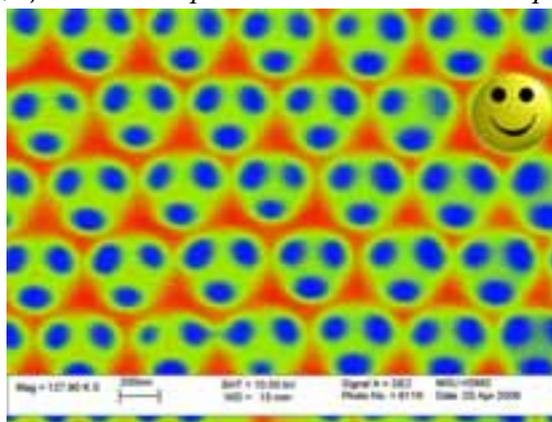
1 место: «Снежинки» (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+). Студ. 4 курса **Ольга Ляпина**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.



Тетраподы ZnO, полученные в горизонтальной трубчатой печи из газовой фазы путем испарения порошка металлического Zn и последующего окисления его в потоке Ar/O₂. Тетраподы ZnO представляют собой составные одномерные наноструктуры, обладающие свойством полевой эмиссии электронов. Они могут использоваться в качестве нанопроводников в многоканальных оптоэлектронных устройствах. Необычная геометрия достигается за счёт роста четырёх скреплённых монокристаллических зародышей ZnO в направлении к вершинам тетраэдра по механизму «Пар-Жидкость-Кристалл».

2 место: «Смайлик» (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+, цветовая обработка Adobe Photoshop CS2). Асп. **Кирилл Напольский и Александр Сеницкий**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.

Упорядоченная никелевая магнитная структура, полученная электрокристаллизацией Ni в пустотах фотонного кристалла, состоящего из полистирольных микросфер. Дальнейшее растворение полистирольных микросфер приводит к образованию упорядоченной структуры, повторяющей систему октаэдрических и тетраэдрических пустот в исходной матрице.



3 место: «Искусственный разум» (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+). Ст. 6 к. **Александр Кузнецов**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.

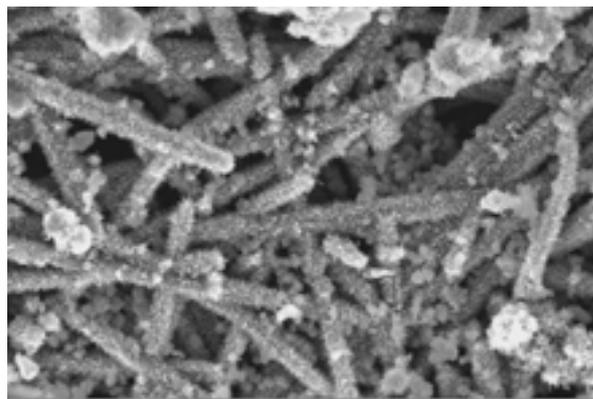


Агломерат частиц порошка Al(OH)₃ (моноклинная модификация — гиббсит). Гиббсит встречается в природе в составе бокситов и является промежуточным продуктом при производстве глинозема щелочными способами. В обыкновенных условиях гиббсит — наиболее устойчивая форма гидроксида алюминия. В гиббсит постепенно переходит метастабильный байерит — форма Al(OH)₃, получающаяся при осаждении из водных растворов солей аммиаком. Ускорить переход можно, если вещество нагреть. Данный образец интересен тем, что распределение

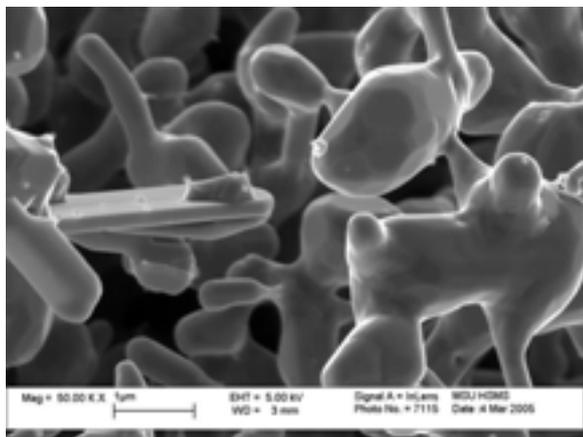
частиц порошка по размеру бимодально: группа частиц размера порядка 1 микрона и агломератов из них со средним размером около 20 микрон. Агломераты, представленные на фото, и похожи внешне на кору головного мозга.

«Гусеницы» (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+). Асп. **Марина Козлова**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.

Образцы сложного туннельного манганита состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, полученные в виде нитевидных кристаллов, декорированных частицами криптомелана. Нитевидные кристаллы («усы», вискеры - от англ whisker – волос, шерсть) – удобная форма для создания новых типов перспективных кристаллических материалов. Эффект декорирования вискером наночастицами гидратированной формы MnO_2 происходит за счет роста нанокристаллов на поверхности вискером при совместной обработке смеси барий содержащих фаз различной морфологии в сильноокислой среде при нагревании. Данная морфология вискером наблюдалась впервые. Полученные результаты имеют высокий практический потенциал, позволяя целенаправленно изменять химический состав и физико-химические свойства поверхности вискером.



«Спинтроника» (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+). Асп. **Анастасия Чеканова**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.

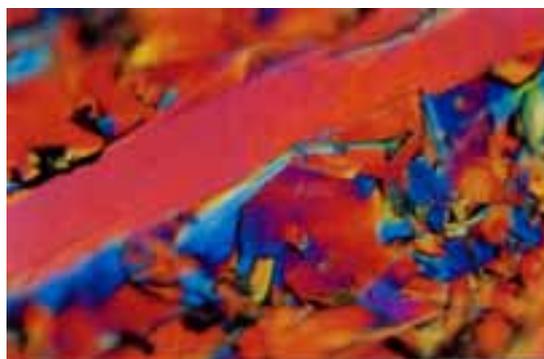


Образование протяженных пространственных перешейков между микросферами соединения $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$, полученными пиролизом ультразвукового «тумана» при температуре горячей зоны печи 950°C . Огранка зерен-«клубней» и формирование плоских кристаллитов связаны с участием в процессах рекристаллизации следов жидких фаз, небольшие затвердевшие капли которых видны на

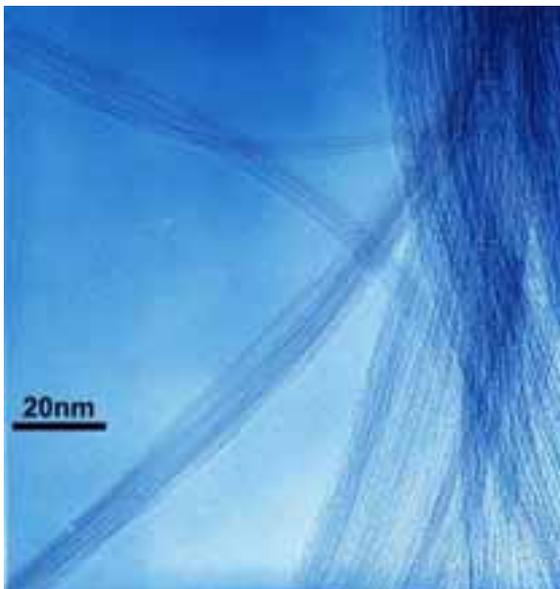
кристаллите-«подставке» слева. Микросферы при ре-кристаллизации разрушаются, поскольку высокодисперсные системы неустойчивы и стараются уменьшить свою поверхностную энергию за счет сокращения площади поверхности путем агрегации.

«Калейдоскоп» (оптический микроскоп Reihart, Австрия). С.н.с., д.т.н. **Борис Петрович Михайлов**, ИМЕТ РАН.

Микрофотография поверхности композита Vi-2223 после лазерного плавления (мощность луча 44 Вт/см^2) и термообработки на воздухе при 840°C в течение 10 часов, $\times 1000$. Исследования проведены с использованием поляризованного света при увеличениях от $\times 500$ до $\times 1000$, различная цветовая окраска наблюдаемых структурных составляющих позволяет проводить их идентификацию, а также оценку кристаллографической ориентировки зерен (текстуру).



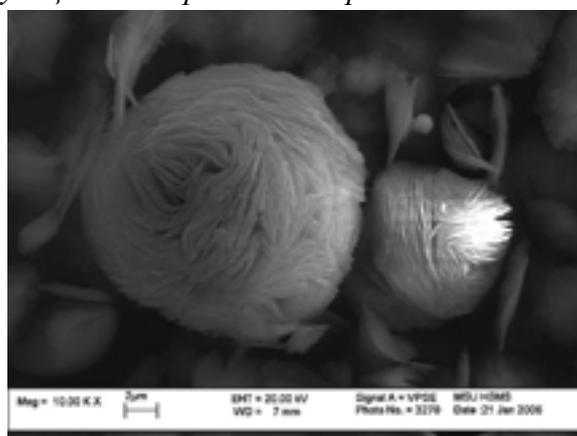
«Волосы нанорусалки» (демонстрировалось в репортаже программы «Вести» о проведении Фестиваля Науки в МГУ). Асп. **Чернышева Марина Владимировна**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.



Микрофотография ПЭМ высокого разрешения пучков одностенных углеродных нанотрубок с диаметром внутреннего канала 1.4 нм, заполненных одномерными нанокристаллами йодида меди CuI. Синтез углеродных нанотрубок выполнен А.В. Крестининым (ИПХФ РАН, Черноголовка), синтез нанокомпозита осуществлен М.В. Чернышевой, А.А. Елисеевым и А.В. Лукашиным (ФНМ МГУ, Москва), изображение получено Н.А. Киселевым (ИК РАН, Москва) и J.L. Hutchison (University of Oxford) на приборе JEOL JEM 3000EX в Оксфорде. Редактирование микрофотографии в программе Adobe Photoshop. 100% заполнение и кристаллизация нанонитей CuI в каналах одностенных углеродных нанотрубок достигнута впервые.

«Розы», приз зрительских симпатий. (Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения *Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003)* с системой микроанализа *INCA Energy+ Oxford*). Ст. 4 к. **Антон Гаврилов**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ.

Микроструктура гидроксида магния, похожая на бутоны роз. Объект получали сольвотермальным синтезом, используя ацетат магния и этиловый спирт. «Розы» могут использоваться в качестве огнезащитных материалов, не выделяющих токсичных веществ при нагреве.



Большой интерес к Фестивалю проявили средства массовой информации, в том числе федерального уровня. Так, обсуждение стендов с научными фотографиями В.И. Путляевым (секретарем жюри) и корреспондентами информационной программы «Вести» привело не только к появлению репортажа о конкурсе на центральном телевидении, но и к проявлению активности самими корреспондентами – они проголосовали за понравившуюся им фотографию.

Выступление доц., к.х.н. В.И. Путляева с интервью о выставке-конкурсе ФНМ МГУ журналистам программы «Вести».

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Материалы Междисциплинарной Школы-семинара будут опубликованы в январском номере журнала «Альтернативная Энергетика и Экология» (www.hydrogen.ru), содержание которого планируется полностью посвятить факультету наук о материалах МГУ.

«Теоретическое и экспериментальное изучение динамики изменения структуры производных фуллерена»

Авдошенко С.М.

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова

Открытие фуллеренов стало одним из главных событий 90-х годов в области физики, химии и материаловедения. Молекула фуллерена обладает сферической сопряженной π -электронной системой, при этом большое число доступных реакционных центров приводит к наличию огромного числа теоретически возможных изомеров, из которых, в силу тех или иных причин, реализуются на практике крайне немногие. Это обстоятельство порождает дополнительное внимание к исследованию химии фуллеренов и их производных, причем особый интерес представляют галогенпроизводные фуллеренов и соединений с перфторалкильными группами, отличающихся высокой термической стабильностью и широким диапазоном наблюдаемых степеней присоединения. Будучи модифицированы электроноакцепторными группами, и без того электронодефицитные молекулы фуллеренов легко образуют комплексы с переносом заряда. Возможность изменения энергетического зазора между ВЗМО и НВМО в донорно-акцепторных диадах, включающих в качестве акцептора электронов производные фуллеренов, ведет к повышению стабильности комплекса с переносом заряда и увеличению времени жизни состояний с разделенными зарядами. Последнее делает их перспективными для практического применения в области молекулярных фоточувствительных устройств и дизайне солнечных батарей на основе органических соединений. Кроме того, галогениды фуллеренов рассматриваются как потенциальные предшественники в синтезе других производных фуллеренов по механизму нуклеофильного замещения. В связи с этим важной становится проблема структурной характеристики синтезируемых галогенидов фуллеренов и выяснения закономерностей и механизмов образования тех или иных изомеров.

В настоящей работе рассматривается один из наиболее интересных аспектов химии и строения производных фуллеренов - их способность к изомеризации в результате миграции атомов галогенов по углеродному каркасу. Представлены экспериментальные подтверждения протекания изомеризации в галогенидах фуллеренов в сравнительно мягких условиях и результаты квантово-химических расчетов для некоторых возможных путей данного процесса. Рассмотрены процессы миграции атомов фтора и хлора по углеродному каркасу в присутствии реагента-переносчика, в качестве которого может выступать органический донор или кислота Льюиса. Направленное использование подобных механизмов может развиваться в будущем в удобный способ изомеризации фуллеренов методами "мокрой химии". Предложен алгоритм быстрого поиска продуктов реакций присоединения и восстановления галогенидов фуллеренов в условиях как термодинамического, так и кинетического контроля.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$

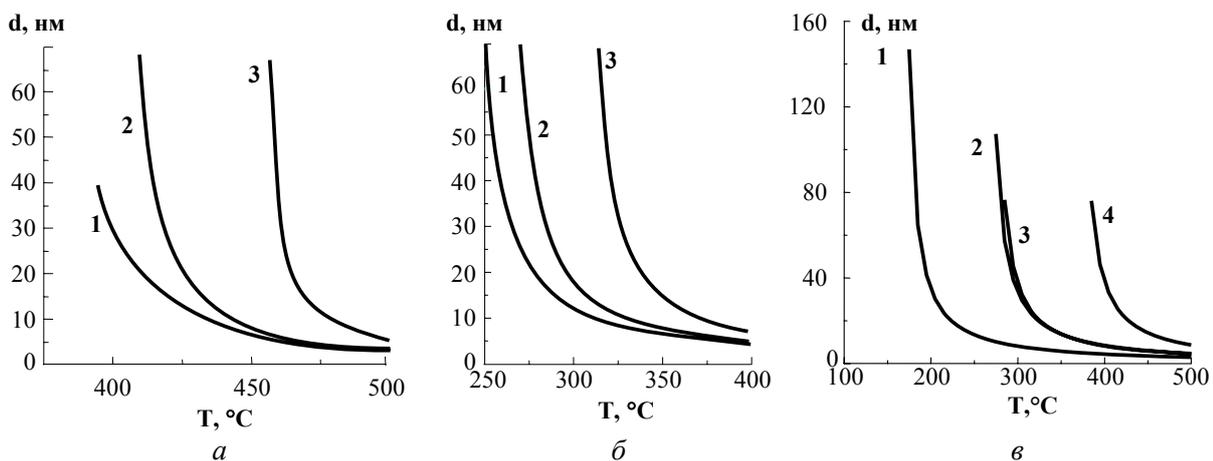
Альмяшева О.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

В последнее десятилетие число работ, посвященных получению веществ в наноразмерном состоянии и изучению их свойств, постоянно растет. Авторы, как правило, используя различные методы синтеза наночастиц одного и того же состава [1-4] отмечают отличия в их структуре, морфологии и свойствах. В связи с этим, представляется интересным исследование влияния предистории наночастиц на механизм фазообразования и физико-химические свойства. Данная работа посвящена исследованию влияния предистории исходных компонентов на образование наночастиц ZrO_2 , Al_2O_3 , и нанокompозита в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$ в условиях гидротермальной обработки. Не смотря на то, что данные оксиды, являются модельными для исследования процессов образования наночастиц очень многие вопросы, связанные с фазообразованием в системах ZrO_2-H_2O , $Al_2O_3-H_2O$, $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$, устойчивостью той или иной модификации, морфологией наночастиц остаются открытыми. В частности, в литературе отсутствует диаграмма состояния системы ZrO_2-H_2O в координатах давление – температура, тогда как для системы $Al_2O_3-H_2O$, наоборот, существует довольно большое количество подобных диаграмм, но все они значительно отличаются друг от друга. Поэтому в работе был проведен термодинамический расчет, на основании результатов которого построены соответствующие диаграммы состояния. В случае системы ZrO_2-H_2O , следует отметить, что изменение структурного состояния исходного для гидротермальной обработки гидроксида циркония от аморфного к кристаллическому, приводит к смещению области образования той или иной модификации ZrO_2 в сторону более высоких температур. В случае системы $Al_2O_3-H_2O$ расчетная диаграмма состояния, как показано в работе [5] хорошо коррелирует с экспериментальными значениями температур перехода $Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH \rightarrow Al_2O_3$, однако, по-видимому, в связи с тем, что при расчете не рассматривались метастабильные состояния на расчетной диаграмме состояния не отражено наличие присутствующих на экспериментальных диаграммах фаз $\gamma-AlOOH$ (бемит) и $\gamma-Al_2O_3$.

Помимо диаграмм состояния были построены зависимости размера критического зародыша от параметров гидротермальной обработки и структурного состояния исходных материалов. Как известно, в отсутствие зародышеобразующих центров вероятность образования зародыша той или иной фазы уменьшается с ростом размера критического зародыша. Аналогичная тенденция, но в меньшей степени сохраняется и при наличии зародышеобразующих центров. В связи с этим, на основании анализа приведенных на рисунке зависимостей, можно заключить, что если образование кристаллических частиц ZrO_2 при относительно низких температурах принципиально возможно, то по кинетическим причинам оно в значительной степени затруднено и возможно только при повышении температуры равновесного образования зародыша новой фазы. То есть, по-видимому, на процесс формирования наночастиц диоксида циркония той или иной модификации значительно большее значение должно оказывать структурное состояние предзародышевых центров. Как можно заключить на основании данных, приведенных на рис. в случае отсутствия структурного подобия между $Zr(OH)_4$ и образующимися нанокристаллами ZrO_2 наиболее вероятным будет образование моноклинной модификации диоксида циркония.

На основании анализа зависимостей размера критического зародыша Al_2O_3 от условий гидротермальной обработки, представленных на рис можно отметить, что так как, что размер критического зародыша $\gamma-Al_2O_3$ при прочих равных параметрах значительно превышает размер критического зародыша $\alpha-Al_2O_3$, вероятность образования $\gamma-Al_2O_3$ практически сводится к нулю.



Ри

с. Зависимость размера критического зародыша от температуры при давлении сухого пара 70 МПа.

a – $Zr(OH)_4$ – кристаллический; *б* – $Zr(OH)_4$ – аморфный

1 - $Zr(OH)_4 \rightarrow m-ZrO_2$; 2 - $Zr(OH)_4 \rightarrow t-ZrO_2$; 3 - $Zr(OH)_4 \rightarrow c-ZrO_2$;

в - Al_2O_3

1 – $\gamma-AlOOH \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ ($p = 20$ атм); 2 – $\gamma-AlOOH \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ ($p = 700$ атм);

3 – $\gamma-AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$ ($p = 20$ атм); 4 – $\gamma-AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$ ($p = 700$ атм)

В связи с вышесказанным представляет интерес экспериментальное исследование процесса формирования нанокристаллов ZrO_2 и Al_2O_3 в зависимости от химической, структурной и термической предыстории исходных материалов.

Было проведено калориметрическое исследование процесса образования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях, на основании результатов которого можно заключить, что наибольшее влияние на ход процесса кристаллизации нанокристаллов ZrO_2 оказывает предварительная термическая обработка исходного гидроксида циркония. Анализ результатов рентгенофазового анализа образцов после калориметрического исследования подтверждает изменения хода процесса дегидратации, в частности для одних образцов температура кристаллизации сдвигается в область более высоких температур и в условиях данного эксперимента мы ее не наблюдаем, для других образцов происходит значительное изменение фазового состава (увеличивается количество моноклинной модификации диоксида циркония). По-видимому, это связано с тем, что в ходе предварительной термической обработки происходит разрушение гидросокомплекса $Zr(OH)_4$, который является структурно близким $c-ZrO_2$, и по сути представляет из себя зародышеобразующие центры для формирования именно кубической модификации диоксида циркония [6]. Кинетическое исследование процесса формирования нанокристаллов ZrO_2 [6] свидетельствует о лавинообразном характере кристаллизации, что подтверждает наличие структурной аналогии между зародышеобразующими центрами и преимущественно формирующейся $c-ZrO_2$.

Отсутствие структурной аналогии между образующимся в ходе гидротермальной обработки $\alpha-Al_2O_3$ и предшествующей ему фазе $\gamma-AlOOH$ (бемит) делает не возможным реализацию лавинообразного механизма кристаллизации, что и подтверждается кинетическими исследованиями процесса дегидратации $Al(OH)_3$ и широким распределением частиц $\alpha-Al_2O_3$ по размерам [5].

Интересной с точки зрения исследования взаимного влияния компонентов на процессы фазообразования является и система $ZrO_2-Al_2O_3$. В литературе довольно много работ посвященных процессу дегидратации в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ (смотри, например [7-9]), причем, практически все авторы при рентгенофазовом анализе наблюдают формирование только наночастиц диоксида циркония, предполагая на основании этого, что в ходе совместной дегидратации соответствующих гидроксидов образуется твердый раствор

на основе диоксида циркония. Следует отметить, что некоторые авторы говорят о растворении до 80 мол. % оксида алюминия.

Исследование процесса гидротермальной дегидратации системы $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$, полученной путем осаждения гидроксида алюминия в суспензии нанокристаллов диоксида циркония показало, что в ходе гидротермальной обработки композиции фиксируется первая стадии дегидратации с образованием бемита, а дальнейшее повышение температуры гидротермальной обработки приводит к образованию рентгеноаморфного оксида алюминия. Причем дополнительная термическая обработка при температуре $1100^\circ C$ на воздухе не приводит к появлению на рентгенографических дифрактограммах пиков отвечающих какой-либо алюминий содержащей фазе. При этом изменения параметров элементарной ячейки ZrO_2 , а так же роста частиц диоксида циркония не наблюдается, из чего можно заключить, что наночастицы ZrO_2 диспергированы в матрице рентгеноаморфного Al_2O_3 , которая препятствует росту частиц диоксида циркония за счет процесса перекристаллизации до высоких температур. С другой стороны вероятно среднее расстояние между наночастицами ZrO_2 значительно меньше размера критического зародыша Al_2O_3 , что в свою очередь препятствует образованию кристаллического оксида алюминия [10].

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования можно заключить, что решающим фактором для образования наночастиц с определенной структурой и устойчивого их состояния является строение исходной композиции, определяющее процесс зародышеобразования в системе.

Автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю – В. В. Гусарову.

Литература

1. Yuan Z.X., Vleugels J., Van Der Biest O. Preparation of Y_2O_3 -coated ZrO_2 powder by suspension drying // J. Mater. Scien. Let. 2000. V. 19 № 5. P. 359-361
2. Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата цирконила гидротермальным методом // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. №8. С. 1237-1242
3. Швейкин Г.П., Штин А.П., Поляков Е.В., Денисова Т.А., Блиновсков Я.Н., Григоров И.Г., Хлебников А.Н. Иерархия размеров частиц гидроксида циркония, осажденных на поверхность инертного носителя // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 557-563
4. Meskin P. E., Ivanov V. K., Barantchikov A. E., Churagulov B. R., Tretyakov Yu. D. Ultrasonically-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{1.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders // Ultrason. Sonochem. 2006. V 13. P. 47-53.
5. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. №5. С. 540-547.
6. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. 2002. Т.72. №6. С. 910-914
7. Ulyanova T.M., Krutko N.P., Vityaz P.A., Titova L.V., Medichenko S.V. Formation of zirconia-yttria-alumina nanostructured fibers, their structure and properties // Book of abstracts topical meeting of the European ceramic society «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites» June 27-29. 2006. P.172.
8. Schmid C., Sabaizer O. Ultrasonic homogenization of equivolumetric Al_2O_3/ZrO_2 suspensions // J. Mater. Scien. 2000. V. 35 P. 1213-1217
9. Narwankar R.K., Lange F.F., Levi C.G. Microstructure evolution of $ZrO_2-(Fe_2O_3, Al_2O_3)$ materials synthesized with solution precursors // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. №7. P. 1684-1690
10. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 // Физики и химии стекла. т. 32. № 2. С. 224-229.

Высокотемпературная кристаллохимия боратов ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) $_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ и ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) $_2\text{B}_4\text{O}_7$

Георгиевская М.И.

Институт Химии Силикатов РАН, m.georgievskaya@mail.ru

В обогащенной бором части тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (между фазами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и B_2O_3) обнаружены и изучены твердые растворы в рядах $\text{NaB}_3\text{O}_5-\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Методы синтеза и исследования. Образцы готовили как с использованием стандартной керамической методики (поликристаллические образцы разных составов получены из исходных реактивов M_2CO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$) и H_3BO_3 (ЧДА)), так и путем кристаллизации из стекол, сваренных из полученных ранее керамических образцов.

Исследование образцов проводили с использованием комплекса методов: (а) «отжиг и закалка» (образцы исследуемых систем выдерживались в шахтной или силитовой печах при разных температурах и с разной временной выдержкой); (б) рентгенография (определение фазового состава и параметров элементарной ячейки); (в) терморентгенография (изучение термического поведения вещества, определение главных коэффициентов тензора термического расширения, температуры фазовых превращений, разложения и плавления); (г) термический анализ (ДТА и ТГ).

Система $\text{NaB}_3\text{O}_5-\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$. К настоящему времени мы исследовали фазовые и структурные отношения в псевдобинарной системе $\text{NaB}_3\text{O}_5-\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ и обнаружили новое химическое соединение $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ и твердые растворы $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_3\text{B}_9\text{O}_{15}$, образованные на базе $\gamma\text{-KB}_3\text{O}_5$ ($P2_1/c$) [1] и существующие при $1 > x \geq 0.5$. Часть системы, обогащенная NaB_3O_5 , представлена смесью твердого раствора $\text{Na}_{1.32}\text{K}_{1.68}\text{B}_9\text{O}_{15}$ и $\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5$.

Кристаллические структуры и их термическое поведение. Структура $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ и двух твердых растворов была определена методом Ритвельда (по порошковым данным), их термическое поведение изучалось методом терморентгенографии. На основании уточнения кристаллических структур показано, что в результате упорядоченного замещения $\text{Na}-\text{K}$ по трем независимым позициям (рис. 1) образуется новое химическое соединение $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$, при этом сначала Na замещает K только в самой маленькой позиции K_3 вплоть до ее заполнения в соединении $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$, формируя ряд непрерывных твердых растворов $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_3\text{B}_9\text{O}_{15}$, затем Na статистически входит в обе оставшиеся позиции K_1 и K_2 до содержания 0.17 в каждой из них в предельном твердом растворе (ограниченный изоморфизм $\text{Na}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{B}_9\text{O}_{15}$) [2].

Тепловое расширение $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ имеет анизотропный характер. Параметры b и c практически не меняются, как и угол моноклинности β . Максимальное расширение приходится на параметр a . Ось тензора термических деформаций α_{22} направлена параллельно оси b , оси α_{11} и α_{33} находятся в плоскости моноклинности. Ось максимального теплового расширения ($\alpha_{11} = 52 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) практически совпадает с осью a , а минимального ($\alpha_{33} = 1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) – с осью c . Тепловое расширение твердого раствора $\text{Na}(\text{Na}_{1.7}\text{K}_{.83})_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ подобно $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$.

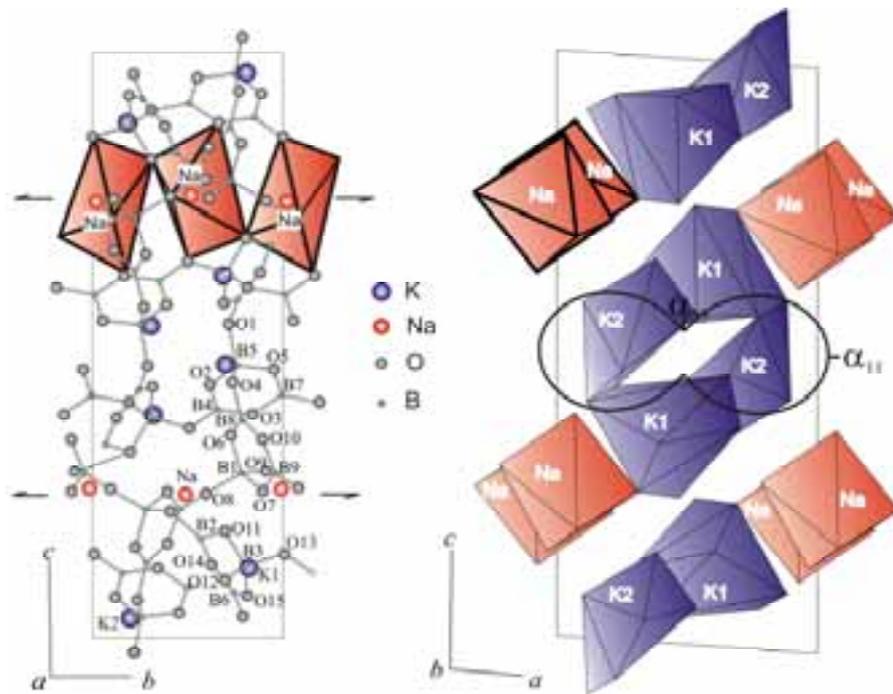


Рис.1. Структура $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ с фигурой тензора теплового расширения.

Термические и химические деформации. Изучено соотношение термических (под воздействием температуры) и химических (при изоморфном замещении атомов К на Na) деформаций $\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$, показано подобие этих деформаций в случае твердых растворов $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{K}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ (рис.2): нагревание $\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ на 1°C приводит в общих чертах к тем же деформациям структуры, как и увеличение содержания атомов К в твердых растворах $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ на 0.04 ат. % [2].

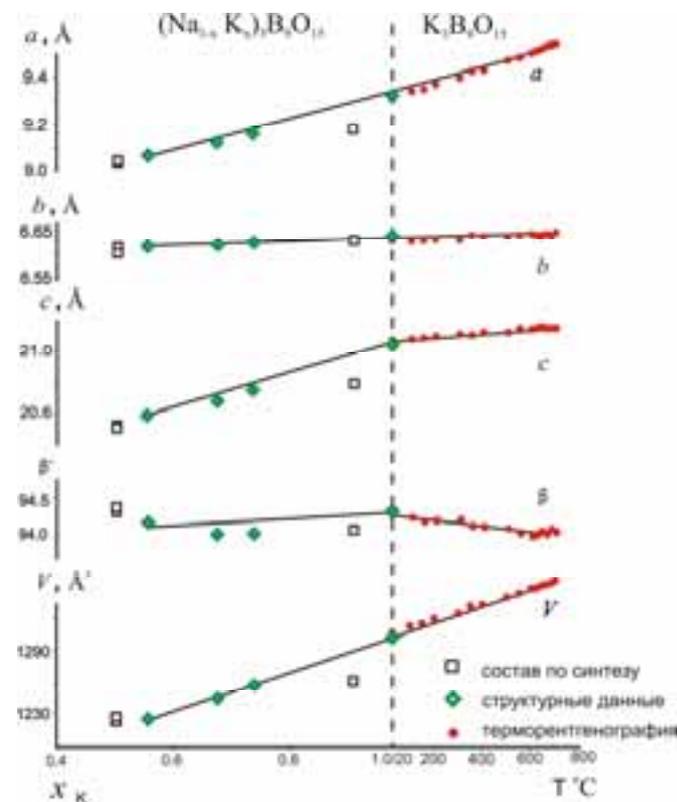


Рис. 2. Термические и химические деформации $\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$.

Плавление. В отличие от соединения $K_3B_9O_{15}$, которое разлагается в твердой фазе, соединение $NaK_2B_9O_{15}$ плавится по перитектической реакции. При температуре 630 ± 20 °C на дифрактограмме $NaK_2B_9O_{15}$ появляются неотчетливые пики новой фазы, которая была идентифицирована как $K_5B_{19}O_{31}$. При 690 ± 20 °C в образце присутствуют пики двух фаз: $NaK_2B_9O_{15}$ и $K_5B_{19}O_{31}$. При 720 °C наблюдаются только пики $K_5B_{19}O_{31}$ и гало аморфной фазы. Процесс плавления начинается при температурах около 705 ± 15 °C и сопровождается значительным увеличением интенсивности пиков фазы $K_5B_{19}O_{31}$.

С повышением температуры (640 ± 15 °C) ряд упорядоченных твердых растворов $(Na_{1-x}K_x)K_2B_9O_{15}$ разлагается по твердофазной реакции $(Na_{1-x}K_x)K_2B_9O_{15} \leftrightarrow K_5B_{19}O_{31} + K_2B_4O_7 + NaK_2B_9O_{15}$; выше 730 °C эта тройная область плавится эвтектически, в то время как твердые растворы $Na(Na_{1-x}K_x)_2B_9O_{15}$ плавятся перитектически.

Система $Na_2B_4O_7$ - $K_2B_4O_7$. В ряду $Na_2B_4O_7$ - $K_2B_4O_7$ также обнаружены непрерывные твердые растворы $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$ с $x \leq 0.5-1.0$, кристаллизующиеся на основе структуры $K_2B_4O_7$ [3]; сингония триклинная, пр. гр. $P-1$; в части системы, обогащенной $Na_2B_4O_7$, твердые растворы не наблюдаются.

Образование твердых растворов. Выдержка керамических образцов составов $(Na_{0.25}K_{0.75})_2B_4O_7$ и $(Na_{0.5}K_{0.5})_2B_4O_7$ при 600 °C в течение 20 ч. приводит к формированию плохо окристаллизованных твердых растворов с наличием в образцах аморфной фазы. Выдержка стекол подобного состава в течение 30 ч. при 600 °C приводит к формированию хорошо окристаллизованных твердых растворов как в порошке, так и в кусках стекла. Параметры в ряду твердых растворов меняются от $a=6.496(5)$, $b=9.618(4)$, $c=10.422(8)$ Å, $\alpha=89.32(2)$ °, $\beta=102.70(6)$ °, $\gamma=101.29(6)$ ° для чистого $K_2B_4O_7$, до $a=6.458(5)$, $b=9.512(5)$, $c=10.175(7)$, $\alpha=87.75(8)$, $\beta=100.77(6)$, $\gamma=102.56(7)$ для $(Na_{0.5}K_{0.5})_2B_4O_7$.

Термическое поведение. Методом терморентгенографии исследовали термическое поведение $K_2B_4O_7$ и двух твердых растворов $(Na_{0.25}K_{0.75})_2B_4O_7$ и $(Na_{0.5}K_{0.5})_2B_4O_7$, полученных кристаллизацией из стекла при 600 °C в течение 52 ч. Твердые растворы плавятся при температурах 750 ± 20 ($K_2B_4O_7$), 700 ± 20 ($Na_{0.25}K_{0.75})_2B_4O_7$) и 680 ± 20 °C ($Na_{0.5}K_{0.5})_2B_4O_7$). Выявлена анизотропия зависимости параметров элементарной ячейки от температуры. Возможно, это связано с упорядоченным замещением атомов калия натрием в четырех позициях структуры $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$.

Автор искренне благодарит, прежде всего, своих научных руководителей д.х.н. Р.С.Бубнову и проф. С.К.Филатова. Также хотелось бы выразить благодарность проф. Б.Альберт и доктору Р.Кордые из Дармштадского технического университета. Работа поддержана грантами РФФИ 05-03-33246-а, INTAS YSF 05-109-4924 и Грантом правительства Санкт-Петербурга для аспирантов 2006 («Синтез, кристаллохимия и термическое поведение боратов в тройной системе Na_2O - K_2O - B_2O_3 и боросиликатов К и Rb»).

[1] Р. Бубнова, В. Фундаменский, С. Филатов, И. Полякова. Кристаллическая структура и термическое поведение KB_3O_5 // ДАН, 398 (2004) 249-253.

[2] R. Bubnova, V. Albert, M. Georgievskaya, M. Krzhizhanovskaya, K. Hofmann, S. Filatov X-Ray Powder Diffraction Studies of Crystal Structure and Thermal Behaviour of a New Compound, $NaK_2B_9O_{15}$, and $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ Solid Solutions // Solid State Chemistry 179 (2006) 2954-2963.

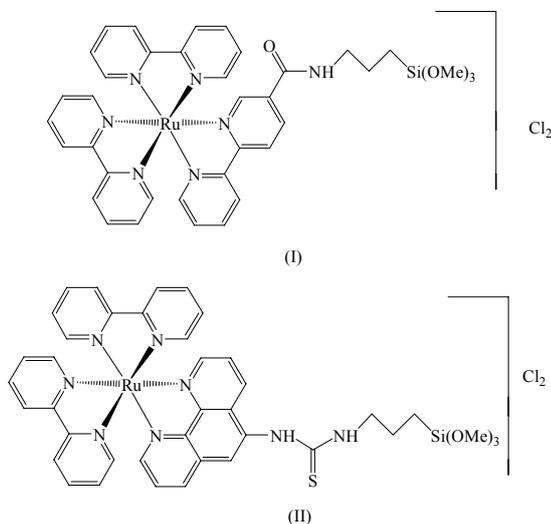
[2] Krough-Moe. J. The Crystal Structure of Potassium Diborate, $K_2O \cdot B_2O_3$. 1972. B28. 3089-3098.

Формирование нанокompозитов в системе комплексы Ru^{2+} - SiO_2

А.В. Здравков, Л.А. Коптелова, Н.Н. Химич

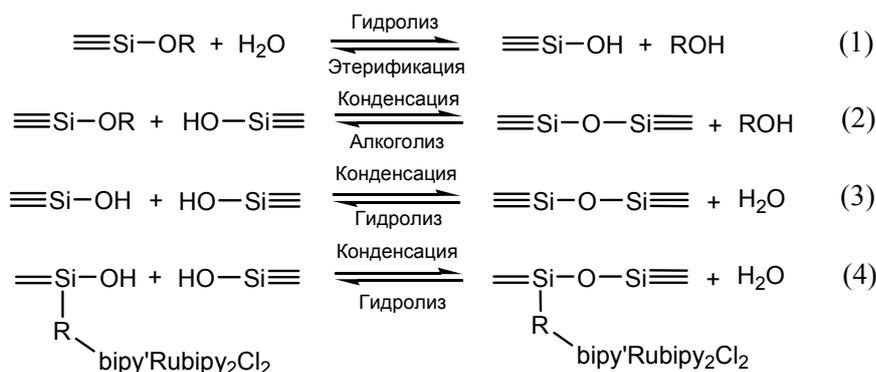
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского 24, корп. 2. E-mail: Khimich@isc.nw.ru

Комплексы рутения с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином обладают весьма интересными фотофизическими, фотохимическими и электрохимическими свойствами [1] а также высокой термической (до 400°C) и химической стабильностью (инертны по отношению к концентрированной серной кислоте и 50% раствору щелочи). Дополнительный интерес к этим структурам обусловлен возможностью их использования в качестве катализаторов для разложения воды на элементы под действием видимого света [1]. Практическое применение упомянутых свойств комплексов рутения связано с необходимостью их внедрения в полимерную матрицу. В качестве матрицы могут использоваться самые разнообразные органические полимеры - полиметакрилаты, полиуретаны, полиамиды, полиимиды, полибензимидазолы и т.д. [2, 3]. К сожалению, органические матрицы обладают рядом недостатков – низкой термической стабильностью, неоднородностью распределения молекул комплекса в получаемом материале и, кроме того, они не позволяют синтезировать гибриды, в которых концентрация комплекса $Ru(II)$ была бы выше 1%. Решение этой проблемы связано с заменой органического полимера на неорганическую матрицу SiO_2 , синтезируемую золь-гель методом гидролиза тетраалкоксисиланов с последующей поликонденсацией образующихся соединений [4]. При этом однородность и стабильность получающихся композитов определяется главным образом возможностью химического связывания компонентов гибрида между собой. Для получения подобных структур нами были использованы комплексы рутения, содержащие триметоксисилильную группу в боковой цепи одного из лигандов:



Цель настоящего исследования заключалась в синтезе указанных комплексов, их внедрении в кремнеземную матрицу, синтезируемую золь-гель методом, и изучении физико-механических и оптических свойств образующихся наногибридных материалов. При этом основной задачей являлось получение композитов в форме монолитных образцов.

Химические процессы, протекающие при синтезе нанокompозитов органическим золь-гель методом, достаточно просты:



К сожалению, синтез монолитных наногибридов наталкивается на целый ряд серьезных препятствий. К ним относится главным образом обратимость реакций (1 - 4), приводящая к деструкции композита за счет реакций гидролиза и алкоголиза связей Si-O-Si и Si-OH.

Для решения указанной проблемы был использован метод, подробно описанный нами ранее для получения монолитного кремнегеля. Он заключается в оптимизации условий гидролиза тетраметоксисилана и поликонденсации образующихся соединений путем изменения кислотности среды по мере протекания золь-гель процесса с одновременным удалением образующегося спирта в виде легколетучих соединений [5].

Золь-гель синтез композитов осуществлялся следующим образом. К смеси тетраметоксисилана (ТМОС) (1 эквивалент), уксусной кислоты (1 эквивалент) и метанольного раствора комплексов рутения (I) или (II) добавляли 4 эквивалента воды. Полученные системы помещались в герметично закрытые полипропиленовые банки с плоским дном и выдерживались при комнатной температуре в течение 2-х суток. Затем крышки банок приоткрывали, и сырые гели высушивали 48 ч при 50 °С, 24 ч при 60 °С, 24 ч при 70 °С, 24 ч при 80 °С и 48 ч при 90 °С. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 3 °С/ч.



Рис. 1. Образцы нанокompозитов.

В полученных образцах, представляющих собой монолитные прозрачные диски или цилиндры (рис. 1), концентрация комплексов рутения составляла от 0,5 до 15%. С увеличением содержания комплексов в композитах окраска их постепенно меняется от желтой до красно-коричневой, увеличиваются плотность (от 1,34 г/см³ для геля SiO₂ до 1,68 г/см³ для образцов с концентрацией комплексов 15%) и микротвердость наногибридов (от 98 до 165 кг/мм² соответственно). При этом значительно повышается их термостабильность. Данные по адсорбции-десорбции этанола на полученных композитах говорят о том, что по мере увеличения содержания органической составляющей в гибридах, образованных химическим связыванием компонентов системы между собой, происходит уменьшение числа и размера пор в матрице SiO₂, и при концентрации 10-15% матрица становится монолитной.

Спектры поглощения и люминесценции гибридов (рис. 2) незначительно уширены по сравнению со спектрами растворов соответствующих комплексов рутения, при этом

максимумы люминесценции композитов сдвинуты в сторону более коротких длин волн. Это можно объяснить эффектом неоднородного уширения спектров и жесткостью химического окружения комплексов в полимерной матрице.

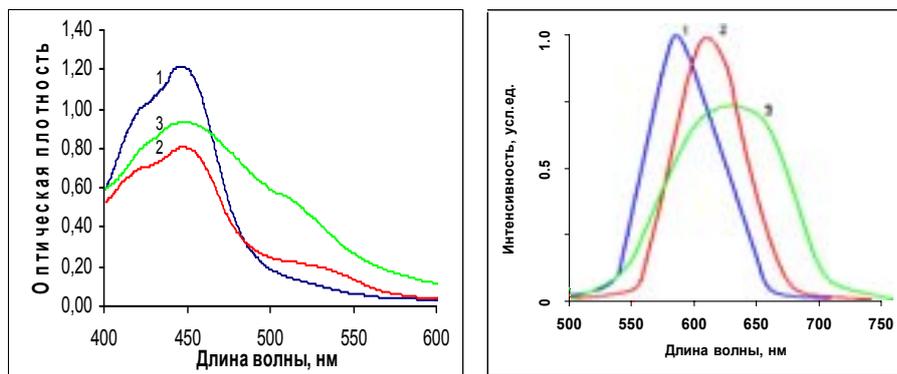


Рис. 2. Спектры поглощения (слева) и люминесценции наногрибидов в системе $[\text{RuL}_3]\text{Cl}_2$ (5%) - SiO_2 . Кривые 1,3 соответствуют композитам в системе кремнезём – комплексы (I), (II) соответственно. Кривая 2 – гибриду в системе $([\text{Rubipy}_3]\text{Cl}_2)$ (5%) - SiO_2 полученному без образования химической связи между компонентами системы.

Выводы.

1. Синтезированы новые металлополимерные комплексы Ru (II) в виде монолитных органо-неорганических нанокompозитов, в которых органический и неорганический компоненты системы химически связаны между собой.

2. Использование неорганической матрицы SiO_2 в качестве полимерной основы позволяет:

- а) контролировать содержание комплекса рутения в нанокompозите,
- б) существенно повысить термостабильность получаемого материала и его физико-механические характеристики,
- в) упростить процесс получения исходных полимерных структур.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (грант № 06-03-33002-а).

[1]. *Seddon A., Seddon K.R.* The chemistry of Ruthenium. Amsterdam: Elsevier Science Publishes B.V., 1984. 1373 p.

[2]. *Farah A.A., Veiro J.G.C., Najman M., Pietro W.J.* // Pure Appl. Chem. 2000. V. A37. № 11. P. 1507-1529.

[3]. *Ikeda S., Senna M.* // J. Mater. Chem. 2004. № 14. P. 1071-1074.

[4]. *Химич Н.Н.* // ФХС. 2004. Т. 30. №5. С. 586-603.

[5]. *Химич Н.Н., Вензель Б.И., Коптелова Л.А., Дроздова И.А.* // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 2. С. 294-298.

Магнитные наночастицы γ - Fe_2O_3 для биомедицинских применений.

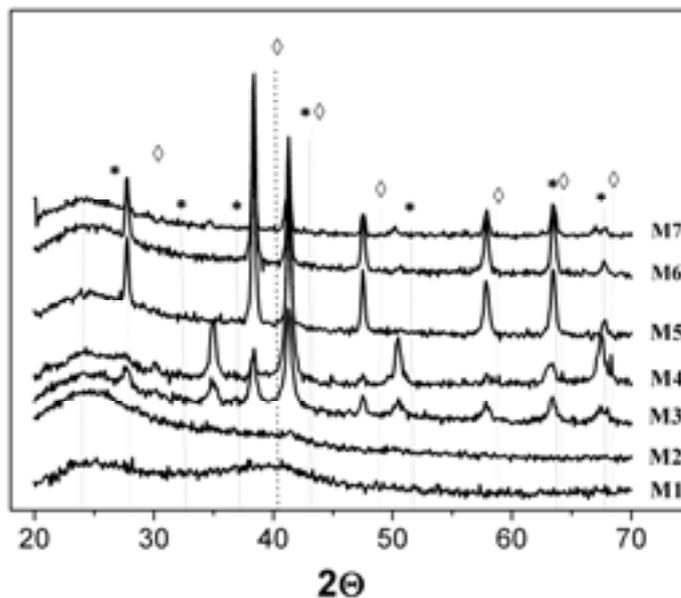
Петрова О.

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

В настоящее время все более актуальными становятся исследования, связанные с получением предназначенных для биомедицинских применений нетоксичных магнитных наночастиц оксидов железа. Маггемит и магнетит, как и практически все ферриты, используемые в качестве дисперсной фазы в магнитных жидкостях, в отличие от многих других металлов и их соединений для человеческого организма практически безвредны. Получение магнитных наночастиц маггемита и магнетита с заданными свойствами интересно с различных точек зрения их биомедицинского применения, в частности, для доставки лекарств в организме человека, а также лечения рака с помощью гипертермии.

Для доставки лекарств и ряда других практически важных применений необходимо разработать методику, приводящую к максимальному увеличению площади поверхности магнитных наночастиц. Увеличение площади поверхности магнитных наночастиц может быть достигнуто с помощью использования приемов темплатного синтеза наночастиц на основе оксида железа (III) путем создания в них мезопористой структуры с размером пор около 6 нм. Для получения мезопористых наночастиц маггемита использовали метод микроэмульсий. Для пространственно-ограниченного осаждения гидратированных оксидов железа (III) была выбрана система гептан-вода. В качестве мицеллообразующего агента, формирующего жидкокристаллические матрицы, использовали цетилтриметиламмоний-бромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, в качестве осаждающего агента – раствор аммиака. Полученный микроэмульсионным методом порошок изотермически отжигали на воздухе при температурах 200 - 1000°C в течение 20 мин. с последующей закалкой (трубчатая печь Nabertherm).

Ключевым моментом в достижении требуемых магнитных характеристик образцов является поиск оптимальных режимов их термообработки, приводящих к формированию метастабильной гамма-модификации оксида железа (III). По данным рентгенофазового анализа исходный порошок, полученный методом микроэмульсий, является рентгеноаморфным (M1). В зависимости от температуры изотермического отжига наблюдается преобладание фазы α - Fe_2O_3 или γ - Fe_2O_3 . В сравнительно узком диапазоне температур 350 - 400°C



удается добиться доминирования метастабильной магнитной фазы γ - Fe_2O_3 , которая содержит α - Fe_2O_3 лишь в качестве незначительной примеси. Дальнейшее увеличение температуры отжига ведет к значительному увеличению количества термодинамически стабильной фазы α - Fe_2O_3 (рис.1).

Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом микроэмульсий, после кратковременной термообработки (20 мин.) при различных температурах. Обозначения: * - фаза γ - Fe_2O_3 ; ◇ - фаза α - Fe_2O_3 . M1 – рентгеноаморфный образец; образцы, полученные после отжига M1 при температуре 200°C – M2, 300°C – M3, 400°C – M4, 500°C – M5, 600°C – M6, 1000°C – M7.

Использование ПАВ при получении образцов оксида железа (III) существенно изменяет поверхностные свойства образцов. Взаимодействие неорганического прекурсора с

мицеллообразующим ПАВ имеет важное значение в образовании мезопористых материалов. Так, магнитный образец М4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) характеризуется (рис.2) достаточно большой площадью поверхности $40 \text{ м}^2/\text{г}$, которая в два раза выше площади поверхности образца, полученного в тех же условиях синтеза без добавления ПАВ. Подобная величина площади поверхности хорошо коррелирует со средним значением размеров ОКР, составивших 30 - 40 нм, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц образца. Кроме того, образец содержит систему мезопор, что подтверждается кривой распределения пор по радиусам, среднее значение этого важнейшего параметра составило $\sim 6 \text{ нм}$.

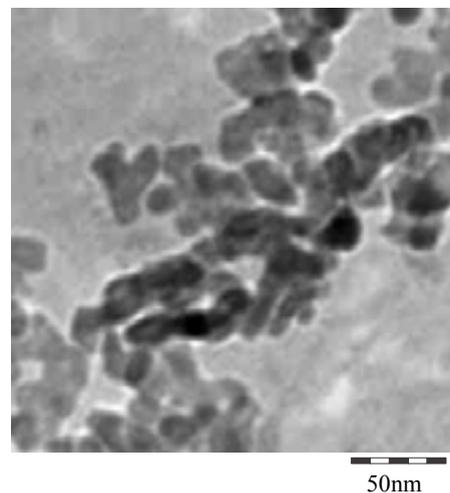
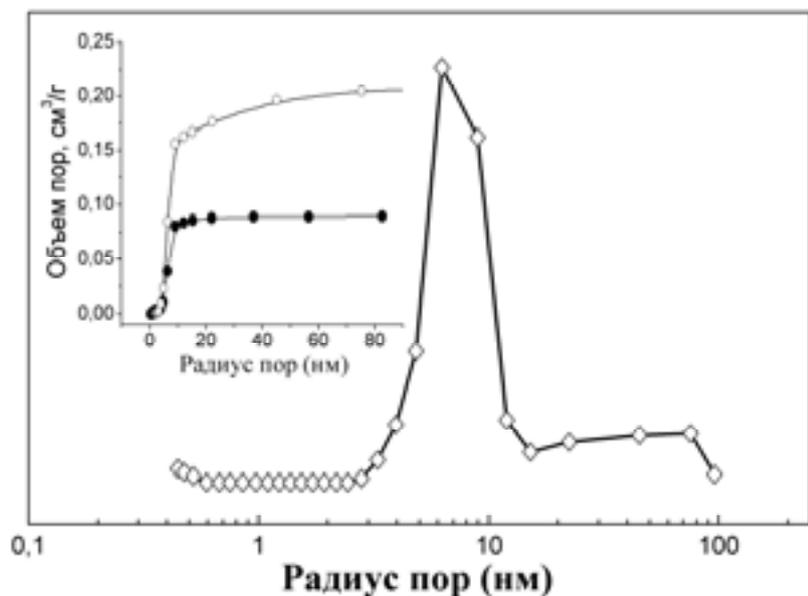


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M4)

Рис. 2. Распределение пор по размеру для образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M4), рассчитанное из данных капиллярной адсорбции азота. На вставке приведены сорбционные характеристики образца М4 в сопоставлении с контрольным образцом, полученным без использования ПАВ.

Таким образом, при темплатном синтезе с использованием микроэмульсий формируются мезопористые магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 20-25 нм (рис.3) с площадью поверхности $40 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером пор около 6 нм, которые перспективны для доставки лекарств в организме человека благодаря возможности сорбции лекарственных препаратов на поверхности наночастиц.

Также были получены наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированные олеиновой кислотой, в процессе термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диоктиловом эфире, сопровождаемом контролируемым окислением образующихся наночастиц железа с помощью триметиламин N-оксида (рис. 5).

По данным РФА было установлено, что полученные наночастицы имеют структуру шпинели, а по составу отвечают $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 6).

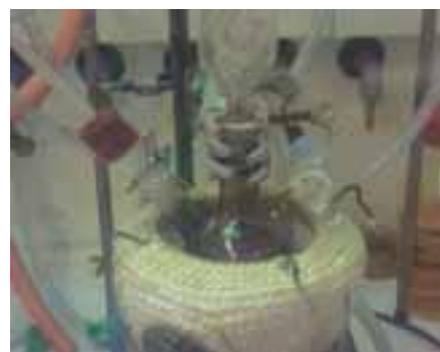


Рис. 5. Синтез наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере.

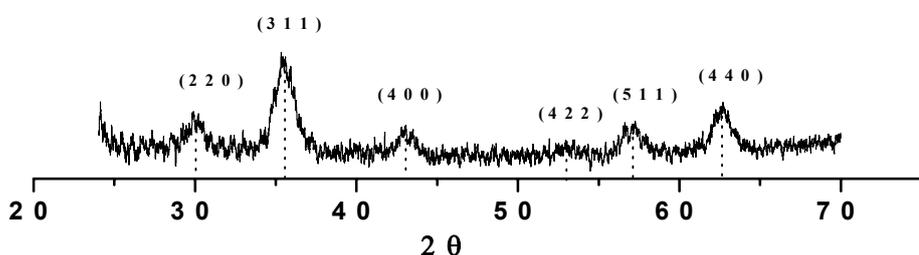


Рис. 6. РФА наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в олеиновой оболочке.

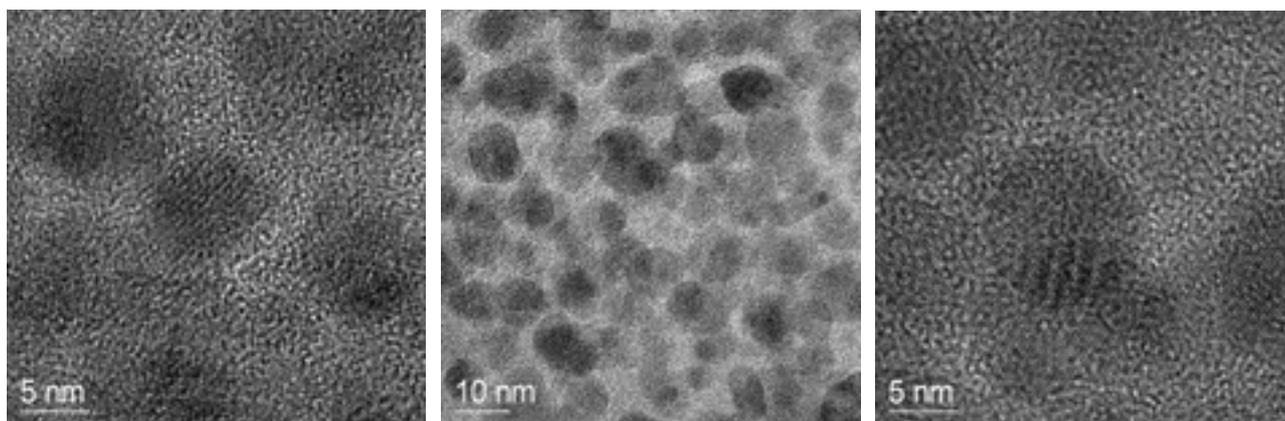


Рис. 7. Микрофотографии ПЭМ наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в олеиновой оболочке.

На рисунке 7 представлены микрофотографии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в олеиновой оболочке, средний размер частиц составляет 4-6 нм.

Полученные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ перспективны для биомедицинских применений благодаря столь малому размеру полученных наночастиц и возможности дальнейшей модификации их поверхности, поскольку наночастицы изолированы в оболочке из олеиновой кислоты.

Так, была показана возможность дальнейшей модификации полученных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ молекулами ДНК. На рисунке 8 представлены данные АСМ, показана самосборка наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на молекулах ДНК.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты по синтезу и свойствам наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предназначенных для биомедицинских применений.

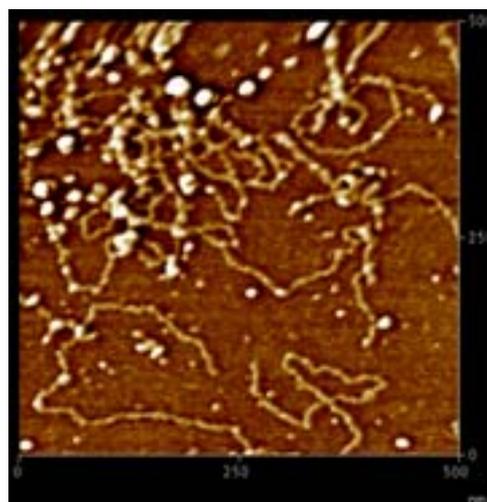


Рис. 8. Данные АСМ по наночастицам $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, собранными на молекулах ДНК.

Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов

Плотников Е. Н.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

Разработка новых стеклообразных и керамических материалов с заданными свойствами является важной научной задачей неорганического материаловедения. Создать такие материалы невозможно без всестороннего изучения их фундаментальных физических и химических свойств, в частности термодинамических характеристик. Термодинамические свойства определяют энергетические характеристики материалов, позволяют описать тепловые процессы при смешении, образовании соединений или ассоциатов, прогнозировать летучесть и реакционную способность компонентов.

В настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1020 К исследованы термодинамические свойства стеклообразующих оксидных расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследование проведено на масс-спектрометре МС-1301. В работе изучены термодинамические свойства 24 составов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, охватывающих концентрационную область с содержанием оксида цезия 6-50 мол. %, оксидов бора и кремния – 10-75 мол. %. На рис. 1 представлены характерные зависимости активностей компонентов в расплавах системы для разреза с постоянным соотношением компонентов $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$. Видно, что в расплаве присутствуют сильные взаимодействия оксида цезия с боросиликатной сеткой расплава. Анализ полученных данных позволяет нам заключить, что связывание ионов цезия происходит преимущественно с борокислородными тетраэдрами, а наибольшее влияние на снижение летучести оксида цезия оказывает увеличение содержания бора.

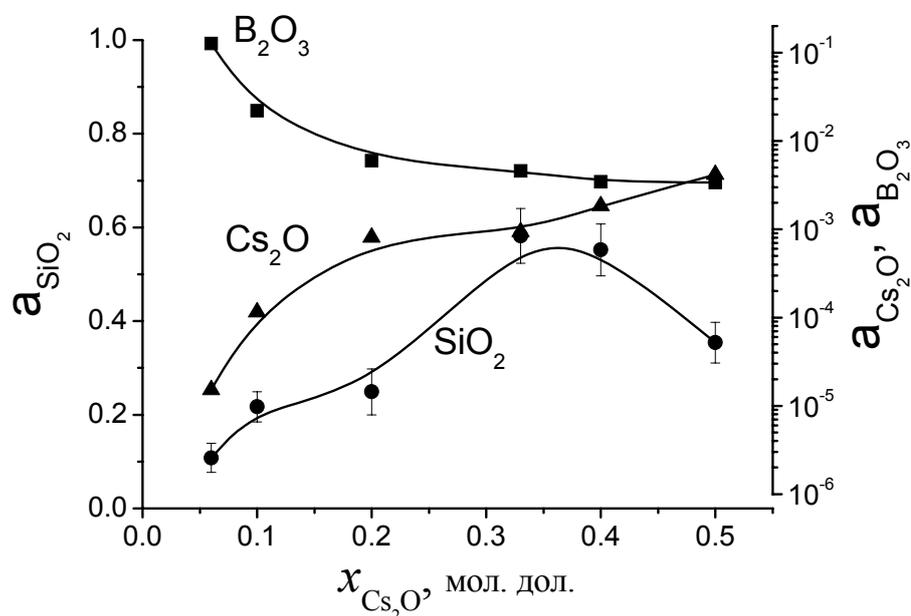


Рис. 1. Зависимость активностей компонентов расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1020 К от содержания Cs_2O , для разреза при соотношении мольных долей $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$.

Экспериментальное исследование термодинамических свойств расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показало, что рассматриваемая система характеризуется значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Полученные экспериментальные

данные были использованы в дальнейшем при моделировании температурно-концентрационных зависимостей вязкости.

Следует отметить, что масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов оксидных систем является дорогостоящим и трудоемким процессом. Оптимальным путем изучения и прогнозирования термодинамических свойств является сочетание экспериментальных и теоретических методов исследования. Это позволяет уменьшить количество трудоемких экспериментов при обеспечении достоверности и высокой точности получаемых результатов.

В настоящей работе на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [1-2] разработан новый метод, учитывающий вакантные узлы решетки, которые рассматриваются как элементы структуры с нулевой массой и нулевой энергией взаимодействия, но обладающие объемом.

На основе предложенного вакансионного варианта ОРТАР рассчитаны термодинамические свойства трехкомпонентных расплавов боросиликатных и алюмосиликатных систем: $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Данные системы составляют основу всех стекломатериалов. Для каждой из стеклообразующих систем определены расчетные параметры, выведены уравнения расчета термодинамических свойств, численными методами найдены решения систем уравнений и вычислены значения термодинамических функций.

Для расчета величин термодинамических функций в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ содержание индивидуальных оксидов задавалось с шагом 0.5 мол. % в пределах $x_{\text{Cs}_2\text{O}}=6-50$, $x_{\text{B}_2\text{O}_3}=10-75$, $x_{\text{SiO}_2}=10-75$ мол. %. Результаты расчета энергии Гиббса в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представлены на рис. 2.

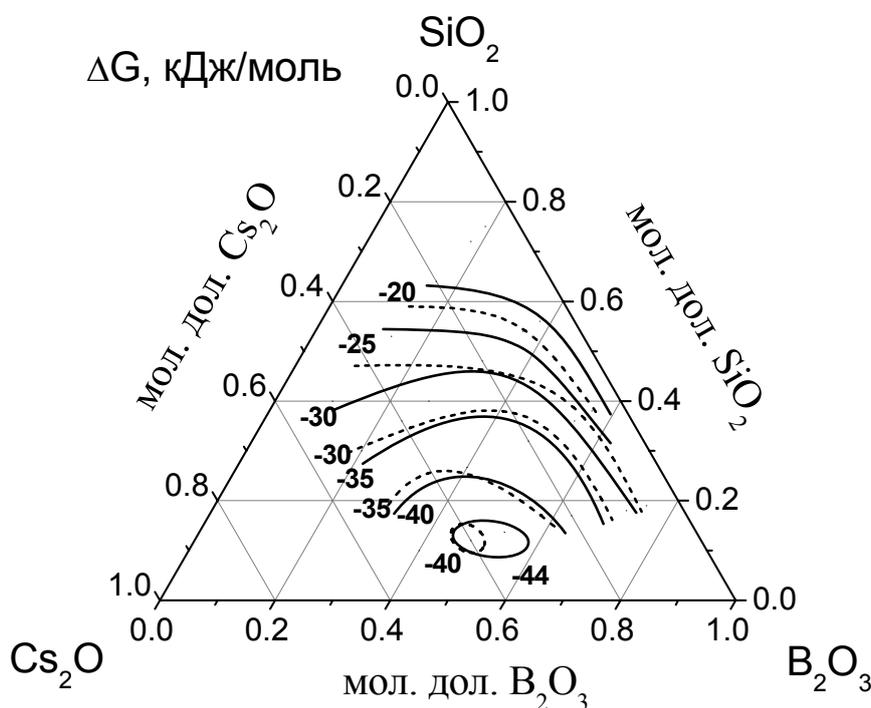


Рис. 2. Интегральная энергия Гиббса в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1020 К, рассчитанные на основе вакансионного варианта ОРТАР (пунктирные линии) и полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (сплошные линии).

В работе также рассчитаны термодинамические свойства расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1273 К, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1900 К, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1890 К и

сопоставлены с литературными данными. При этом погрешность расчета термодинамических свойств систем $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ составила 9-18 %, что находится в диапазоне значений определения этих свойств различными экспериментальными методами высокотемпературной химии (ЭДС, метод потока, измерения потери массы, эксперименты по растворимости).

На основании термодинамических характеристик, рассчитанных вакансионным методом ОРТАР, нами показана возможность оценки и прогнозирования физико-химических свойств расплавов, таких как вязкость. В основе нашего подхода лежит подход Адама и Гиббса, согласно которому вязкость выражается следующим уравнением:

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{TS^{conf}} \right] = A \exp \left[\frac{B}{T(S^{\text{ж}}(T) - S^{\text{ст}}(T))} \right],$$

где A , B – константы, $S^{\text{ж}}(T)$, $S^{\text{ст}}(T)$ – энтропия жидкости и стекла при этой же температуре.

Это приближение принято и в нашей работе. Величина энтропии стекла $\Delta S^{\text{ст}}(T)$ и расплава $\Delta S^{\text{ж}}(T)$ рассчитывается на основе предложенного вакансионного метода ОРТАР. Для учета вклада колебательной составляющей конфигурационной энтропии в уравнение Адама-Гиббса нами предложено ввести в расчет дополнительный параметр C , отвечающий колебательному вкладу конфигурационной энтропии:

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T(\Delta S^{conf} + C)} \right].$$

Для иллюстрации достоверности предложенного подхода на рис. 3 сопоставлены результаты расчета вязкости расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с экспериментальными данными [3].

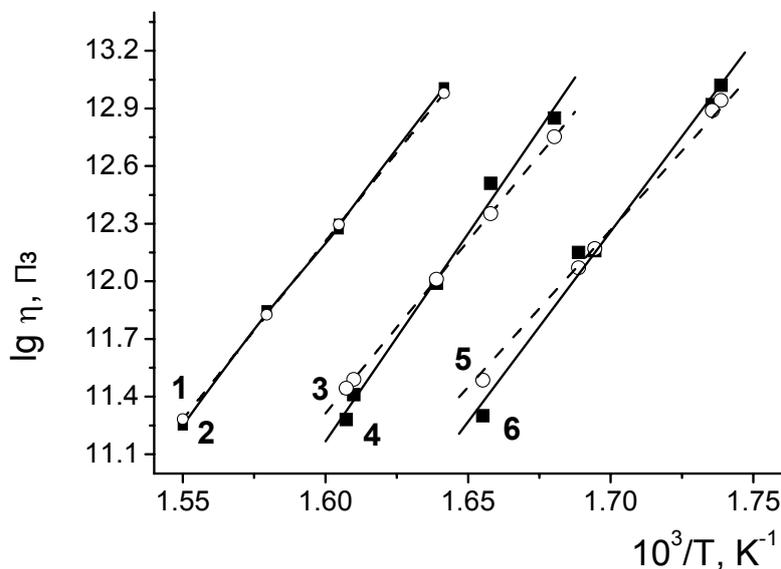


Рис. 3. Результаты расчета вязкости расплавов $6\text{Cs}_2\text{O-56B}_2\text{O}_3\text{-38SiO}_2$ (1, 2), $10\text{Cs}_2\text{O-72B}_2\text{O}_3\text{-18SiO}_2$ (3, 4), $6\text{Cs}_2\text{O-75B}_2\text{O}_3\text{-19SiO}_2$ (5, 6) на основе вакансионного варианта ОРТАР в настоящей работе (1, 3, 5), и экспериментальные данные [3] (2, 4, 6).

На основе приведенного метода рассчитаны вязкости для расплавов стекол систем $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Сопоставление их с экспериментальными данными [3-5] показало, что средняя относительная погрешность расчета не превышала 1.6, 3.5 и 1%, соответственно.

Таким образом, по результатам экспериментального и теоретического исследования термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов, содержащих один оксид-модификатор и два оксида-стеклообразователя, показано, что расплавы цезиево-боросиликатной системы характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Разработанный вакансионный вариант ОРТАР показал высокую точность расчета, сравнимую с экспериментом. На примере температурных зависимостей вязкости щелочно-боросиликатных расплавов проиллюстрировано, что предложенный подход позволяет на основании термодинамических характеристик расплавов прогнозировать их физико-химические свойства с относительной погрешностью 1-3.5 %.

Литература

1. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
2. Barker J.A. Statistical thermodynamics of associated solutions // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. N 3. P. 375-380.
3. Столяр С.В. Температурные зависимости вязкости некоторых стекол тройной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 76-79.
4. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. III, ч. 1. Л.: Наука, 1977. 586 с.
5. Mazurin O.V., Streltsina M.V. and Shvaiko-Shvaikovskaya. Physical sciences data 15. Handbook of glass data. Part C. Ternary silicate glasses. Amsterdam: Elsevier, 1987.

Закономерности гетерогенных взаимодействий при синтезе реакционно-связанных защитных покрытий для углеродных материалов

Плотникова А.С.

ИХС РАН, Лаборатория покрытий, Санкт-Петербург

Углеродные материалы обладают комплексом ценных физико-химических свойств: термостойкостью, химической стойкостью, прочностью, которая возрастает при повышении температуры до 2000°C. Благодаря этому данные материалы широко применяются в машиностроении, авиакосмической, металлургической, атомной, химической промышленности и др. В вакууме и инертных средах углеродные материалы работоспособны вплоть до 3000°C, однако, в воздушной атмосфере они окисляются (выгорают) уже при температурах 350-500°C. Предотвратить разрушение материалов можно путем создания на их поверхности защитного жаростойкого газонепроницаемого покрытия, предотвращающего доступ кислорода к углероду.

ИХС РАН имеет многолетний опыт разработки покрытий для защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации при температурах вплоть до 2000°C. Наиболее перспективными являются реакционно-связанные покрытия, полученные на основе тугоплавких бескислородных соединений кремния и бора (MoSi_2 , SiC , B_4C , ZrB_2 , CrB , TiB_2 , HfB_2) с добавками кремнийсодержащих веществ (Si , SiO_2 , алюмоборкремнеземное стекло и др.). В процессе термообработки на воздухе в покрытии идет окисление частиц бескислородных веществ, взаимодействие продуктов окисления между собой и исходными веществами с образованием плотного защитного газонепроницаемого слоя, представляющего собой борокремнекислородную сетку с добавками оксидов тугоплавких металлов. Для ускорения реакций, лежащих в основе формирования защитного слоя, используются наноразмерные реагенты.

В настоящей работе проводится синтез температуроустойчивых покрытий $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ на углеродные материалы и исследование механизма и кинетики гетерогенных реакций в процессе их формирования и эксплуатации, что позволит выбирать оптимальные режимы формирования покрытий, прогнозировать температурно-временные параметры их службы и получать покрытия с заданными свойствами.

Покрытия синтезированы по шликерно-обжиговой технологии в статичной атмосфере воздуха при температурах 1100 и 1400°C. Исследован диапазон составов системы $(100-x)\cdot\text{ZrB}_2\text{-}x\cdot\text{MoSi}_2$, где содержание дисилицида молибдена составляло 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мол. %. Испытания на термостабильность проведены в пределах от 0,25 до 25 ч.

Табл. 1. Характеристика золь кремниевой кислоты

№	Марка золя, изготовитель	Размер частиц SiO_2 , нм	Концентрация SiO_2 , мас.%	Концентрация Na_2O , мас.%	pH	Оптические свойства
1	Сиалит 30-50, ЗАО "Силикат", Россия	7	27,7	0,59	10,4	Слабо опалесцирующий, желтоватый
2	Ludox HS-40, Grace Davision, США	12	40	0,41	9,7	Опалесцирующий, б/цветный
3	Золь SiO_2 , ИРЕА, Россия	20	22,25	< 0,0001	10	Слабо опалесцирующий, молочного цвета
4	Золь кремниевой кислоты, ИРЕА, Россия	70	25	< 0,0001	9	Опалесцирующий, молочного оттенка

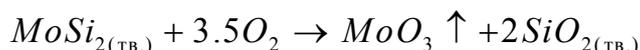
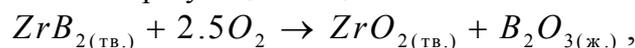
Исследовано влияние оксидов кремния различной физико-химической природы и дисперсности на жаростойкость покрытий $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$. В качестве источника SiO_2

использовались порошки аэросила, кварцевого песка и кварцевого стекла с размером частиц 20 нм, < 63 мкм и < 70 мкм, соответственно, а также промышленные золи кремниевой кислоты различных производителей (табл. 1).

Наилучшими характеристиками обладают покрытия ZrB_2 - $MoSi_2$ с добавлением наноразмерных золь SiO_2 , причем, чем меньше частицы оксида кремния, тем выше скорость образования герметизирующего защитного слоя.

Установлено, что оптимальной температурой формирования является $1400^\circ C$. При $1100^\circ C$ образование герметизирующего слоя происходит медленнее, однако покрытие выполняет защитную функцию, выгорания графита не происходит (рис. 1).

О кинетике окисления судили по изменению массы материалов в процессе термообработки. Изменение массы обусловлено образованием нелетучих (ZrO_2 , SiO_2) и летучих оксидов (B_2O_3 , MoO_3 , CO_2) в процессе высокотемпературного окисления исходных компонентов, графита и пленкообразующих веществ.



Кинетика многостадийной реакции формирования защитного слоя в литературе обычно не рассматривается или подход носит оценочный, несистематический характер.

В качестве кинетической характеристики процессов формирования защитного слоя используется понятие степени превращения реакции:

$$\alpha(t) = \Delta m(t) / \Delta m_{\max}$$

где $\Delta m(t)$ – увеличение массы материала, за счет окисления, в момент времени t ; Δm_{\max} – максимальное увеличение массы материала при формировании оксидного газонепроницаемого слоя.

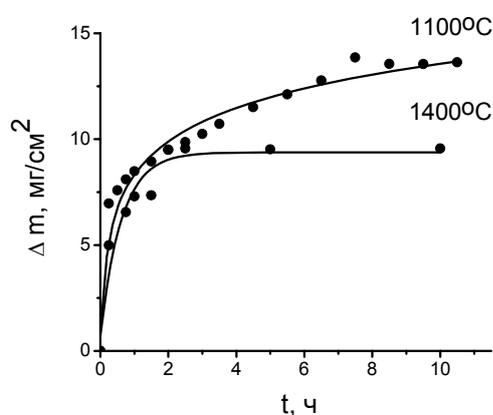


Рис. 1. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытиями $70 \cdot ZrB_2$ - $30 \cdot MoSi_2$ -золь SiO_2 при температурах 1100 и $1400^\circ C$.

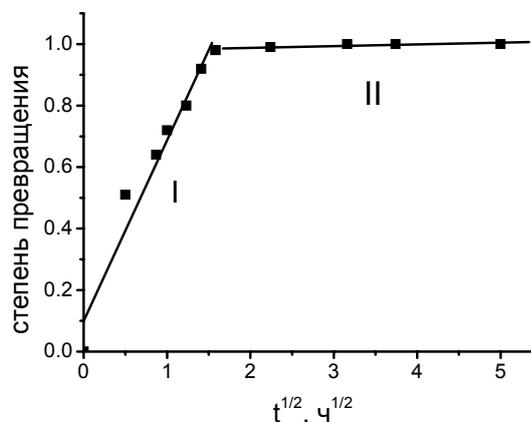


Рис. 2. Кинетика реакции синтеза покрытий $60 \cdot ZrB_2$ - $40 \cdot MoSi_2$ -золь SiO_2 при $1400^\circ C$ в параболических координатах.

На рис. 2 представлены характерные кинетические кривые окисления в параболических координатах, можно выделить две стадии процесса:

I. Окисление исходных компонентов покрытия ZrB_2 , $MoSi_2$ в условиях интенсивного подвода кислорода. Данная стадия завершается за 5-15 мин термообработки. Далее идет уменьшение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава и закрывания пористости слоя;

II. Реакция окисления резко замедляется и лимитируется скоростью диффузионного массопереноса кислорода через слой стеклорасплава ко внутреннему неокисленному слою. Оксидный расплав образует сплошную газонепроницаемую пленку.

Кинетика I стадии процесса может быть описана в рамках модели

$$\alpha(t) = \alpha_0 + k \cdot t^{1/2},$$

где $\alpha(t)$ - степень превращения в момент времени t ; α_0 – степень превращения в начальный период образования газонепроницаемого слоя; k – константа скорости реакции.

I стадия процесса формирования покрытий ZrB_2 - $MoSi_2$ -золь SiO_2 хорошо описывается параболической зависимостью с параметрами реакции $k=0.40-0.55$, $\alpha_0=0.11-0.35$.

Структура покрытий исследована методом электронно-зондового микроанализа на установке Камебакс (рис. 3). Анализ показал, что поверхностный слой стеклокристаллических покрытий неоднороден по составу и имеет сложную гетерогенную структуру - в сложнoleгированной матрице стекла распределены микро-, ультра- и нанодисперсные частицы оксидов.

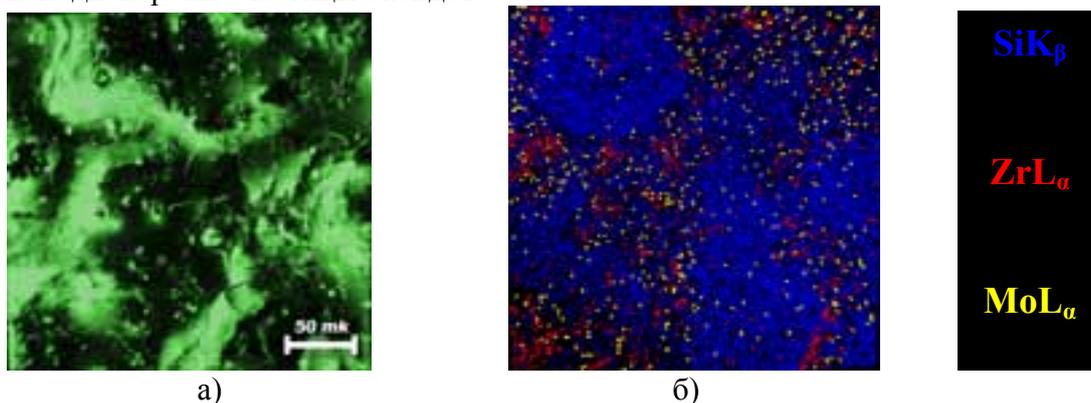


Рис. 3. Распределение элементов в покрытии ZrB_2 - $MoSi_2$ - SiO_2 после термообработки при температуре $1400^\circ C$ в течение 30 мин. : а) в отраженных электронах; б) качественное распределение элементов Si; Zr; Mo.

Исследование топографии проведено на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTEGRA в ЦКП ННН Института (рис. 3 б, в). Зафиксирован процесс зарождения и роста кристаллических структур, а также структура поверхности стеклофазы. Наблюдаются области стеклофазы с фрактальными свойствами.

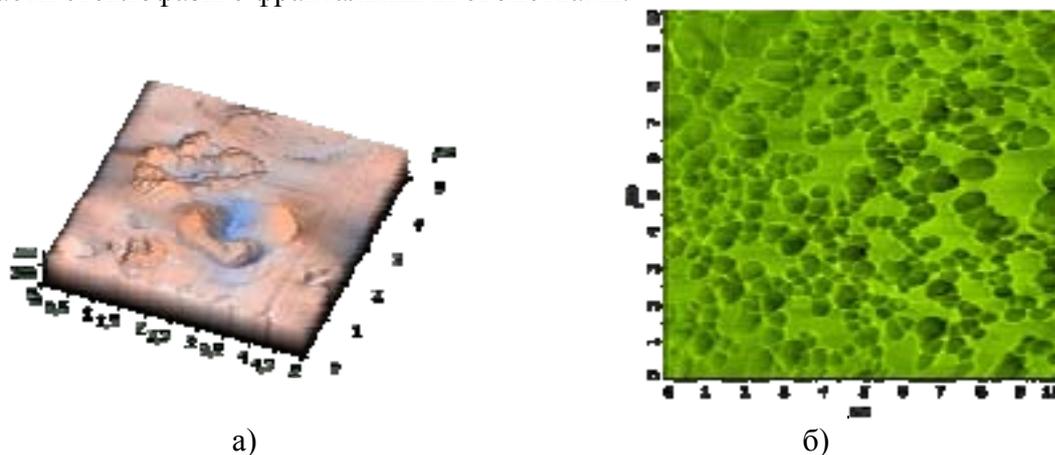


Рис. 4. АСМ изображение поверхности стеклокристаллических покрытий ZrB_2 - $MoSi_2$ -золь SiO_2 : а) образование и рост кристаллов; б) фрактальная структура стекломатрицы.

Формирование плотного герметизирующего окисленного слоя на поверхности покрытий возможно только в том случае, если в процессе термообработки образуется стекломатрица оптимального состава и свойств (стеклорасплав должен растечься по поверхности, закрыть пористость).

В таблице 4 представлен расчетный состав стекла, образующегося на поверхности покрытий в процессе высокотемпературного окисления. Анализ наших экспериментальных данных (№№ 1-9) и литературных (№№ 10-22) показал, что наилучшие защитные свойств

обеспечиваются в случае стеклорасплава с соотношением содержания оксида бора к оксиду кремния 0.65÷1.50. Вероятно, эти составы обладают оптимальным сочетанием вязкости в процессе термообработки и пластичности при охлаждении.

Таблица 4. Расчетный состав стекла, образующегося на поверхности покрытий

№№	Составы композиций, мол. %						Состав стекла	
	MoSi ₂	ZrB ₂	Si	B ₄ C	SiC	SiO ₂	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	5	95	—	—	—	13.4	80.3	19.7
2	10	90	—	—	—	13.6	72.8	27.2
3	20	80	—	—	—	14.0	59.7	40.3
4	30	70	—	—	—	14.5	48.4	51.6
5	40	60	—	—	—	15.0	38.7	61.3
6	50	50	—	—	—	15.4	30.2	69.8
7	—	—	65	35	—	—	51.9	48.1
8	—	5	65	30	—	—	50	50
9	—	20	65	15	—	—	43.5	56.5
10	—	100	—	—	—	—	100	—
11	—	87.1	—	—	12.9	—	87.1	12.9
12	—	76.2	—	—	23.8	—	76.2	23.8
13	—	45.3	—	—	54.7	—	45.3	54.7
14	—	87.7	—	—	—	12.3	87.7	12.3
15	—	77.2	—	—	11.4	11.4	77.1	22.9
16	—	68	—	—	21.3	10.7	68	32
17	—	41.6	—	—	50	8.4	41.6	58.4
18	—	82.7	—	—	—	17.3	82.7	17.3
19	—	68	—	—	—	32	68	32
20	—	55.4	—	—	—	44.6	55.4	44.6
21	—	—	61.2	38.8	—	—	56	44
22	—	—	74.7	25.3	—	—	40.4	59.6

*цветом отмечены составы покрытий с наилучшими эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, путем введения в систему ZrB₂-MoSi₂ нанодисперсных частиц SiO₂ получены термостабильные покрытия в воздушной атмосфере при 1400°C.

Посредством исследования кинетики химических процессов установлено, что формирование покрытий является результатом сочетания параллельных и последовательных гетерогенных взаимодействий с резким замедлением скорости подвода кислорода, определены кинетически-значимые стадии сложной гетерогенной реакции и характеризующие их параметры взаимодействия.

Полученные покрытия позволяют существенно повысить температуру эксплуатации, продлить срок службы изделий и деталей из углеродных материалов. Преимуществом шликерно-обжиговой технологии разработанных покрытий является возможность их формирования непосредственно в процессе эксплуатации. Углеродные материалы с защитным покрытием являются перспективными для использования в ракетной технике, цветной и черной металлургии.

Нитевидные кристаллы

Померанцева Е.А.¹⁾, Козлова М.Г.¹⁾, Леонова Л.С.³⁾, Добровольский Ю.А.³⁾, Т.Л. Кулова⁴⁾, А.М.Скундин⁴⁾, чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.^{1,2)}, акад. РАН Третьяков Ю.Д.^{1,2)}

¹⁾ Факультет Наук о Материалах, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва ²⁾ Химический Факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва ³⁾ Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка ⁴⁾ Институт Электрохимии РАН, Москва

Вискеры (неорганические волокна или нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000) являются одними из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Подобная необычная форма кристаллов интересна как с точки зрения исследования механизма ее образования, так и из-за своих специфических физико-химических характеристик, что делает актуальными любые новые исследования в области нитевидных кристаллов. Представляя собой одномерную кристаллическую систему, вискеры находят широкий диапазон применений – от упрочняющих волокон до устройств наноэлектроники. К основным преимуществам использования вискеров относятся их рекордные механические свойства, а большой фактор формы способствует высокой технологичности их применения.

Система Mn-O является одной из наиболее известных адаптивных химических систем и обладает широкой распространенностью, низкой стоимостью, малой токсичностью и экологической безопасностью. Из-за ярко выраженных катионообменных и адсорбирующих свойств, сложные оксиды марганца могут использоваться как потенциальный суперионный проводник, для создания ионнообменных и «молекулярных сит», катализаторов, матриц для захоронения радиоактивных отходов. Электрохимические и магнитные свойства оксидов марганца также используются при создании катодных материалов литиевых батарей и материалов с колоссальным магнетосопротивлением. Присутствие в кристаллической структуре туннелей приводит к высокой кристаллографической анизотропии и делает такие материалы важными модельными объектами для исследования влияния внедряющихся в структуру катионов на свойства конечной фазы.

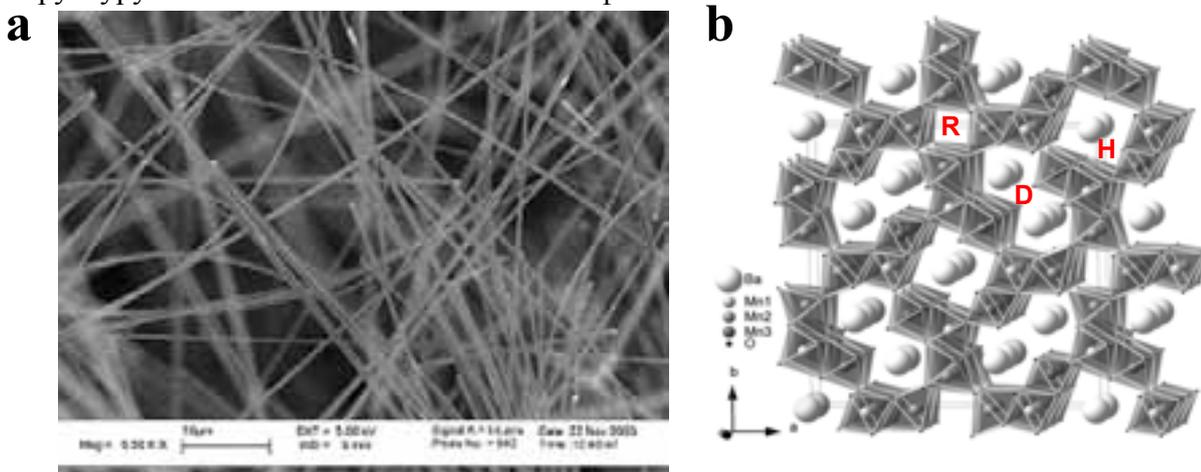


Рис. 1. Морфология (a) и кристаллическая структура (b) вискеров фазы Ba₆Mn₂₄O₄₈ (R – рутилоподобные туннели, не заполненные катионами бария, H – голландитоподобные туннели, заполненные одним рядом катионов бария, D – туннели сложной формы, заполнены двумя рядами катионов бария).

В данной работе мы предлагаем простой и дешевый метод получения вискеров сложного манганита бария Ba₆Mn₂₄O₄₈ за счет изотермического испарения дешевых хлоридных флюсов (KCl, NaCl). При толщине 0.5 – 1 мкм вискеры достигают нескольких миллиметров в длину (Рис. 1a). Фаза Ba₆Mn₂₄O₄₈ обладает туннельной кристаллической

структурой (Рис. 1b), построенной из октаэдрических блоков MnO_6 , с туннелями трех типов, как заполненных катионами бария, так и пустых ($I4/m$, $a = 18.228(4) \text{ \AA}$, $c = 2.8402(6) \text{ \AA}$). Структурные особенности соединения предполагают возможность внедрения катионов-гостей в туннели фазы. Нами были разработаны методики внедрения протонов (с целью получения протонного проводника) и лития (с целью получения материала для литий-ионных батарей).

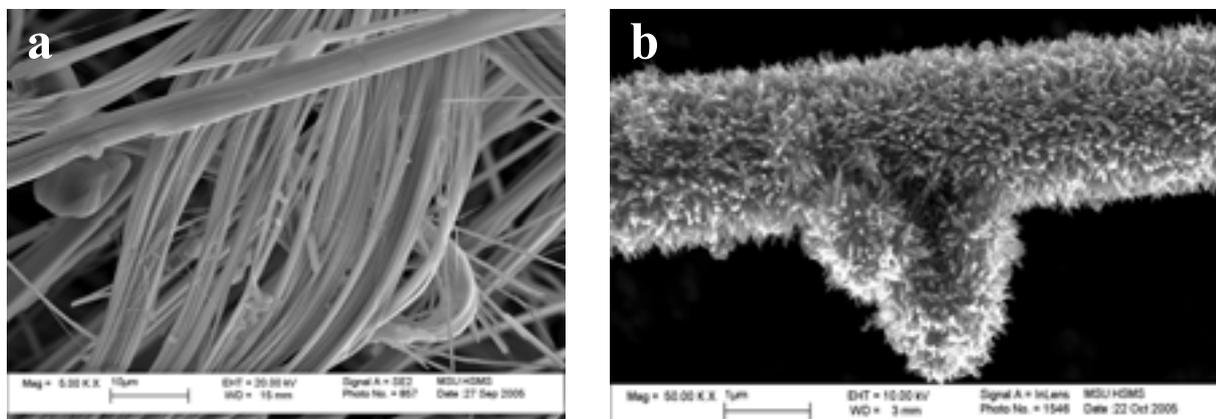


Рис. 2. Морфология вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ после обработки конц. HNO_3 при комнатной температуре в течение 9 дней (а) и «декорирование» вискеров при совместной кислотной обработке с порошком $BaMnO_3$ при $65^\circ C$.

Впервые получена Н-форма нитевидных кристаллов $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ за счет обработки концентрированными кислотами. При протонировании вискеров происходят значительные изменения микроструктуры кристаллов. Обработка концентрированными кислотами ведет к деламинированию сросшихся вискеров с образованием нановолокон толщиной 50 – 100 нм (Рис. 2а). Образование Н-формы вискеров сопровождается анизотропным уменьшением параметров решетки перпендикулярно направлению структурных туннелей, что связано с ионным обменом ~5 ат. % бария на H^+ (30% всего бария, находящегося в структуре), а также с повышением средней степени окисления марганца от +3.50 до +3.85. Установлено, что вхождение протона в структуру происходит не в форме свободных ионов гидроксония, замещающих эквивалентное количество Ba^{2+} , а сопровождается образованием связей $Mn-OH$. В протонированной форме фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ протоны связей $Mn-OH$ обладают достаточно большой лабильностью, что приводит к возникновению протонной проводимости. При совместной обработке смеси барий-содержащих фаз различной морфологии в сильнокислой среде при повышенных температурах происходит декорирование вискеров наночастицами гидратированных форм MnO_2 (Рис. 2b). Таким образом, разработаны методики модифицирования поверхности вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, что может быть использовано для катализа и улучшения сенсорных свойств.

Разработаны методики введения лития в кристаллическую структуру вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ за счет электрохимической интеркаляции и при реакции ионного обмена с растворами и расплавами солей лития. Было обнаружено, что внедрение лития происходит легче в протонированные вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, чем в исходные. Так выдерживание в растворе солей лития в течение 15 дней не привело к внедрению лития в исходные вискеры, тогда как в Н-форму вискеров при тех же условиях вошло ~ 1 атома лития на элементарную ячейку. Количество электрохимически интеркалированного лития в Н-форму вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в несколько раз превышает количество лития, интеркалированного в исходные вискеры. Это может быть связано со степенью окисления марганца в исследуемых материалах (+3.5 в исходных вискерах и +3.85 в протонированных). Характер изменения параметров кристаллической решетки свидетельствует, что такие неорганические волокна не должны подвергаться разрушению в циклах зарядки – разрядки при использовании в качестве электродного материала для батарей.

Процесс образования фаз на основе структуры $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ в системе BaO-SrO-TiO_2 и их диэлектрические характеристики

О.Ю. Синельщикова

Руководитель С.А. Петров, лаборатория ФХНС

Фундаментальной проблемой современного материаловедения является создание научных основ получения новых неорганических материалов с определенным комплексом свойств. Перспективными объектами для проведения таких исследований являются титанаты, в структуре которых имеются туннели различной конфигурации.

Основу структуры этих титанатов составляет каркас из октаэдров TiO_6 , которые соединяясь вершинами и ребрами образуют трехмерную вязь с туннелями. В рамделлитах туннели имеют прямоугольную форму и заселены чаще всего ионами Li . Данные соединения являются ионными проводниками.

В голландитах форма туннелей квадратизированная. В зависимости от катионов заселяющих туннели и изоморфно входящих в октаэдрический каркас, голландиты могут быть ионными проводниками, проявлять каталитические свойства либо использоваться как основная фаза SYNROC для захоронения ВРАО.

Примерами титанатов с иной формой туннелей могут служить фазы $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ и BaTi_4O_9 . В BaTi_4O_9 туннели составлены из пентагональных призм. $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ можно рассматривать как искаженную голландитовую фазу, в которой туннели частично перекрыты блоками из двух октаэдров. Обе эти фазы обладают хорошими диэлектрическими характеристиками в микроволновой области, кроме того фаза $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ также как голландит может быть использована как фаза SYNROC.

Метод синтеза особенно важен при получении электрокерамики, где диэлектрические характеристики очень чувствительны к присутствию примесных фаз и пористости спеченного материала. В случае $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, образование которого идет через ряд промежуточных соединений, а именно BaTiO_3 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, BaTi_4O_9 , и требует для получения однофазных продуктов, при твердофазном синтезе либо длительных обжигов при температуре 1250-1360°C, либо введения небольших добавок (около 1-2 моль%) ZrO_2 , SnO или SrO . Это часто приводит к нежелательному изменению диэлектрических характеристик, поэтому очевидна перспективность использования методов растворной химии. Методы подобные соосаждению и золь-гель ведут к смешению компонентов на молекулярном уровне и позволяют получить на стадиях высушивания осадка (для соосаждения) и предварительного обжига (для золь-гель методов) нанокристаллические порошки с однородными по размеру частицами, большой удельной поверхностью и лучшей спекаемостью при более низких температурах.

Задачей данной работы являлось сравнение механизма образования фазы $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ при использовании различных методов приготовления исходных смесей: механического перетирания оксидов и карбонатов, метода соосаждения из водных растворов хлоридов и метода самовозгорания цитратно-нитратного геля и сопоставление электрофизических характеристик продуктов, полученных из этих исходных смесей.

Ручное перетирание исходных реактивов: BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 (осч), взятых в соотношениях отвечающих стехиометрии синтезируемого титаната, проводилось в яшмовой ступке с небольшим количеством дистиллированной воды. Длительность измельчения составляла 2 часа на 1 грамм смеси. Содержание SrO при синтезе образцов системы BaO-SrO-TiO_2 равнялось 2 мол. %.

Приготовление исходной смеси методом соосаждения и по золь-гель технологии производилось согласно схемам рис.1. При изготовлении геля соотношение солей металлов с лимонной кислотой было $(\text{BaO,SrO}) : \text{TiO}_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 2 : 9 : 6$.

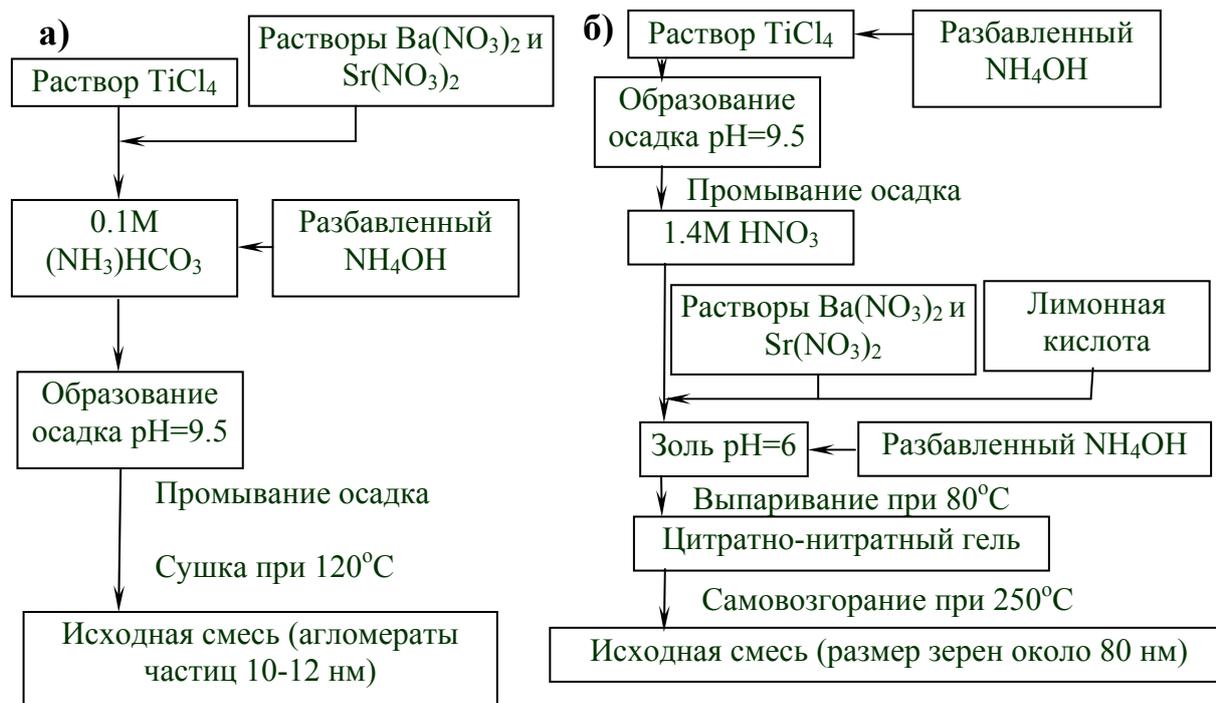


Рис.1.

Схема последовательности операций при подготовке исходных смесей для последующего твердофазного спекания: **а** – соосаждением из водных растворов,

б – по золь-гель методике.

Исходные смеси и продукты синтеза исследовались с применением дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и рентгенофазового анализа (РФА) по методу порошков, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Диэлектрические измерения производились на LCR-метре FLUK 6063 при частоте 100 кГц.

Гранулометрический состав исходной смеси полученной механическим перетиранием согласно данным электронной микроскопии отличается большим разбросом размера частиц от 50 нм до 500 нм. Средний размер частиц TiO_2 , рассчитанный из данных РФА по формуле Шеррера, равен 150 нм. Исходная смесь, приготовленная соосаждением, представляет собой агломераты из частиц размером 10-12 нм. При самовозгорании геля образуются частицы, выровненные по размеру, который составляет около 80 нм.

Таблица 1. Схемы фазообразования в исследованных системах

Способ приготовления исходной смеси	$BaO - TiO_2$	$BaO - SrO - TiO_2$
Механическое перетирание оксидов и карбонатов	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_5O_{11}$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_{1,8}Sr_{0,2}Ti_9O_{20}$
Соосаждение из водных растворов солей	$\xrightarrow{800^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1150^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{800^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1150^\circ C} Ba_{1,8}Sr_{0,2}Ti_9O_{20}$
Золь-гель метод	$\xrightarrow{>250^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{>250^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_5O_{11}$ (основная фаза) $\xrightarrow{1150^\circ C} Ba_{1,8}Sr_{0,2}Ti_9O_{20}$

Результаты экспериментального изучения процессов фазообразования при термической обработке исходных смесей, полученных тремя исследуемыми методами, обобщены в таблице 1. Фазообразование при синтезе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ и $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ во всех случаях это многостадийный процесс, протекающий через промежуточные соединения различного состава.

Мы полагаем, что решающую роль в процессе фазообразования в системе BaO-TiO_2 играют несколько факторов: гомогенность, дисперсность компонентов исходной смеси и метастабильность промежуточной фазы $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$.

В таблицу 2 сведены результаты измерений диэлектрических характеристик и линейной усадки изучаемых составов. Наилучшими являются показатели $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ полученного методом соосаждения.

Таблица 2 Диэлектрические характеристики $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ и твердого раствора $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, синтезированных разными методами, измеренные на частоте 100 кГц

Состав образца		Метод приготовления исходной смеси	Механическое перетирание оксидов и карбонатов	Соосаждение из водных растворов солей	Золь-гель метод
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ		36.5	52.3	33.9
	Тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$		4×10^{-4}	2.7×10^{-4}	7×10^{-4}
	Линейная усадка %		5.67	9.2	5.58
$\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ		37.6	51.5	32.2
	Тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$		3×10^{-4}	10×10^{-4}	5×10^{-4}
	Линейная усадка %		11.33	13.25	9.7

ВЫВОДЫ

- Образование $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ и твердого раствора $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ при твердофазном взаимодействии в системах BaO-TiO_2 , BaO-SrO-TiO_2 из исходных смесей приготовленных тремя различными способами: механическим перетиранием реактивов, соосаждением из водных растворов, по золь-гель методике – это многоступенчатые процессы, протекающие через образование промежуточных соединений BaTi_4O_9 и $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$.
- Природа промежуточных соединений определяется совокупным влиянием ряда факторов. Основные из них: гомогенность, дисперсность исходной смеси и метастабильность промежуточных фаз. Наиболее благоприятные условия для образования $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ существуют в том случае, когда промежуточной фазой является метастабильный титанат $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$. Дефектность структуры $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, наличие поли типов снижают его термодинамическую стабильность, что повышает скорость протекания реакции образования $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ и скорость образования зародышей этой фазы. Это определяет возможность получения однофазной керамики на основе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ при температуре 1150°C.
- Образец состава $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, синтезированный из исходной смеси полученной соосаждением показал наилучшие диэлектрические характеристики.

Работа поддержана грантом РФФИ № а-05-03-33249

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ АПАТИТОВ

А.В. Соин, П.В. Евдокимов, А.Г. Вересов, В.И. Путляев

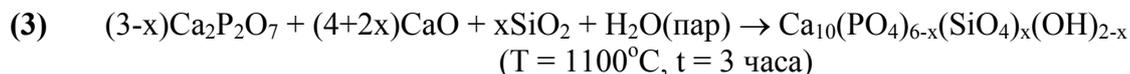
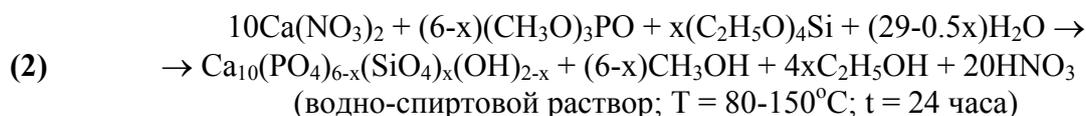
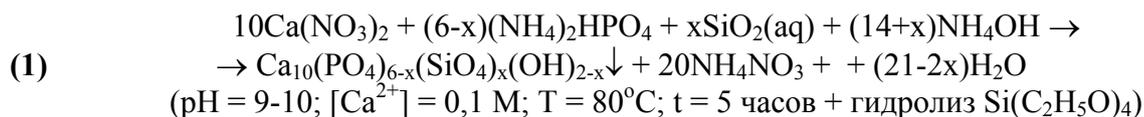
Лаборатория неорганического материаловедения, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова

Целью данной работы являлось получение образцов модифицированных кальциевых апатитов $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xOH_{2-x}$ и $Ca_{10}(PO_4)_{6-2x}(SiO_4)_x(SO_4)_xA_2$, используя различные методы (осаждение, золь-гель и твердофазный). Предложены механизмы замещения и предельные степени замещения фосфатных групп на силикатные. Получены образцы плотной и пористой керамики на основе анионмодифицированных апатитов. Исследование биоактивности полученных материалов в модельных растворах показало большую биоактивность и резорбируемость модифицированных образцов по сравнению с немодифицированным гидроксилapatитом.

Интерес к получению материалов на основе фосфатов кальция обусловлен тем, что костная ткань представляет собой композит, состоящий из неорганических соединений: гидроксилapatита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) и аморфного фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ в органической матрице белка коллагена. Современные материалы биомедицинского назначения должны обладать высокой биоактивностью. Биоактивность – комплексная характеристика совместимых с организмом материалов, учитывающая, помимо биологических процессов роста и дифференциации клеток, также: скорость растворения материала в слабокислой среде, создаваемой определенными группами клеток; скорость осаждения гидроксилapatита из межтканевой жидкости организма на поверхности материала.

Считается, что биоактивность материалов определяется их химическим составом, морфологией кристаллов и свойствами поверхности материалов. Поэтому основным методом управления этим свойством является химическое модифицирование ортофосфатов кальция. Интерес к получению кремнийсодержащего ГАП проистекает из требования к имплантату активно срастаться с костной тканью с образованием так называемого “цементного слоя” - промежуточной области, состоящей из нанокристаллического ГАП биогенного происхождения. Это определяется, в первую очередь, физико-химической природой поверхности материала имплантата. На примере стеклокерамик, полученных в системе $CaO-Na_2O-SiO_2-P_2O_5$, известно, что присутствие кремния в объеме материала и на его поверхности ускоряет сращивание имплантата с костью. Таким образом, использование таких материалов в медицинских целях является очень перспективным. А направленный синтез кремнийсодержащих апатитов представляет собой сложную физико-химическую задачу [1-2].

В данной работе синтез образцов Si-ГАП $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xOH_{2-x}$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) проводили, используя 3 методики, согласно уравнениям (1)-(3) (все условия синтеза приведены после уравнений):

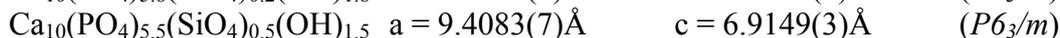
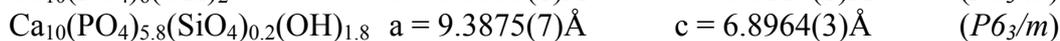
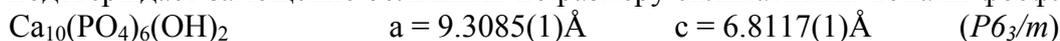


В случае твердофазного синтеза получали хлор и фторапатиты (ХАП и ФАП), используя отжиги при $T = 1100-1200^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 3-10$ часов (уравнения (5)-(6)).



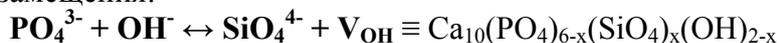
Важной характеристикой синтетически полученных Si-ГАП является их термическая устойчивость. Так, образцы с $x = 0.2$ и 0.5 , полученные по реакции (4) содержали заметные количества $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образец Si-ГАП с $x = 0.5$, полученный с помощью методики (1) и отожженный при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 3$ часа так же содержал небольшие количества $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Этим подтверждается известный из литературы факт о высокотемпературной стабилизации $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ оксидом кремния. Образцы ГАП и Si-ГАП, полученные по реакции (2) после отжига при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 3$ часов содержали CaO и это, скорее всего, связано с возможным несоблюдением стехиометрии еще в полученном геле из-за сильной летучести $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$. Все остальные образцы (до и после отжигов) являются однофазными согласно PCDF cards № 11-293 (ГАП), № 33-271 (ХАП) и № 15-876 (ФАП).

Увеличение параметров элементарной ячейки для кремнийсодержащих образцов подтверждает замещение большими по размеру силикатными ионами фосфатных:



причем, изменение параметров a и c между вторым и третьим образцом менее значительное, чем между образцами ГАП и Si-ГАП с $x = 0.2$. Это вероятно свидетельствует о том, что стехиометрического замещения в случае $x = 0.5$ не происходит.

В ИК-спектрах при увеличении содержания кремния, уменьшается интенсивность рефлекса OH-группы (при $\nu \sim 630 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о желаемом механизме гетеровалентного замещения:



Состав полученных образцов был уточнен с помощью АЭС (ИСП) и РСМА. В методе АЭС уточнялось отношение Ca/P. Для калибровки использовали стандартные растворы ГОС на Ca^{2+} и PO_4^{3-} . В случае РСМА изначально была проведена калибровка по керамическим стандартам с известными отношениями Ca/P и Ca/Si. Полученные результаты коррелируют между 2 методами и очень близки к стехиометрическим соотношениям (отмечены жирным шрифтом):

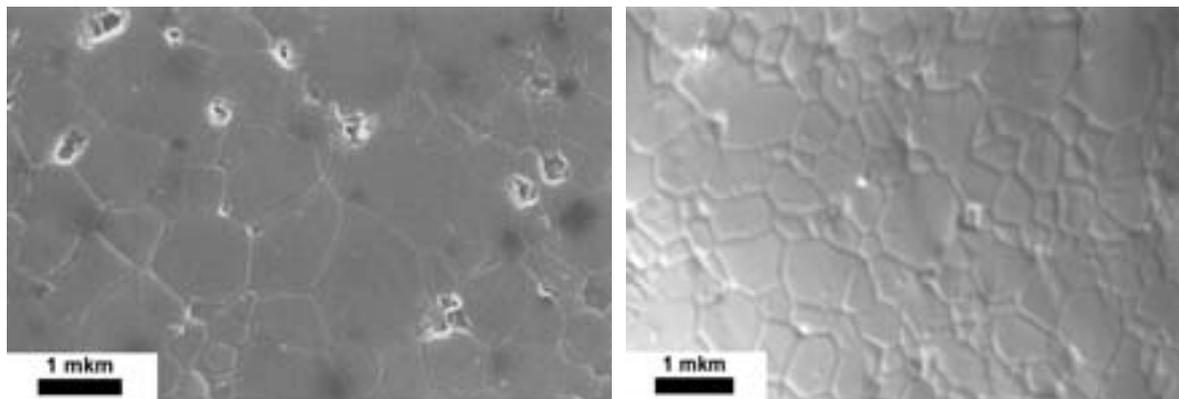


Рис. 1-2. Микрофотографии плотной керамики ГАП (слева) и Si-ГАП (с $x = 0.5$).

Из образцов ГАП и Si-ГАП были получены образцы плотной и пористой керамики. На следующих микрофотографиях (рис. 1-2) приведены образцы плотной керамики, полученной спеканием при 1150°C в течение 6 часов пористых прессовок (с “сырой” плотностью ~ 55%) исходных веществ. Как можно видеть, плотность в случае кремнийзамещенного образца выше, так же керамика Si-ГАП характеризуется меньшим средним размером зерна.

Пористая керамика из образца Si-ГАП (с $x = 0.5$) была получена методом реплик. В качестве реплики использовался поролон: изначально готовилась суспензия порошка в этиловом спирте, потом поролоновый спонжик (1 см³) пропитывался полученной суспензией, высушивался и отжигался при 1250°C 3 часа. Полученные образцы имеют развитую открытую пористость (с размером пор 100 – 200 мкм), причем сам материал является очень хорошо спеченным, не имеет микропор (см. рис. 3-4).

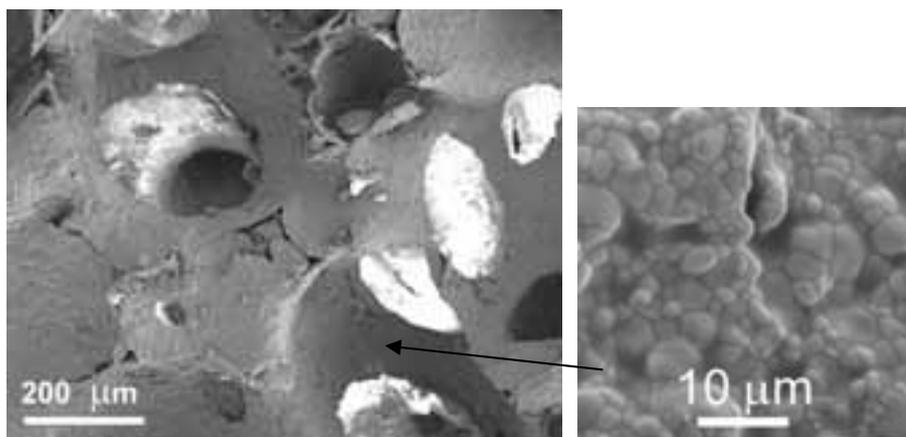


Рис. 3-4. Микрофотографии пористой керамики Si-ГАП (с $x = 0.5$).

Образцы Si-ГАП в модельных реакциях *in vitro* проявляют большую биоактивность по сравнению с незамещенным ГАП. На следующих рисунках 5-6 показаны сколы плотной керамики Si-ГАП (с $x = 0.5$) после 6 часов в растворе, имитирующем состав межтканевой жидкости (SBF) и после 7 суток. Можно видеть, что на поверхности образуется слой нового карбонатгидроксилапатита толщиной ~ 1 мкм (в случае ГАП-керамики данный слой имел толщину ~ 300 нм). Известно, что образованию нового фосфатного слоя на поверхности Si-ГАП способствуют силанольные (Si-O-H) связи [1].

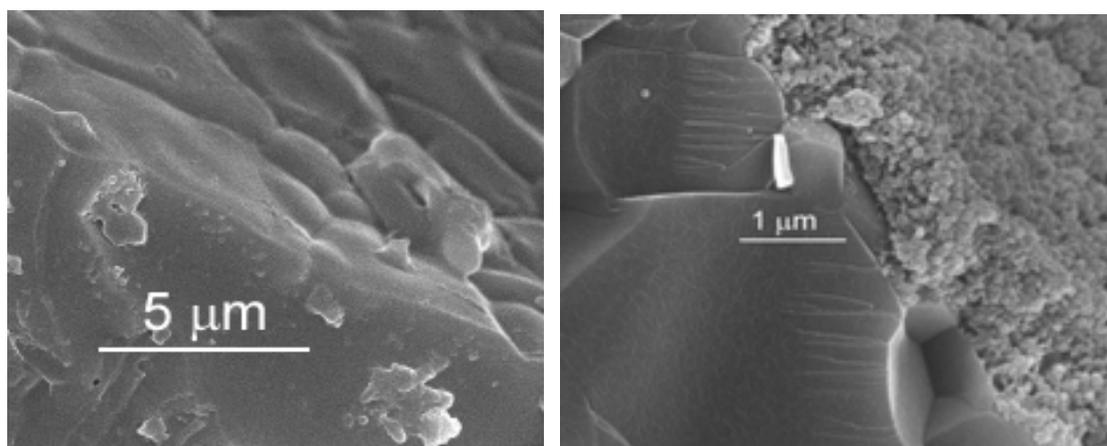


Рис. 5-6. Микрофотографии керамики Si-ГАП (с $x = 0.5$), выдержанные в растворе SBF в течение 6 часов (слева) и 7 суток.

Образцы Si-Нар так же обладают и более высокой растворимостью в слабокислых растворах (см. рис. 7). Избыток кремния вероятно сегрегируется на поверхности частиц, обеспечивая тем самым резкий рост pH от времени на начальных стадиях гидролиза.

Наибольшей же растворимостью обладают образцы $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{A}_2$ (A – Cl, F) (см. рис. 8).

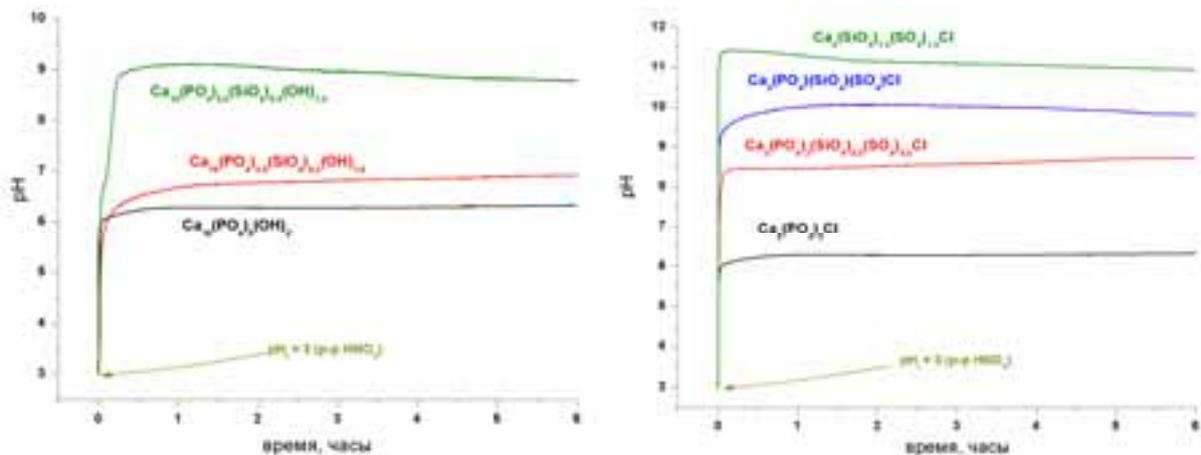


Рис. 7, 8. pH-метрия порошков анионмодифицированных апатитов.

Это же подтверждается и измерением Z-потенциала коллоидных растворов частиц ГАП и Si-ГАП:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Z pot. (ave) = -1 мВ

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.8(\text{SiO}_4)0.2(\text{OH})1.8$ Z pot. (ave) = -17 мВ

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.8(\text{SiO}_4)0.2(\text{OH})1.8$ 10 мин. Z pot. (ave) = -3 мВ

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.8(\text{SiO}_4)0.2(\text{OH})1.8$ 20 мин. Z pot. (ave) = -1 мВ

Растворение сегрегированного слоя $\text{SiO}_2(\text{aq})$ в течение 20 минут при $\text{pH} = 3$ обеспечивает почти нейтральный поверхностный заряд частиц (как в случае ГАП).

Литература.

1. Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. No. 7. P. 1705-28.
2. Gibson I.R., Best S.M., Bonfield W. Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite // J. Biomed. Mater. Res. 1999. Vol. 44. P. 422.

Синтез и изучение механизма формирования наночастиц оксида цинка в солевых матрицах

Соколов П. С., **Баранов А.Н., *Пинус И.Ю., ***Ярославцев А.Б.,
***Никитин М.И., ***Алиханян А.С.*

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, **Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, ***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва.

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к наноматериалам на основе оксида цинка. Оксид цинка это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладает эффективной ультрафиолетовой люминесценцией[1,2].

Одномерные или квазиодномерные структуры на основе оксида цинка являются многообещающим материалом для наноэлектроники [3]. Важным условием синтеза наноструктур является наличие возможности контроля их формы и размера, поскольку эти параметры, а также фазовая чистота и химический состав, в значительной мере влияют на электрические и оптические свойства конечного материала.

Ранее в литературе уже описывалось получение нанокристаллического оксида цинка из солевых смесей [4]. В нашей же работе, была предпринята попытка изучения механизма термического роста наночастиц и наностержней ZnO из солевых матриц на основе хлорида натрия с гидроксокарбонатом цинка ($Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$) [5]. NaCl играет роль среды для роста наностержней и матрицы для пространственного разделения наночастиц. Состав солевого композита и условия высокотемпературного отжига играют ключевую роль в образовании, росте и морфологии наночастиц и наностержней ZnO. Но надо отметить, в литературе существует дефицит экспериментальных данных для этих систем. Механизм роста наностержней ZnO из солевых матриц остается дискуссионным. В нашей работе проводимость нанокомпозитов ZnO-NaCl измеряли методом высокотемпературного импеданса. Состав газовой фазы над композитом определяли методом масс-спектрометрии.

В нашей работе в качестве предшественника для синтеза ZnO использовали $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$. Гидроксокарбонат цинка был получен при смешивании водных растворов нитрата цинка и карбоната аммония, и последующей сублимационной сушкой образовавшегося осадка. Смесь гидроксокарбоната цинка и NaCl мололи в планетарной мельнице. Высокодисперсный оксид цинка образуется при отжиге помольных солевых нанокомпозитов. Оксидный материал отмывали от соли дистиллированной водой.

Микроструктура исходного гидроксокарбоната цинка и его взаимодействие с солевой матрицей оказывают существенное влияние на морфологию получающегося материала. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), гидроксокарбонат цинка состоит из множества нановолокон диаметром 50-60 нм и длиной более 10 мкм. При помолу гидроксокарбоната цинка с солевой матрицей, происходит его разрушение на более мелкие частицы. В зависимости от условий сублимационного обезвоживания гидроксокарбонат цинка может содержать разное количество кристаллизационной воды (в диапазоне $x=0.3-2$), определяемое по данным ТГА. До температуры 250°C на кривых потери массы $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ наблюдается ступенка, обусловленная удалением химически связанной воды и разложением солевого прекурсора до нанокристаллического оксида цинка по реакции:



В нанокомпозите с NaCl разложение гидроксокарбоната цинка замедляется и происходит при более высоких температурах - 350°C.

Из-за большого различия в плотностях $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ ($d=3.97 \text{ г}\backslash\text{см}^3$) и ZnO ($d=5.67 \text{ г}\backslash\text{см}^3$) в процессе термического разложения частиц гидроксокарбоната цинка

происходит их интенсивная усадка и разрушение в наноразмерные кристаллы ZnO. По данным [6] при измерении *in situ* методом высокотемпературного РЭМ помольных смесей $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ и NaCl, интенсивный рост ZnO происходит в пространстве между кристаллами NaCl. При измерении *in situ* методом высокотемпературного РФА происходит образование фазы ZnO при $T > 400^\circ C$. При дальнейшем отжиге широкие пики ZnO сужаются в следствии кристаллизации [6].

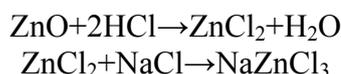
Солевые нанокompозиты были изучены методом высокотемпературной импедансной спектроскопии. Для измерения ионной проводимости образцы прессовали в таблетки цилиндрической формы (диаметр 5 мм, высота 3 мм), на торцевые грани таблеток наносились платиновые электроды. Измерение ионной проводимости производили с использованием моста переменного тока Elins-Z350M двухэлектродным методом в диапазоне частот переменного тока 1 кГц–1,5 МГц. Измерение проводимости осуществлялось при нагревании образца с шагом $30^\circ C$ в температурном диапазоне $500-700^\circ C$. Также проводили измерения композитов с крупнокристаллическим оксидом цинка, и чистой матрицей NaCl [7]. Ионная проводимость солевых композитов на основе нанокристаллического оксида цинка порядок превышает проводимость композитов с крупнокристаллическим ZnO. Существенное различие в величине проводимости композитов с нано-ZnO, полученного разложением гидрокарбоната цинка, говорит об активном взаимодействии материала матрицы с последним и химической инертности крупнокристаллического ZnO.

Увеличение продолжительности помола (от 4-ех до 13-и часов) солевых смесей не приводит к существенному изменению проводимости нанокompозитов, ход зависимости проводимости от температуры достаточно хорошо воспроизводится. Проводимые измерения не выявили систематического изменения измеряемых величин от времени помола, все отклонения находятся в рамках погрешности измерений. Все измеренные кривые имеют плавный монотонный ход, без резких изломов. При помоле в шаровой мельнице происходит не только равномерное перемешивание компонентов смеси, но и интенсивная накачка материала структурными дефектами. Однако полученные нами данные свидетельствуют, что проводящие свойства нанокompозита практически не зависят от длительности помола.

Состав газовой фазы над системой в диапазоне температур $500-700^\circ C$ определяли методом масс-спектрометрии в эффузионной ячейке Кнудсена. Отмечено образование цинк-хлоридных комплексов $ZnCl_2$ и $NaZnCl_3$ над некоторыми составами $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O/NaCl$. Над композитами аналогичного состава, но с крупнокристаллическим оксидом цинка образование комплексов в условиях масс-спектрального эксперимента обнаружено не было. Вероятное объяснение данному явлению, может быть, что идет высокотемпературный гидролиз NaCl в следовых количествах воды, которая остается от разложения гидрокарбоната цинка, по механизму [8]:



и взаимодействие продуктов гидролиза с внедренным нанокристаллическим оксидом цинка:



Кроме основного метода синтеза ZnO путем термического роста из солевых смесей, так же были произведены синтезы по другим, дополняющим методикам.

Был произведен синтез наноматериалов ZnO, из ацетата цинка в диэтиленгликоле по методике [9]. Были получены монодисперсные порошки со сферической формой частиц в диапазоне размеров 100-400 нм.

Столбчатые и звездчатые структуры ZnO были синтезированы из водных растворов солей цинка осаждаемых концентрированным аммиаком в присутствии неионогенного ПАВ - полиэтилен гликоля [10]. Существенно различие в микроструктуре получаемых материалов, вероятно, связано с рядом факторов: условия смешивания растворов соли и аммиака (размер и форма капель, высота бюретки над раствором), временем выдерживания

осадка в маточном растворе, температурный режим, количество и природа водорастворимого полимера (полиэтилен гликоля).

Синтез наночастиц оксида цинка размером меньше 10 нм был произведен из спиртовых растворов ZnAc методом нагрева без использования щелочи в качестве осадителя [11].

Гексагональные частицы оксида цинка были получены путем термического разложения оксалата цинка в матрице NaCl в присутствии ПАВ фенил-фенилового эфира по методике [12].

Все полученные материалы были характеризованы методом сканирующей электронной микроскопией и рентгенофазовым анализом.

Проведенная работа демонстрирует разнообразие микроструктур из оксида цинка, и показывает актуальность задачи разработки новых материалов на их основе. Наиболее привлекательным, с практической точки зрения, представляется метод синтеза одномерных структур (наностержней) оксида цинка из солевых матриц. Понимание механизма термического роста, развитие представлений о микропроцессах, происходящих в системе ZnO/NaCl, позволит разработать методику контролируемого синтеза наностержней с узким распределением по размерам.

1. Ozgur et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics* **98** (2005). 041301.
2. S.J. Pearton et al., Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in materials science* **50** (2005) 293-340.
3. By Won Il Park et al., ZnO nanorod logic circuits. *Advanced materials* **17** (2005) 1393-1397.
4. H.M Deng et al., Ultrafine zinc oxide powder prepared by precipitation/mechanical milling. *Journal of materials science* **36** (2001) 3273-3276.
5. A.N. Baranov et al., Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. *Nanotechnology* **16** (2005) 1918-1923.
6. A.N. Baranov et al., *In situ* study of the ZnO-NaCl system during the growth of ZnO nanorods. *Nanotechnology* **15** (2004) 1613-1619.
7. П.С. Соколов et al. *Журнал неорганической химии*. 2007. В печати.
8. N.W. Hanf, M.J. Sole, High-temperature hydrolysis of sodium chloride. *Transactions of the Faraday Society* **66** (1970) 3065-3074.
9. H. Cao et al., Self-assembler 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres. *Material chemistry and physics* **9712** (2002) 1-7.
10. J. Duan et al., PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes. *Materials Letters* **60** (2005) 1918-1921.
11. Hosono et al., Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles, *Journal of sol-gel science and technology* **29** (2004) 71-79.
12. C.Xu, G. Xu et al., A simple and novel route for preparation of ZnO nanorods, *Solid state communication* **122** (2002) 175-179.

Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂

Д.А. Вишняков, Д.Д. Зайцев, П.Е. Казин, Л.А. Трусов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1
Факс: (095) 939 0998, E-mail: zaytsev@inorg.chem.msu.ru

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа изучены фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂ в области существования гексаферрита стронция. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 1150 °С на воздухе. Гексаферрит стронция находится в моновариантном равновесии с оксидом железа и фазой Sr₃Fe₂Ge₄O₁₄. В прилегающей трёхфазной области наблюдается равновесие SrFe₁₂O₁₉-Sr₃Fe₂Ge₄O₁₄-Sr₂Fe₂GeO₇. С увеличением содержания стронция в системе фаза Sr₂Fe₂GeO₇ исчезает, и появляется твёрдый раствор Sr(Fe, Ge)O_{3-δ}.

Введение. Магнитотвердые материалы на основе гексаферрита стронция SrFe₁₂O₁₉ широко применяются в промышленности для получения постоянных магнитов. Он характеризуется большим значением константы магнитной анизотропии, что обуславливает достаточно высокие значения коэрцитивной силы. Основными достоинствами гексаферрита стронция являются химическая инертность и термическая устойчивость, а также его относительно низкая стоимость [1]. Однодоменные частицы гексаферритов, имеющие размеры в субмикронном диапазоне, обладают значительно повышенными значениями коэрцитивной силы и могут быть использованы для создания высококачественных магнитов и магнитных жидкостей [2, 3]. Подобные частицы могут быть получены методом кристаллизации оксидных стекол [4]. Состав исходного стеклообразного предшественника влияет на его физико-химические характеристики и, следовательно, на процессы кристаллизации. Таким образом, представляется важной задачей исследование новых химических систем и составов, пригодных для получения стёкол и их дальнейшей кристаллизации с целью получения частиц гексаферрита. Ранее нами были исследованы процессы образования гексаферрита стронция в боратной и силикатной системах [5-9]. Оксид германия является отличным стеклообразующим оксидом и может значительно расширить возможности синтеза частиц гексаферритов методом кристаллизации стекол. Для успешного использования оксида германия в этих целях необходимо знание фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ использовались оксид железа(III), оксид германия и карбонат стронция марки «х. ч.». Составы образцов приведены в таблице 1.

Смеси порошков были спрессованы в таблетки и отожжены в течение 24 часов при 1100 °С и ещё 24 часа при 1150 °С с промежуточным помолом и таблетированием. Образцы были закалены на воздух. Рентгенограммы образцов были получены с использованием камеры-монокроматора типа Гинье FR-552 (CuKα₁-излучение) и дифрактометра ДРОН 3М. Микроструктура образцов были исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50 VP (LEO), оборудованном детектором для локального рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy+ Oxford, который позволяет количественно определять элементы, начиная с углерода.

Обсуждение результатов. Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов представлены в таблице 1.

Фазовый состав образца 1 показывает, что область существования гексаферрита стронция со стороны значительных содержаний германия ограничена линией равновесия Fe₂O₃-Sr₃Ge₄Fe₂O₁₄. Данные для образцов 2 – 5 позволяют однозначно очертить трёхфазную

область $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$ - $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$. Данные РСМА подтверждают состав фазы гексаферрита стронция.

Таблица 1. Данные РФА

	Номинальный состав	Кристаллические фазы
1	$0,15\text{SrO}+0,34\text{Fe}_2\text{O}_3+0,17\text{GeO}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$
2	$2\text{SrO}+6\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$ (следы), $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$
3	$2,5\text{SrO}+6\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$
4	$3\text{SrO}+6\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$
5	$4\text{SrO}+6\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$ (следы)
6	$0,36\text{SrO}+0,26\text{Fe}_2\text{O}_3+0,12\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$
7	$0,37\text{SrO}+0,28\text{Fe}_2\text{O}_3+0,07\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$
8	$0,47\text{SrO}+0,24\text{Fe}_2\text{O}_3+0,05\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$
9	$0,38\text{SrO}+0,3\text{Fe}_2\text{O}_3+0,02\text{GeO}_2$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$
10	$0,48\text{SrO}+0,25\text{Fe}_2\text{O}_3+0,02\text{GeO}_2$	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$

В образцах 6 и 7 вместо фазы $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$ появляется фаза соответствующая ортоферриту стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, в котором железо частично замещается на германий. Отметим, что для $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ дефицит по кислороду может находиться в пределах от 0 до 0,5, так как железо в указанном соединении может иметь степени окисления +3 и +4. Учитывая возможность переменной степени окисления железа, твёрдый раствор на основе ортоферрита стронция мы рассматриваем как возможно дефицитный по кислороду.

Образцы 8, 9 и 10 были синтезированы с целью уточнения содержания германия в твёрдом растворе $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$. По данным РСМА образец 8 попадает в область твёрдых растворов со степенью замещения железа на германий около 10%. В образцах 9 и 10 появляется ещё одна железосодержащая фаза $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$. Образец 9 находится в области, ограниченной составами $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, а также твёрдым раствором $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$. Для образца 10 устанавливается равновесие $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ - $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$ в твёрдом растворе степень замещения составляет около 8%.

Исходя из полученных данных, можно построить изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ при 1150°C в области существования гексаферрита стронция (рис. 1).

При малом содержании стронция в системе гексаферрит сосуществует с оксидом железа и германийсодержащей фазой $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. В прилегающей трехфазной области имеется равновесие $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Sr}_3\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{O}_{14}$ - $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$, то есть гексаферрит сосуществует с двумя германийсодержащими фазами. Далее, с увеличением содержания стронция, гексаферрит находится в моновариантном равновесии с фазой $\text{Sr}_2\text{GeFe}_2\text{O}_7$ и твердым раствором $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$ с содержанием Ge 10 мол. %. В очень узком интервале составов гексаферрит сосуществует с твердыми растворами $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ge})\text{O}_{3-\delta}$ – содержание германия в твердых растворах меняется от 10 до 8 мол. %. Затем в равновесии снова появляется третья фаза – $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$.

Для успешного синтеза частиц гексаферрита при кристаллизации оксидных стекол должны быть выполнены следующие условия: образцы должны содержать достаточное количество стеклообразующего оксида, а образующийся гексаферрит должен быть доминирующей железосодержащей фазой (желательно единственной). В случае системы

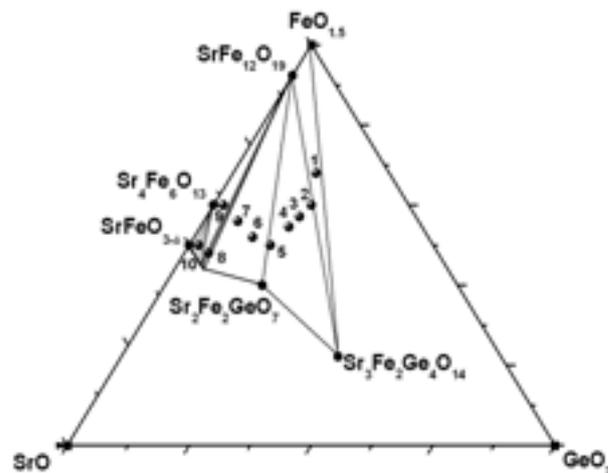


Рис. 1. Сечение фазовой диаграммы системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ при 1150°C в области существования $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Отмечены точки, соответствующие синтезированным образцам.

SrO-Fe₂O₃-GeO₂ трудно подобрать составы, отвечающие таким условиям, поэтому оксид германия лучше использовать как модифицирующий в сочетании с другими стеклообразующими оксидами – В₂O₃, SiO₂.

Список литературы

1. J. M. D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226-230**, 2107-2112 (2001).
2. R. Müller, C. Ulbrich, W. Schüppel, H. Steinmetz and E. Steinbeiß, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 1547-1550 (1999).
3. R. Müller, R. Hiergeist, H. Steinmetz, N. Ayoub, M. Fujisaki and W. Schüppel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 34-37 (1999).
4. В. Т. Ширк and W. R. Buessem, *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 192-196 (1970).
5. Д. Д. Зайцев, П. Е. Казин, А. В. Гаршев, Ю. Д. Третьяков and М. Янзен, *Неорганические материалы* **40**, 1009-1013 (2004).
6. Д. Д. Зайцев, П. Е. Казин, Ю. Д. Третьяков, Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев and М. Янзен, *Неорганические материалы* **40**, 1265-1269 (2004).
7. D. D. Zaitsev, S. E. Kushnir, P. E. Kazin, Y. D. Tretyakov and M. Jansen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **301**, 489-494 (2006).
8. D. D. Zaitsev, P. E. Kazin, Y. D. Tretyakov and M. Jansen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **292C**, 59 (2005).
9. D. D. Zaitsev, E. A. Gravchikova, P. E. Kazin, Y. D. Tretyakov and M. Jansen, *International Journal of Applied Ceramics Technology* **3**, 279-283 (2006).

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКОФОСФАТНЫХ И ГИБРИДНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Цветкова И.Н. , Шилова О.А.* , Гомза Ю.П.** , Сухой К.М.**.*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199155, Одоевского, 24, корп.2; ** Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 03148, Харьковское шоссе, 8

тел: (812) 328-8596, факс: (812) 328-5401, эл. почта: laich@isc.nw.ru

Последние несколько лет в мире резко возрос интерес к созданию альтернативных источников энергии. Выход из такой ситуации был найден в водородной энергетике, предлагающей использовать топливный элемент. Силикофосфатные золь-гель наноконпозиты и системы на их основе являются перспективными материалами для получения твердых протонных проводников, которые можно использовать в качестве мембраны топливного элемента.

Существующие полимерные протонпроводящие мембраны для топливных элементов не функционируют в наиболее оптимальном диапазоне температур работы топливного элемента (393–473 К), при которой обеспечивается максимальная эффективность платиновых катализаторов. Силикофосфатные мембраны, синтезированные золь-гель методом, позволяют преодолеть этот недостаток [1,2]. Ранее нами были предприняты попытки создания протонопроводящих силикофосфатных наноконпозитов, полученных золь-гель методом, где в качестве модифицирующих агентов использовались высокомолекулярные соединения (полиионены (ПИ), полиаминогуанидин (ПАГ), дихлорорганосилоксан (ХОС) и др.) [3,4]. Эти вещества пригодны для использования в золь-гель процессах, т.к. могут растворяться в воде не нарушая гомогенность золь-гель системы. Было показано, что они формируют ксерогель, который в дальнейшем подвергается прессованию, а некоторые модификаторы улучшают протонную проводимость получаемых мембран и стимулируют ее в температурном диапазоне 353-413 К. Положительной стороной этих материалов является способность сохранять высокую протонную проводимость вплоть до 413-443 К. Однако такие недостатки, как гидролитическая неустойчивость, высокая химическая агрессивность препятствует их внедрению в промышленность. В настоящее время ведутся поисковые работы по улучшению этих показателей за счет модификации силикофосфатных материалов различными органическими и неорганическими добавками, а также проводится изучение структуры на разных этапах ее формирования для возможности в дальнейшем оптимального управления синтезом.

Целью данной работы является золь-гель синтез и исследование фрактальной структуры силикофосфатных систем для получения протонпроводящих материалов.

Для осуществления данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение корреляционных связей между условиями золь-гель синтеза и фрактальными свойствами получаемых силикофосфатных материалов обладающих высокой протонной проводимостью (порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ S/cm).
2. нахождение оптимальных составов золь-гель систем и условий проведения синтеза;

Объектами исследования являлись силикофосфатные и гибридные золь-гель системы, для синтеза которых в качестве прекурсоров были взяты тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и H_3PO_4 . Растворителем являлся этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Катализатором процесса гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) являлась соляная кислота HCl . Основные компоненты были взяты в следующих мольных соотношениях при варьировании воды и ортофосфорной кислоты: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 4: (6-8) : 0,01 : (0,4-0,8)$. В качестве модификаторов использовались (моль /моль ТЭОС): а) полиионены $(1,2-2)\cdot 10^{-4}$; б) полиаминогуанидин $(2,5\cdot 10^{-4})$; в) дихлорорганосилоксан $(2\cdot 10^{-3})$. Для введения в золи HCl ,

HF, H₃PO₄ и C₂H₅OH использовались продажные реактивы с содержанием 35 мас.% HCl, 40 мас.% HF, 85 мас.% H₃PO₄ и 92 мас.% C₂H₅OH, соответственно.

Силикофосфатный материал, приготовленный золь-гель методом из золя на основе ТЭОС, ортофосфорной кислоты и ряда полимеров (ПИ, ПАГ, ХОС), морфологически представляет собой нанокомпозит, пронизанный большим количеством мезопор, заполненных ортофосфорной кислотой со взаимопроникающей сеткой полимера.

В работе использовались следующие методы исследования: вискозиметрия (использовался рео-вискозиметр Хопплер); дифференциально-термический анализ (дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи); рентгенофазовый анализ (дифрактометр Д-500); Определение фрактальной размерности силикофосфатных нанокомпозитов проводилось в импульсном пространстве по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Кривые МУРР получали, используя камеру Кратки. Съемка кривых проводилась в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4°. Ионную проводимость изучали, используя диэлектрический спектрометр с диапазоном частот 10²-10⁵ Гц в температурном интервале от 213 до 333 К (в токе азота).

Изучение структурной вязкости зольей во времени показало, что добавление некоторых полиионенов в золь сравнения ускоряет протекание процессов структурирования, и скорость гелеобразования увеличивается вдвое.

Рентгенофазовый анализ показал, что зарождение кристаллической фазы (Si(PO₄)₄, SiP₂O₇) в фосфосиликатном термообработанном при 533 К материале начинается только при достаточно большой концентрации фосфатной составляющей (молярное соотношение P:Si = 0,2:1 и выше). Однако, образование кристаллического Si(PO₄)₄, которое происходит при повышенной температуре, более 473 К, в результате взаимодействия H₃PO₄ с продуктами гидролиза и конденсации ТЭОС, нежелательно, так как известно, что электропроводность материалов, полученных на основе таких силикагелей намного меньше. Это объясняется тем, что источником проводимости служит свободная ортофосфорная кислота, которая находится в порах силикагеля и содержание которой существенно уменьшается в результате образования фосфатов кремния. В этой связи введение полиионена может являться положительным фактором, т.к. при он препятствует образованию кристаллических фосфатов кремния.

Сопоставление данных спектроскопии импеданса и дифференциально-термического анализа обнаружило прямую зависимость величины протонной проводимости композита от его способности удерживать воду при достаточно высоких температурах (530-550 К), что в свою очередь зависит от быстроты протекания гидролиза на начальной стадии синтеза при котором происходит экранирование гидроксильных групп силоксановыми связями сетки, и высвобождение воды затрудняется.

Проведены исследования по изучению фрактальной структуры силикофосфатных нанокомпозитов и выявлению корреляционной связи между фрактальными и диэлектрическими характеристиками.

Установлено, что формирование органо-неорганических полиионенсодержащих золь-гель систем приводит к образованию многоуровневых фрактально агрегированных нанокомпозитов (рисунок 1). Фрактальные характеристики последних существенно зависят от состава исходного золя и от режимов его перемешивания. Выяснено, что на формирование фрактальной структуры в сильнокислой среде (РН = 1) на этапе получения золя существенное влияние оказывает порядок смешивания компонентов, в слабокислой кислой среде (РН = 4) изменений во фрактальной структуре при различном порядке смешивания компонентов не обнаружено. Также, замечено, что в нанокомпозитах с полиионенами почти во всех случаях на первом фрактальном уровне образуется поверхностный фрактал.

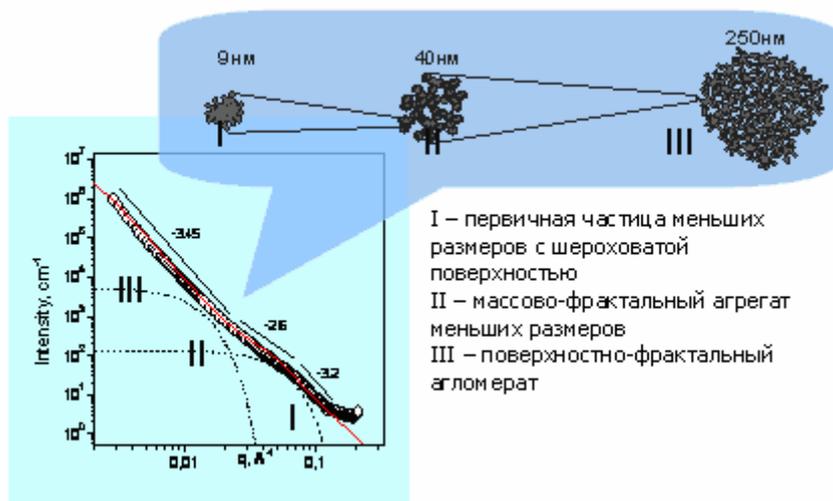


Рис. 1. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния для нанокompозита с использованием полиионена, полученного при гомогенизации исходного золя у/з обработкой.

Данные диэлектрической релаксационной спектроскопии свидетельствуют, что уровни удельной ионной проводимости в решающей степени зависят от характера структурной организации материала, которая, в свою очередь, определяется режимами его приготовления. Гомогенизация исходного золя ультразвуковой обработкой оказалась наиболее эффективным методом обеспечения максимальных уровней протонной проводимости ($\sim 3 \cdot 10^{-2}$ См/см). Исследованные полиионенсодержащие нанокompозиты демонстрируют сохранение данного уровня протонной проводимости при температурах до 353 К, а при температурах до 413 К эта характеристика снижается только на порядок величины (до $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ См/см). Такой характер температурной зависимости протонной проводимости от температуры свидетельствует о перспективности практического использования таких материалов в качестве протонпроводящих мембран высокотемпературных полимерных топливных элементов.

Работа поддержана грантом РФФИ 06-0332893 и персональным грантом для молодых специалистов Администрацией Санкт-Петербурга (М 05-3. 6К-279).

Литература

- [1] Matsuda A., Yoshitaka N., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M. // *Solid State Ionics*.. V. 162-163. P. 253-259, (2003).
- [2] Matsuda A., Hirata K., Tatsuminago M., Minami T.J. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. V. 108. N 1. P. 45-50, (2000).
- [3] Шилов В.В., Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Цветкова И.Н., Гомза Ю.П., Миненко Н.Н., Бурмистр М.В., Сухой К.М. // *Перспективные материалы*. 3 с. 31-37 (2003).
- [4] Шилова О.А., Шилов В.В. // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии*. Сб. науч. тр. под ред. акад. А.П. Шпака. Т. 1, № 1, Киев: Академперіодика, с. 9-83 (2003).

Синтез нанокристаллов во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок и исследование электронной структуры нанокомпозитов

*М.В. Чернышева¹, А.А. Елисеев¹, А.В. Лукашин¹, Ю.Д. Третьяков¹,
С.В. Савилов², Н.А. Киселев³, О.М. Жигалина³, А.В. Крестинин⁴, Р.М. Закалюкин⁴,
Дж. Хатчисон⁵*

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва, Россия), ²Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва, Россия), ³Институт кристаллографии РАН (Москва, Россия), ⁴Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Московская обл., Россия), ⁵ Отделение материаловедения Оксфордского университета (Великобритания)

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) вызывают огромный интерес исследователей во всем мире благодаря уникальным электрическим свойствам нанотрубок, зависящим от их диаметра и хиральности, а также необычному механическому поведению (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба). Синтез композитов на основе ОУНТ путем их заполнения проводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создавать новый класс наноразмерных материалов и наноструктур, которые могут служить активными элементами электронных устройств и цепей.

Внедрение вещества, энергия Ферми которого лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π -сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, приводит к изменению ее электронных свойств. Так, интеркаляция во внутренний канал ОУНТ металла с высокой плотностью свободных электронов приведет к повышению ее уровня Ферми, а интеркаляция полупроводникового материала, наоборот, к его снижению. Следует отметить, что внедрение функциональных материалов (магнитных металлов, полупроводников) позволяет не только контролируемо изменять электронные свойства углеродных нанотрубок, но и управлять проводимостью таких наноструктур с помощью внешнего воздействия (магнитного поля,

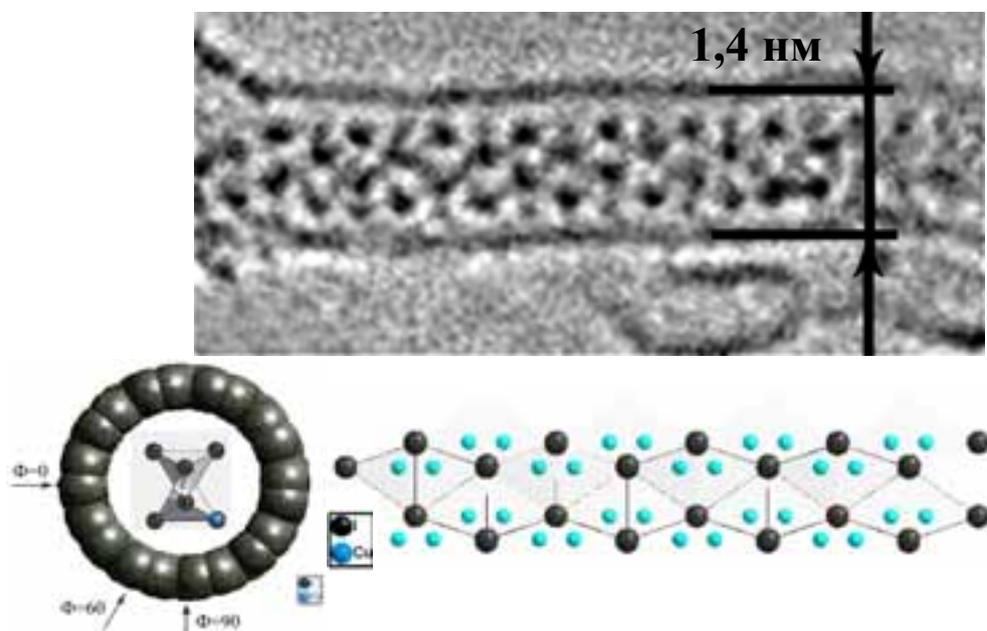


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенной углеродной нанотрубки, заполненной нанокристаллом CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при $\Phi=0^\circ$.

освещения). Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок, реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном

направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (1,0 - 1,4 нм). При этом возникает возможность непосредственного влияния на структуру кристаллизующихся наночастиц и управления их анизотропией. Актуальность этой тематики определяется возможностью разработки нового класса многофункциональных наноматериалов, а также к возможности интеграции полученных классов композитных наноструктур с существующей микро- и нанoeлектроникой (например для создания сенсорных устройств).

Настоящая работа посвящена контролируемому росту одномерных проводящих (CuI, CuCl, AgCl, AgCl), оптических (CdS, Se, Te) и магнитных (Fe, Co, Ni, "BiMn") нанокристаллов в каналах углеродных нанотрубок диаметром 1-1,4 нм и исследованию их влияния на электронные свойства полученных нанокомпозитов. ОУНТ были получены методом каталитического электродугового синтеза с последующей очисткой и окислением в токе сухого воздуха при 500°C в течение 30 минут. Внедрение различных химических соединений во внутренний канал углеродных нанотрубок осуществляли капиллярным методом – пропиткой открытых ОСНТ расплавами солей в вакууме (0,01 мбар) при температурах, на 100°C превышающих точку плавления соответствующей соли или сплава (CuI, CuCl, AgCl, AgCl, Se, Te, BiMn (1:1)), с последующей медленной кристаллизацией наночастиц (до 0,02°C/мин); либо раствором соли в вакууме с последующей химической модификацией. Для заполнения ОУНТ наночастицами CdS использовали двухстадийный метод пропитки из расплава, состоящий в последовательной обработке открытых ОУНТ расплавом CdI₂ в вакууме (0,01 мбар) при температуре 488°C, а затем серы (при 288°C), в ходе которой происходила реакция с образованием частиц CdS.

Полученные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеноспектрального микроанализа, импедансной и рамановской спектроскопии. Данные ПЭМВР показали формирование тонких нитевидных кристаллов в каналах ОУНТ внедряемых веществ с хорошо упорядоченной протяженной структурой

Данные рамановской спектроскопии полученных нанокомпозитов показали, что внедряемые во внутренний канал ОСНТ вещества оказывает непосредственное влияние на электронную структуру углеродных нанотрубок, что проявляется в сдвиге характеристических RBM- и G-полос.

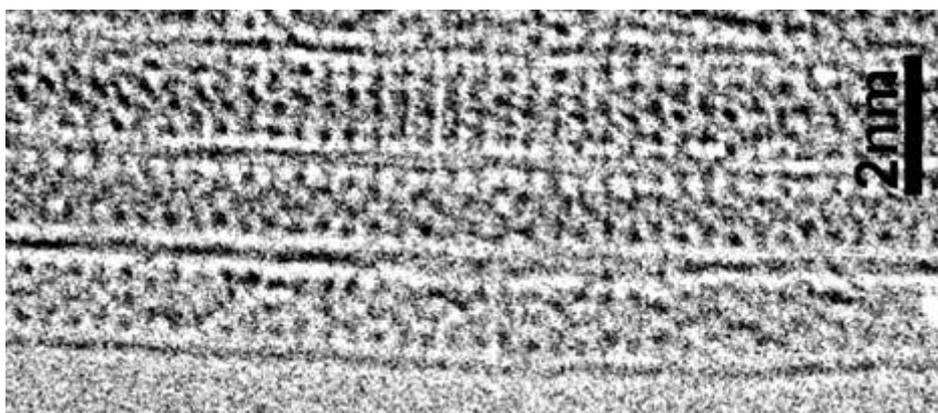


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенных углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами AgI.

В работе разработана модель направленного синтеза интеркалированных нанотрубок с заданными физико-химическими свойствами. Впервые исследованы одномерные кристаллы CuCl и AgCl и проведено моделирование процесса формирования одномерного кристалла во внутреннем канале ОСНТ.

Выяснено, что электронные свойства нанокомпозитов определяются проводимостью обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. На основе полученных данных разработан метод контролируемого

изменения электронных свойств ОСНТ методом внедрения электрон-донорных и электрон-акцепторных соединений во внутренний канал нанотрубки.

Впервые проведено исследование электронных свойств *единичной* ОСНТ в аморфной оболочке (сажеподобный материал, СМ) методом импеданс-спектроскопии. Показано, что проводимость ОСНТ/СМ при высоких частотах (10^6 - 10^4 Гц) определяется резистивными свойствами оболочки.

Полученные наноконпозиты могут быть использованы как основные элементы наноэлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить повышению прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также для армирования полимеров.