Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет»
Научный совет по наноматериалам РАН
Научный совет по электрохимии РАН

VII Всероссийская конференция

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

ФАГРАН—2015

(г. Воронеж, 10—13 ноября 2015 года)

Материалы конференции

Воронеж
Издательско-полиграфический центр
«Научная книга»
2015

УДК 544.3.03:538.9(063)
ББК 24.53
Ф50

Печатается по решению
оргкомитета конференции «ФАГРАН—2015»

Ответственные редакторы:
д-р хим. наук *В. Н. Семенов*
д-р хим. наук *А. В. Введенский*
д-р хим. наук *А. Ю. Завражнов*
д-р хим. наук *А. Н. Зяблов*
С. Ю. Соловьева

Издание материалов осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
Воронежского государственного университета

Ф50 **Физико-химические** процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН—2015) : материалы VII Всероссийской конференции (г. Воронеж, 10—13 ноября 2015 г.). — Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2015. — 600 с.
ISBN 978-5-4446-0712-1

В сборнике материалов конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН—2015» представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области современной химии и физики конденсированного состояния, физико-химического анализа, электродных и физико-химических процессов на границе раздела фаз и в их объеме.

УДК 544.3.03:538.9(063)
ББК 24.53

© Коллектив авторов, 2015
© ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», 2015
© Изд. оформление. Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2015

ISBN 978-5-4446-0712-1

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ
Бабанлы М. Б., *Чулков Е. В.*, *Алиев З. С.*, *Амирасланов И. Р.* 36

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ
Баринов С. М., *Комлев В. С.*, *Федотов А. Ю.* 37

ВЕЩЕСТВО И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
Зломанов В. П. 38

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОЙ КАРТИНЫ МИРА
Зломанов В. П., *Самойлов А. М.* 39

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР
Иевлев В. М. 40

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ МАКРОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ: ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНАЯ БИОКЕРАМИКА
Иевлев В. М., *Путляев В. И.*, *Евдокимов П. В.*, *Сафронова Т. В.*, *Климашина Е. С.* 41

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК—ФЕРРОМАГНЕТИК
Маренкин С. Ф., *Новоторцев В. М.* 43

СОПРЯЖЕНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ И ВОДЫ В СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ
Никоненко В. В., *Узденова А. М.*, *Коваленко А. В.* 44

НОВЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
Сунцов Ю. К. 45

ОСОБЕННОСТИ ПЕРКОЛЯЦИИ ПЕРЕНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ЧЕРЕЗ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ СРЕДЫ. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ
Хамизов Р. Х. 47

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Ярославцев А. Б. 48

СЕКЦИЯ 1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ЗАЩИТА СТАЛЕЙ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ТРИАЗОЛАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
Авдеев Я. Г. 50

ХОЛОДНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
Адиба А. Махммод, *Казаринов И. А.*, *Исайчева Л. А.*, *Трепак Н. М.*, *Мельникова Л. Н.* 52

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
Алексеенко А. А., *Гутерман В. Е.*, *Волочаев В. А.* 53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МОДЕЛИ ОТДЕЛЬНО ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО ПИТТИНГА ПРИ ПОМОЩИ ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ ГИГАНТСКОГО МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА
Бардин И. В., *Баутин В. А.*, *Гудошников С. А.*, *Холодков Н. С.*, *Любимов Б. Я.*, *Усов Н. А.* 55

ВЛИЯНИЕ ПОСТОБРАБОТКИ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Беленов С. В., *Гутерман В. Е.*, *Волочаев В. В.*, *Табачкова Н. Ю.*, *Прядченко В. В.*, *Высочина Л. Л.* 57

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
Белоусова Н. А., *Григорьев В. П.*, *Плеханова Е. В.* 59

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ И ОЛЕАТА КАЛИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
Бережная А. Г., *Алексеев А. Е.*, *Казьмина М. А.* 60

ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАПСОВОГО МАСЛА И ЭМУЛЬГИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КОРРОЗИИ СТАЛИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ SO_2
Бернацкий П. Н., *Шель Н. В.*, *Вигдорович В. И.*, *Котина А. Ю.* 62

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ Cu/МФ-4СК/С
Булавина Е. В., *Чайка М. Ю.*, *Кравченко Т. А.* 63

ОЦЕНКА ДИФФЕРЕНЦИИ ВКЛАДОВ СОСТАВЛЯЮЩИХ ρ-КОМПОНЕНТНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ АДДИТИВНОСТИ
Вигдорович В. И., *Бернацкий П. Н.*, *Шель Н. В.*, *Цыганкова Л. Е.* 65

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ
Вигдорович В. И., *Бойнович Л. Г.*, *Цыганкова Л. Е.*, *Емельяненко А. М.*, *Емельяненко К. А.*, *Урядников А. А.*, *Костякова А. А.* 67

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ, ПОКРЫТОЙ ТОНКИМИ МАСЛЯНЫМИ ПЛЁНКАМИ
Вигдорович В. И., *Цыганкова Л. Е.*, *Шель Н. В.*, *Князева Л. Г.*, *Бернацкий П. Н.*, *Урядников А. А.*, *Кузнецова Е. Г.* 68

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ИПД МАГНИЯ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ
Габов А. Л., *Пономарев С. А.*, *Медведева Н. А.*, *Скрябина Н. Е.*, *Хренова А. А.*, *Бортник А. Г.*, *Рангулова А. Р.*, *Пьянков Д. В.*, *Fruchart D.* 69

СОСТАВ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СПЛАВЕ ВТ 5 В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ДОБАВКАМИ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ
Герасимов М. В., *Богдашкина Н. В.*, *Залавутдинов Р. Х.*, *Касаткина И. В.*, *Российская А. Д.*, *Щербаков А. И.*, *Эпельфельд А. В.* 70

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПЕРХЛОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
Горбачева Е. Ю., *Соловьева Н. Д.*, *Бирюков М. С.*, *Чадина В. В.* 72

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТОКОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКСИДООБРАЗОВАНИЯ НА ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНОЙ МЕДИ
Грушевская С. Н., *Елисеев Д. С.*, *Китаева Т. М.* 73

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА КЛАСТЕРАХ IB-МЕТАЛЛОВ Me_n (n = 1 – 8)
Дорошенко А. А., *Нечаев И. В.*, *Введенский А. В.* 74

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Zn СПЛАВАХ
Елисеев Д. С., *Грушевская С. Н.*, *Введенский А. В.* 75

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Ag, Pd-СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ
Иконникова Е. В., *Козадеров О. А.*, *Введенский А. В.*, *Гречкина М. В.*, *Возгорьков А. М.* 76

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА, ВИСМУТА И ИХ СПЛАВОВ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ
Казьмина М. А., *Бережная А. Г.* 78

ВЛИЯНИЕ 9-АМИНОАКРИДИНА, ОЛЕАТА И ПАЛЬМИТАТА КАЛИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА, ВИСМУТА И ИХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ
Казьмина М. А., *Бережная А. Г.* 79

СПЕЦИФИКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА
Калужина С. А., *Минакова Т. А.*....81

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА
Касаткина И. В., *Щербаков А. И.* 82

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt-Ag/C НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
Киракосян С. А., *Алексеенко А. А.*, *Волочаев В. А.*, *Гутерман В. Е.*....83

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe(III) НА ЗАЩИТУ СТАЛИ 08ПС В РАСТВОРАХ H_2SO_4 И H_3PO_4 КОМПОЗИЦИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И KCNS
Киреева О. А., *Авдеев Я. Г.*, *Горичев И. Г.*....85

ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ФАРАДЕЕВСКОГО ИМПЕДАНСА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА
Кичигин В. И., *Шеин А. Б.* 87

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОТРАБОТАННЫМИ СИНТЕТИЧЕСКИМИ МАСЛАМИ
Князева Л. Г., *Прохоренков В. Д.*, *Кузнецова Е. Г.*....89

ДИФФУЗИОННАЯ И НУКЛЕАЦИОННАЯ КИНЕТИКА АНОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ
Козадеров О. А., *Введенский А. В.* 91

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИГЕРМАНИДЕ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛОМ И ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
Костров А. И., *Кузьминых М. М.*, *Пантелеева В. В.*, *Шеин А. Б.*....93

ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОТРИАЗОЛА
Кружилин А. А., *Андреева Н. П.*, *Агафонкина М. О.*, *Кузнецов Ю. И.*, *Шихалиев Х. С.* 95

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
Кузнецов Д. С., *Авдеев Я. Г.*, *Тюрина М. В.*, *Чекулаев М. А.* 96

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНОВ ГЛИЦИНА И α-АЛАНИНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
Кулешова Н. Е., *Введенский А. В.*, *Бобринская Е. В.* 98

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ
Легкая Д. А., *Соловьева Н. Д.* 100

ВОДОРОДНЫЙ ЗОНД С ДАТЧИКОМ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ
Макаров А. П., *Вигдорович В. И.* 102

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ IB- И IIIB ПОДГРУППЫ $Me_n@C60$ (N = 1—3)
Мачнев Д. А., *Нечаев И. В.*, *Введенский А. В.* 103

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ИНЖЕКЦИИ И ЭКСТРАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ГОМОГЕННЫХ СПЛАВАХ Cu-Pd И Ag-Pd
Морозова Н. Б., *Введенский А. В.*, *Бередина И. П.* 104

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ПРОЦЕССОВ КАТОДНОЙ ИНЖЕКЦИИ И АНОДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА НА СПЛАВЕ Cu47Pd: РОЛЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
Морозова Н. Б., *Введенский А. В.*, *Боброва Ю. И.*....105

ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЕ НА ЖЕЛЕЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH
Нафикова Н. Г., *Калужина С. А.*, *Петрова М. В.*....106

ОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ОЧАГОВ КОРРОЗИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
Ненашева Т. А., *Маршаков А. И.*....108

ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ/ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4/C$
Новикова С. А., *Ярославцев С. А.*, *Русаков В. С.*, *Чеканников А. А.*, *Кулова Т. Л.*, *Скундин А. М.*, *Ярославцев А. Б.* 109

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ: ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
Новомлинский И. Н., Гебретсадик В. Й., Беленов С. В., Гутерман В. Е., Волочаев В. А., Лянгузов Н. В., Скибина Л. М. 110

ИМПЕДАНС ПАССИВНЫХ FeSi- и CoSi-ЭЛЕКТРОДОВ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
Пантелеева В. В., Шеин А. Б. 112

ВЛИЯНИЕ ТИОКАРБАМИДА И ФОРМАМИДИН ДИСУЛЬФИДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ
Петрова Т. П., Стародубец Е. Е., Шапник А. М. 114

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ
Кичигин В. И., Петухов И. В., Пермякова М. А., Мушинский С. С., Минкин А. М., Шевцов Д. И. 116

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni-P и Ni-P-TiO_2 ПОКРЫТИЯХ
Петухов И. В., Субакова И. Р., Кичигин В. И., Тарасенко Е. В. 117

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ КЕРАМИКУ
Пешков С. В., Пахомов О. Н., Марченко О. В. 118

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ
Попова А. А., Паланджянц Л. Ж. 119

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ d-МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАОВ
Попова А. А. 120

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ
Попова А. А. 121

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ
Попова А. В., Соляникова А. С., Чайка М. Ю., Кравченко Т. А. 123

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ
Протасова И. В., Марыгина Ю. И., Горлов А. С., Недобежкина Л. А. 125

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В БОРАТНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ
Рыбкина А. А., Маршаков А. И., Максаева Л. Б., Петрунин М. А. 127

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Санина М. Ю., Калужина С. А., Нафикова Н. Г., Курочкина И. О., Блощицына О. В., Беспалова О. В. 129

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ С АЛАНИНОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
Сапронова Л. В., Соцкая Н. В. 131

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
Семилетов А. М., Чиркунов А. А. 132

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ И КООРДИНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТАМОВ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ, МИКРОСТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
Скибина Л. М., Соколенко А. И., Бурдина Е. И. 133

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОТРИАЗОЛА ПРИ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ В ГИДРОКАРБОНАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ
Скрыпникова Е. А., Калужина С. А. 134

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ И СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДВОЙНОГО СЛОЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРАХ
Соляникова А. С., Попова А. В., Чайка М. Ю., Кравченко Т. А. 136

IN SITU СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО-$Li_4Ti_5O_{12}$/C КОМПОЗИТОВ
Стенина И. А., Щетилина Н. Н., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Ярославцев А. Б. 138

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА КАРБИДО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ (ПОЛИАНИЛИН/ПОЛИПИРРОЛ+Fe_3C/WC)
Сюгаев А. В., Лялина Н. В., Ломаева С. Ф. 139

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАРБИДОВ Co_3C И Ni_3C
Сюгаев А. В., Лялина Н. В., Ломаева С. Ф. 141

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ И КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
Тюрина М. В., *Авдеев Я. Г.* 142

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОД-СОРБЦИОННОЙ СПОССОБНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ $(TiCr_{1.8})_{1-X}V_X$ СПЛАВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zr_7Ni_{10}
Хренова А. А., *Кузнецова Е. Ф.*, *Медведева Н. А.*, *Скрябина Н. Е.*, *Fruchart D.*, *Габов А. Л.* 144

АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
Цыганкова Л. Е., *Зверева А. А.*, *Алехина О. В.*, *Кичигин В. И.* 145

ИНГИБИРУЮЩИЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИНОВ И АМИДОАМИНОВ
Цыганкова Л. Е., *Чугунов Д. О.*, *Лебедев П. В.*, *Костякова А. А.* 146

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ СТ. 3 В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ
Чернявина В. В., *Бережная А. Г.*, *Иващенко О. А.*, *Свистунова А. С.* 147

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ
Шевцов Д. С., *Зарцын И. Д.*, *Истомин А. А.* 148

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОНА БРОМА НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ КОРРОЗИИ Ni И Al В ПРИСУТСТВИЕ ЗАМЕЩЕННОГО АЗОМЕТИНА
Шпанько С. П., *Бурлов А. С.* 150

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОКАТНОГО ЖЕЛЕЗА
Шпанько С. П., *Сидоренко Е. Н.*, *Лянгузов Н. В.*, *Семенчев А. Ф.*, *Анисимова В. А.* 151

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ТОКОВЕДУЩЕЙ ОСНОВЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА
Шпекина В. И., *Савельева Е. А.*, *Коротков В. А.*, *Кудряшова Н. В.* 153

СЕКЦИЯ 2. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРОВ ПОР И ИХ РАЗМЕРОВ В КРЕМНИИ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ
Абрамова Е. Н., *Хорт А. М.*, *Яковенко А. Г.* 155

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭО-СЛОЕВ НА ТИТАНЕ
Адигамова М. В., *Руднев В. С.*, *Лукиянчук И. В.*, *Морозова В. П.* 156

КИНЕТИКА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР MnO_2/InP, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
Третьяков Н. Н., *Миттова И. Я.*, *Сладкопевцев Б. В.*, *Самсонов А. А.*, *Андреенко С. Ю.*, *Тарасова О. С.* 158

ИССЛЕДОВАЛИ ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ SiO_2—H_2O
Артамонова О. В., *Шведова М. А.* 160

ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОПЛЁНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Co—TiO_2
Афонин Н. Н., *Логачева В. А.* 162

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕСТЕРИТНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Бочаров К. В., *Гапанович М. В.*, *Ракитин В. В.*, *Новиков Г. Ф.* 164

ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВАКАНСИЙ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФАЗ In_2S_3 НА ПОДЛОЖКАХ InAs
Буданов А. В., *Руднев Е. В.*, *Татохин Е. А.* 166

ПОЛУЧЕНИЕ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОМЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Васильев С. Г., *Кокатев А. Н.*, *Терлецкая М. А.*, *Яковлева Н. М.*, *Чупахина Е. А.* 168

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ
Волочаев В. А., С. В.Беленов, *Алексеенко А. А.*, *Бобриков И. А.*, *Табачкова Н. Ю.*, *Гутерман В. Е.* 170

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xZn_{1-x}S$
Волыхин Д. В., *Клюев В. Г.* 172

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xZn_{1-x}S$
Волыхин Д. В., Клюев В. Г. 174

ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И КИНЕТИКУ ГИБЕЛИ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($0 \le x \le 0.15$)
Гапанович М. В., Рабенок Е. В., Ракитин В. В., Один И. Н., Новиков Г. Ф. 175

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ CdTe/CdS
Гапанович М. В., Тихонина Н. А., Новиков Г. Ф. 177

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Sm^{3+}, Eu^{3+}, La^{3+})
Герасименко Ю. В., Зайцев С. В., Лобанов М. В., Мананников А. В., Хорольская С. В. 179

УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭНДО- И ЭКЗОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ КАК МЕР ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ РАЗВИТИЯ КАРИЕСА ЭМАЛИ
Голощапов Д. Л., Середин П. В., Ипполитов Ю. А. 182

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ Fe-Co-P-B
Гришин А. М., Игнахин В. С., Луговская Л. А., Осауленко Р. Н., Прахова Д. А. 183

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА
Гущин М. С., Голощапов Д. Л., Середин П. В., Домашевская Э. П., Азарова Е. А., Харитонов Д. Ю. 186

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АНТИМОНИДА ИНДИЯ НА ЕГО РЕАКЦИЮ С ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРОЙ
Давыгора А. П., Добровольский Д. С., Сыров Ю. В., Молодцова Е. В. 188

КИНЕТИКА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ
Давыдова И. М., Мельник Т. Н., Юрченко В. М., Фельдман Э. П. 189

ЭНЕРГИЯ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ
Даринский Б. М., Нечаев И. В. 191

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С АНТИМОНИДОМ ИНДИЯ
Добровольский Д. С., Давыгора А. П., Сыров Ю. В., Молодцова Е. В. 192

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ИНТЕРФЕЙСАХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/A\text{-}Si)_{40}$ И $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$
Домашевская Э. П., Терехов В. А., Турищев С. Ю., Спирин Д. Е., Чернышев А. В., Калинин Ю. Е., Ситников В. Г. 194

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПЁРСЕЛЛА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СЛАБЫМИ ПОТОКАМИ В СЛУЧАЕ ОТСТРОЙКИ ОТ РЕЗОНАНСА
Егорушина Е. А., Жданкина А. А., Заенцева Т. И., Клинских А. Ф., Латышев А. Н., Овчинников О. В. 196

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Жукалин Д. А., Битюцкая Л. А. 198

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$)
Звягин А. И., Клюев В. Г., Майорова Т. Л. 199

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР Co_xO_y/InP
Зеленина Л. С., Томина Е. В., Миттова И. Я. 201

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
Иванов П. А., Козловский В. В., Ломасов В. Н., Самсонова Т. П. 203

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖЕК НА ТЕКСТУРУ ПЛЕНОК ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Иевлев В. М., Костюченко А. В., Ермолаева А. А. 204

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В СОЗДАНИИ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ МАГНИТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ
Кецко В. А., Стогний А. И. 206

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ
Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. 207

AB-INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК
Кириченко М. С., Дубровский О. И. 208

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА УСТОЙЧИВОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ
Клюев В. Г., Иванова А. А., Волыхин Д. В. 209

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ МАТРИЦ
Кокатев А. Н., Федотов А. Г., Яковлева Н. М. 211

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ, ОБРАЗОВАННОЙ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И НИТРИДОМ ГАЛЛИЯ
Кондратьева О. Н. 213

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МАРГАНЦА (IV)
Кострюков В. Ф., *Димитренко А. А.* 215

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СИНТЕЗ, КОЛЛЕКТИВНЫЕ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА
Котельникова Т. А. 216

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ДЕСТРУКЦИЮ МИНЕРАЛОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ
Кочегаров Г. Г. 217

ИЕРАРХИЯ МАСШТАБОВ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ГЛОБУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ GaSb
Куликова Т. В., *Битюцкая Л. А.*, *Бормонтов Е. Н.* 218

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА «РАСТЯНУТОГО» КРЕМНИЯ
Курганский С. И., *Гераськина Е. В.*, *Манякин М. Д.*, *Нестеров Д. Н.*, *Терехов В. А.* 220

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СУБСТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ Ca-P-O-H-Ti, Ca-P-O-H-Zr, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Кущев С. Б., *Костюченко А. В.*, *Дыбов В. А.*, *Федорова Е. Н.*, *Степанова А. С.* 222

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Ni-Al (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)
Лаврова Я. А., *Прижимов А. С.*, *Чернятина О. А.* 224

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Cu-Ni/ZrO_2 КОМПОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА
Лыткина А. А., *Жиляева Н. А.*, *Орехова Н. В.*, *Ермилова М. М.*, *Ярославцев А. Б.* 225

ИЕРАРХИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АГРЕГАЦИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70}
Лямичев А. В., *Битюцкая Л. А.*, *Тучин А. В.*, *Синельников А. А.*, *Агапов Б. Л.* 227

МОДЕЛЬ БАРЬЕРНОГО МЕХАНИЗМА ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CdS
Майорова Т. Л., *Клюев В. Г.*, *Звягин А. И.* 228

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ АНОМАЛЬНО БЫСТРОГО И ГЛУБОКОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Макеева Т. В., *Пожидаева С. Д.*, *Иванов А. М.* 230

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ОЛОВА НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ XANES СПЕКТРОВ
Манякин М. Д., *Дубровский О. И.*, *Курганский С. И.*, *Чувенкова О. А.*, *Турищев С. Ю.*, *Домашевская Э. П.* 232

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК $YFeO_3$ НА Si МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ
Миляева И. А., *Солодухин Д. О.*, *Миттова В. О.*, *Миттова И. Я.* 234

ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$/InAs и In_2Te_3/InAs
Михайлюк Е. А., *Прокопова Т. В.* 236

К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ J-ЦИС АГРЕГАТОВ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC
Михина Е. В., *Волошина Т. В.* 237

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ
Мустафаева С. Н., *Годжаев М. М.*, *Магеррамов А. Б.* 238

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, СФРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ МЕТАЛЛ-АССИСТИРОВАННОГО ЖИДКОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ MAWCE
Нестеров Д. Н., *Турищев С. Ю.*, *Терехов В. А.*, *Колтыгина К. Г.*, *Паринова Е. В.*, *Коюда Д. А.*, *Сиваков В. А.*, *Домашевская Э. П.* 240

МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В ПОКРЫТИИ В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
Нечаев Г. Г. 241

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА
Нитута А. Н., *Ребенок О. В.*, *Такмакова Е. В.* 243

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Cd_XZn_{1-X}S$ ($0.5 \le x \le 1$), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА
Нитута А. Н., *Артемова Е. С.*, *Семенов В. Н.*, *Клюев В. Г.* 245

О СОСТОЯНИИ ВОДОРОДА В МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ПОРОШКЕ ТАНТАЛА С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
Орлов В. М., *Осауленко Р. Н.*, *Крыжанов М. В.*, *Новожилова А. В.* 247

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $In_{1-x}Ga_xSb$
Пашкова О. Н., Изотов А. Д., Филатов А. В., Саныгин В. П., Ефимов Н. Н. 249

ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННО НАНЕСЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ V_2O_5+MnO_2 НА КИНЕТИКУ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ GaAs
Пелипенко Д. И., Миттова И. Я., Томина Е. В., Самсонов А. А., Сладкопевцев Б. В. 251

ЗАВИСИМОСТЬ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АМФОАЦЕТАТОВ И АМФОДИАЦЕТАТОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОТ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕНОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФРАГМЕНТА
Перегудова А. С., Зорина А. В., Столповская Н. В. 253

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
Попова Е. В., Латышев А. Н., Бутков А. П. 255

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, НАХОДЯЩИХСЯ В КОНТАКТЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА
Попова Е. В., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Бутков А. П. 257

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ГРАНЯХ (111), (110) И (100) МЕТАЛЛОВ ПОДГРУПП МЕДИ И НИКЕЛЯ
Романов А. В., Введенский А. В. 258

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ
Руднев В. С., Ваганов А. А.-Вилькинс 260

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $CaTiO_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
Салманов И. В., Солодухин Д. О., Миттова В. О., Миттова И. Я. 262

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ Si (100)
Салтыков С. Н., Ховив А. М. 264

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР PbTe/Si (100) И PbTe/BaF_2 (100) МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»
Самойлов А. М., Агапов Б. Л., Сыноров Ю. В., Кузьминых О. Г., Тореев А. С. 265

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Cd_xZn_{1-x}S$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Самофалова Т. В., Лукин А. Н., Ребенок О. В., Федюкин А. В., Семенов В. Н. 268

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnS, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н. 269

ДИСЛОКАЦИИ И МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА GaSb<Mn>
Саныгин В. П., Изотов А. Д., Пашкова О. Н., Баранчиков А. Е., Филатов А. В. 271

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ СВИНЦА С ТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Семенов В. Н., Овечкина Н. М. 273

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗНОРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC С АМИНОКИСЛОТАМИ
Семенова А. С., Волошина Т. В. 274

ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР Al_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Середин П. В., Леньшин А. С., Арсентьев И. Н., Бондарев А. Д., Тарасов И. С. 276

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ФОЛЬГ СПЛАВА Pd-Cu
Синецкая Д. А., Синельников А. А. 277

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$/Si ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ
Смирнова М. Н. 279

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА И СОСТАВА ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_xO_y/GaP
Соловьева А. А., Сладкопевцев Б. В., Миттова И. Я., Алферова С. И., Вагайцев Е. И. 281

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ
Солодуха А. М., Григорян Г. С. 283

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $YFeO_3$-$CaZrO_3$ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
Солодухин Д. О., Миттова В. О., Миттова И. Я., Стрибижева С. В., Сушкова Ю. В. 284

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ
Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Савченко О. И. 286

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ $ZrSn_n^-$ (n = 15—17)
Сукманова М. А., *Борщ Н. А.*, *Курганский С. И.*.....288

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ—СМАЗКА С АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОДСЛОЯМИ ТРИАМОНА
Сырков А. Г., *Силиванов М. О.*, *Камалова Т. Г.*.....290

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНТИМОНИДА ИНДИЯ С ПАРАМИ ТЕЛЛУРА
Сыров Ю. В......292

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ RERAM СТРУКТУРЫ Pt/NiO/Pt
Сысун И. В., *Сысун В. И.*, *Борисков П. П.*.....293

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАХ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ NEXAFS СПЕКТРОСКОПИИ
Сюгаев А. В., *Маратканова А. Н.*.....295

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА $YFeO_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
Томина Е. В., *Гудкова Ю. Н.*, *Чуркин В. Д.*, *Бойков Н. И.*.....296

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_xO_y/GaAs
Третьяков Н. Н., *Миттова И. Я.*, *Сладкопевцев Б. В.*, *Самсонов А. А.*, *Багин А. М.*, *Пронина Е. С.*.....298

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Тутов Е. А., *Голощапов Д. Л.*, *Тутов А. Е.*, *Артамонова О. В.*.....300

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКА В ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ
Тюрин А. Г., *Бирюков А. И.*, *Тронов А. П.*.....302

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ «ДЕФЕКТОВ», ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА СТРУКТУРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА, НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО КАЛОРИМЕТРИИ И РЕЛАКСАЦИИ МОДУЛЯ СДВИГА
Цыплаков А. Н., *Митрофанов Ю. П.*, *Макаров А. С.*, *Афонин Г. В.*, *Хоник В. А.*.....304

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПЛЕНОК $Pb_{1-z}Ga_zTe$ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»
Часновская И. А., *Гваришвили Л. Д.*, *Беленко С. В.*, *Самойлов А. М.*, *Сыноров Ю. В.*.....305

XPS И XANES ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO_2, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ С АЗОТОМ
Чувенкова О. А., *Домашевская Э. П.*, *Рябцев С. В.*, *Юраков Ю. А.*, *Турищев С. Ю.*.....308

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОЛОВО—ИНДИЙ
Чувенкова О. А., *Лебедев А. В.*, *Домашевская Э. П.*, *Рябцев С. В.*, *Турищев С. Ю.*.....309

СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА
Шапошник А. В., *Звягин А. А.*, *Сизаск Е. А.*, *Рябцев С. В.*.....310

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПАРАМИ HCl
Шуляк Д. В., *Майоров Д. В.*, *Матвеев В. А.*.....312

МОРФОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫМ МЕТОДОМ
Юраков Ю. А., *Рябцев С. В.*, *Логинов Д. П.*, *Синельников А. А.*, *Чувенкова О. А.*, *Попов А. Е.*.....313

МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)$
Юраков Ю. А., *Логачев В. В.*, *Канныкин С. В.*, *Ситников А. В.*, *Калинин Ю. Е.*, *Домашевская Э. П.*.....315

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И МЕХАНИЗМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОХРОМНОГО ЭФФЕКТА
Яковлева Д. С., *Пергамент А. Л.*, *Березина О. Я.*, *Борисков П. П.*.....317

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
Яковлева Н. М., *Кокатев А. Н.*, *Чупахина Е. А.*, *Степанова К. В.*, *Савченко О. И.*, *Васильев С. Г.*, *Шульга А. М.*.....318

СЕКЦИЯ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(CuInSe_2)_{1-X}(PbSe)_X$
Аллазова Н. М., *Ильяслы Т. М.*, *Гусейнова А. Г.*, *Самедова У. Ф.*, *Гасанлы Ш. М.*.....321

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9SbTe_6
Алекперова Т. М., *Гусейнов Ф. Н.*, *Имамалиева С. З.*, *Бабанлы М. Б.*.....322

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $CoCr_2S_4$—$Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$
Аминов Т. Г., *Шабунина Г. Г.*, *Бушева Е. В.*, *Новоторцев В. М.*.....323

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СУБСТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСЛОЕВ КРЕМНИЙ-ОЛОВО НА КРЕМНИИ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Анисимов А. В., *Турищев С. Ю.*, *Терехов В. А.*, *Тонких А. А.*, *Захаров Н. Д.*, *Чувенкова О. А.*, *Паринова Е. В.*, *Коюда Д. А.* 325

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА С ЗАДАННЫМ ФАЗОВЫМ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ
Березин С. С., *Спесивцева А. П.*, *Завражнов А. Ю.* 326

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $BaSmCuS_3$
Бурханова Т. М., *Азарапин Н. О.*, *Соловьёва А. В.* 327

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $BaYb_2S_4$
Бурханова Т. М., *Соловьёва А. В.*, *Митриковская Л. В.* 330

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ Cu_2Se-Cu_3AsSe_4-Se
Гасанова З. Т., *Машадиева Л. Ф.*, *Мирзоева Р. Дж.*, *Бабанлы М. Б.* 331

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА СБОРКУ J-АГРЕГАТОВ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC
Овчинников О. В., *Гревцева И. Г.*, *Шатских Т. С.*, *Смирнов М. С.* 332

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ C_{44} ПРИ НАГРЕВЕ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА
Дан В. П., *Барбин Н. М.*, *Терентьев Д. И.*, *Алексеев С. Г.* 334

НЕКОТОРЫЕ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Tl-Fe-Se
Джафаров Я. И., *Султанова С. Г.*, *Машадиева Л. Ф.*, *Бабанлы М. Б.* 336

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Cu_2S-Ag_2S-GeS_2
Джафаров Я. И., *Султанова С. Г.*, *Машадиева Л. Ф.*, *Бабанлы М. Б.* 337

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
Домашевская Э. П., *Терехов В. А.*, *Турищев С. Ю.*, *Прижимов А. С.*, *Харин А. Н.*, *Паринова Е. В.*, *Румянцева Н. А.*, *Усольцева Д. С.*, *Фоменко Ю. Л.*, *Беленко С. В.* 338

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ ГАЛОГЕНИД КАЛИЯ — ОКСИФОС Б — ВОДА
Елохов А. М., *Леснов А. Е.*, *Кудряшова О. С.* 340

ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНИТОВ РЗЭ $LnMnO_3$ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ
Ефимов Н. Н., *Гавриков А. В.*, *Коротеев П. С.*, *Кирдянкин Д. И.*, *Кискин М. А.*, *Ковба М. Л.*, *Тюрин А. В.*, *Доброхотова Ж. В.*, *Новоторцев В. М.* 342

ДВЕ ГИПОТЕЗЫ О ПУТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ (КАК ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ТАК И МЕТАЛЛИДОВ) В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ
Завражнов А. Ю., *Косяков А. В.*, *Березин С. С.*, *Черненко К. К.* 343

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПАРА (in situ) В ИССЛЕДОВАНИЯХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ga-I
Завражнов А. Ю., *Косяков А. В.*, *Наумов А. В.*, *Березин С. С.*, *Черненко К. К.* 346

МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗ, ОСНОВАННЫЙ НА ТЕОРЕТИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
Зайцева Е. А., *Долгоносов А. М.* 349

ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОГИБРИДОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ГИДРОКСИАПАТИТ/ОКСИД ГРАФЕНА: ИССЛЕДОВАНИЯ IN VITRO И IN VIVO
Захаров Н. А., *Ежова Ж. А.*, *Коваль Е. М.*, *Сенцов М. Ю.*, *Ткачев А. Г.*, *Кузнецов Н. Т.* 351

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ
Захаров Н. А., *Клюев В. А.*, *Топоров Ю. П.*, *Захарова Т. В.*, *Кузнецов Н. Т.* 353

T-x-y ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6
Имамалиева С. З., *Гасанлы Т. М.*, *Садыгов Ф. М.*, *Бабанлы М. Б.* 355

РАЗВИТИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ К ПРОЦЕССУ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ
Кирсанов А. Ю., *Кутявина А. Д.*, *Марков В. Ф.*, *Маскаева Л. Н.* 356

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $SrLnCuS_3$ (Ln = La, Gd)
Русейкина А. В., *Галенко Е. О.*, *Комлев М. О.*, *Паламарчук В. В.* 357

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР SiO_x/ZrO_2 и a-Si/ZrO_2 СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
Коюда Д. А., *Турищев С. Ю.*, *Терехов В. А.*, *Паринова Е. В.*, *Нестеров Д. Н.*, *Грачев Д. А.*, *Карабанова И. А.*, *Ершов А. В.*, *Машин А. И.*, *Домашевская Э. П.* 359

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА КАЛИЯ В СИСТЕМЕ $2KCl + Ca(NO_3)_2 \leftrightarrows 2KNO_3 + CaCl_2 – H_2O$
Кудряшова О. С., *Елохов А. М.* 360

АКУСТИЧЕСКАЯ ВИСКОЗИМЕТРИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
Ларионов А. Н., Ларионова Н. Н., Воищев В. С., Ефремов А. И., Балабаев Н. В. 362

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЕМ РОДАМИНОМ-Б
Леньшин А. С., Середин П. В., Кашкаров В. М., Минаков Д. А., Комаров Н. А., Кавецкая И. Е. 363

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ХОЛОДНЫМ ИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА
Лукьянова О. А. 364

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ЛИКВИДУСА КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ С ОБЩИМ КАТИОНОМ
Мамедов А. Н., Расулова К. Д., Тагиев Э. Р., Бабанлы М. Б. 366

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА Ag_2Se-$PbSe$-Sb_2Se_3
Мансимова Ш. Г., Бабанлы Н. Б., Машадиева Л. Ф., Ильяслы Т. М., Юсибов Ю. А. 368

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$:Zn
Мануковская Д. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. 369

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ $CuInS_2$-FeS
Р. Дж. Мирзоева, *Шихалибейли Ш. Ш., Аллазов М. Р.* 371

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ MnS—ErF_3 ПРИ СУБСОЛИДУСНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
Монина Л. Н., Абрамова М. А., Митрясова А. С. 372

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ $BaNd_2MnS_5$
Монина Л. Н., Якубин А. А. 373

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ МЕДИ В ДИАПАЗОНЕ РАЗМЕРОВ 40—100 АТОМОВ С ПОМОЩЬЮ ПАРНОГО И МНОГОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
Мясниченко В. С., Ершов П. М., Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н. 374

О МЕТОДАХ РАСЧЁТА ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ
Николайчук П. А. 377

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА
Овчинников О. В., Шатских Т. С., Евтухова А. В., Горева А. В., Винокур Я. А., Смирнов М. С. 380

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КЛАСТЕРАХ ОКСИДА СЕРЕБРА
Окишева О. С. 381

МОДЕЛЬ АМОРФИЗАЦИИ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ
Петров А. А., Киреева Н. В., Первов В. С. 382

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВЭЖХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И АДСОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ
Петрович О. М., Замуруев О. В., Вовк А. И. 384

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pr_2S_3—Pr_2O_2S
Полковников А. А., Андреев П. О. 386

ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Sn—As—Ge
Проскурина Е. Ю., Сушкова Т. П., Семенова Г. В. 387

К ВОПРОСУ О НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ С ПОЗИЦИИ СОЕДИНЕНИЯ $CuSc_3S_5$
Разумкова И. А. 389

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Er_2S_3—EuS
Русейкина А. В., Подчувалова П. А., Москалу А. К. 390

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cu_2S-$EuErCuS_3$
Русейкина А. В., Москалу А. К., Подчувалова П. А. 392

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Sb_2Se_3)_{1-x}(Nd_3Se_4)_x$
Садыгов Ф. М., Гамбарова Г. Т., Ильяслы Т. М., Исмаилов З. И. 394

ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ni_3Sn_4-Bi
Садыхова С. Г., Аллазов М. Р., Абилов Ч. И., Мирзоева Р. Дж. 395

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ТЕРБИЯ В ПОТОКЕ H_2, H_2S
Сальникова Е. И., Виситаева М. И., Андреев О. В. 395

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ Gd_2O_2S: Eu^{3+}
Сальникова Е. И., Стёпин Б. И., Андреев О. В. 396

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СУЛЬФАТА ЭРБИЯ В ПОТОКЕ ВОДОРОДА
Сальникова Е. И., Зырянова К. С., Андреев О. В. 397

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
Санникова Н. Ю., Мокшина Н. Я., Суханов П. Т. 399

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДА НА ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК PbS
Сарыева Р. Х., Ибрагимова З. М. 402

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ SnAs—Sn_3P_4 СИСТЕМЫ Sn—As—P
Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю., Ляпунова А. М. 403

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ NaF-NaBr-Na_2SO_4
Сырова В. И., Фролов Е. И. 405

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЁНОК a-SiOx: H, СФОРМИРОВАННЫХ ГАЗОСТРУЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С АКТИВАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ
Терехов В. А., Паринова Е. В., Спирин Д. Е., Хмель С. Я., Сеньковский Б. В., Турищев С. Ю. 406

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК a-SiOx: H С НАНОКЛАСТЕРАМИ КРЕМНИЯ
Терехов В. А., Паринова Е. В., Домашевская Э. П., Середин П. В., Садчиков А. С., Теруков Е. И., Ундалов Ю. К., Сеньковский Б. В., Турищев С. Ю. 408

ГЕТЕРОСТУКТУРЫ $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs(100) С АНОМАЛЬНО-ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЗАРЯДА
Терновая В. Е., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Леньшин А. С. 410

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ БАКТЕРИОФЕРРИТИНА DPS
Турищев С. Ю., Антипов С. С., Новолокина Н. В., Преображенская Е. В., Чувенкова О. А., Овсянников Р., Сеньковский Б. В., Харин А. Н., Домашевская Э. П. 411

ФОТОЭМИССИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
Турищев С. Ю. 412

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НАНОГЕТЕРОСТРТУР Ni/SiO_2 ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ФОТОЭМИССИОННОЙ МИКРОСКОПИИ
Турищев С. Ю., Фарберович О. В., Паринова Е. В., Кронаст Ф., Овсянников Р., Стрельцов Е. А., Федотов А. К., Мазаник А. В., Мазалова В. Л., Солдатов А. В., Домашевская Э. П. 414

ХРОМОГЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ «УМНЫХ» СТЕКОЛ
Тутов Е. А., Мананников А. В. 415

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГИДРОКСИЛА УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ (5, 5) ЧИСЛЕННЫМИ МЕТОДАМИ
Тяпкина В. А., Тучин А. В., Битюцкая Л. А. 417

ОПТИМИЗАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗРЕШЕНИЯ СМЕСИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ МНОГОКОЛОНОЧНЫМ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕМ В РЕЖИМЕ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НФ ВЭЖХ
Филимонов В. Н., Денисова Л. В. 418

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «СОРБАТ-ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ВИТАМИН-ЭЛЮЕНТ» ПО ДАННЫМ ОФ ВЭЖХ
Филимонов В. Н., Сирицо С. И. 419

СВОЙСТВА ИНТЕРФЕЙСОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУПРАСТРУКТУРАХ И КОМПОЗИТАХ
Флягина И. С., Петров А. А., Первов В. С. 420

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО С КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ag_2S
Шатских Т. С., Овчинников О. В., Гревцева И. Г., Смирнов М. С. 422

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК ZnS
Шемякина А. И., Устюгова В. С. 424

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ, ИОНООБМЕННЫХ И МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В СИСТЕМАХ С ГЕТЕРОГЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ
Акберова Э. М., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Гречкина М. В. 426

ПОЛИМЕРНЫЕ И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
Аскурава А. С., *Синяева Л. А.*, *Карпов С. И.*, *Селеменев В. Ф.*, *Roessner F.* 428

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА МЫЛОНАФТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ
Ачох А. Р., *Мельников С. С.*, *Заболоцкий В. И.* 430

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА СУПЕРАБСОРБЕНТА
Бакалова М. В., *Кузнецов В. А.* 431

РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХИОННОЙ СИСТЕМЕ ТРИПТОФАН-ОН-Cl НА АНИОНООБМЕННИКЕ АВ-17-2П
Башлыкова О. Ю., *Хохлова О. Н.*, *Трунаева Е. С.*, *Хохлов В. Ю.* 432

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ, ОБРАБОТАННЫМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ
Анисимов М. В., *Бельчинская Л. И.*, *Воищева О. В.*, *Воищев В. С.*, *Ларионов А. Н.* 433

СОРБЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ «КАТИОНИТ КУ-2×8-СУЛЬФИД СВИНЦА»
Бобылев А. Е., *Марков В. Ф.*, *Маскаева Л. Н.* 435

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЬНООСНОВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН
Бут А. Ю., *Заболоцкий В. И.*, В.И. Васильева, *Акберова Э. М.* 436

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ХИРАЛЬНОСТИ (4,4)
Бутырская Е. В., *Запрягаев С. А.*, *Нечаева Л. С.*, *Измайлова Е. А.*, *Карпушин А. А.* 438

АДСОБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ
Бутырская Е. В., *Измайлова Е. А.*, *Волкова Е. А.*, *Нечаева Л. С.*, *Запрягаев С. А.*, *Белякова Н. В.* 439

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В ФОРМЕ ВАЛИНА
Бутырская Е. В., *Нечаева Л. С.*, *Шапошник В. А.*, *Селеменев В. Ф.* 440

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИЮ α-ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАНОМ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ
Васильева С. Ю., *Котова Д. Л.*, *Крысанова Т. А.*, *Артамонова М. Н.* 442

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ РЕДОКС—СОРБЦИИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
Вахнин Д. Д., *Коржов Е. Н.*, *Полянский Л. Н.*, *Кравченко Т. А.* 444

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АГЛОМЕРАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА ПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА
Веляев Ю. О., *Иванова А. А.* 446

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПАН-ВОЛОКНО КАК СОРБЕНТ ИОНОВ МЕДИ (II)
Верютина М. А., *Лозинская Е. Ф.*, *Митракова Т. Н.* 447

ОСОБЕННОСТИ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕРЗЛЫХ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР С ПРИМЕСЯМИ
Волков А. С., *Копосов Г. Д.*, *Тягунин А. В.* 449

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И САХАРОЗЫ
Гагарин А. Н., *Ферапонтов Н. Б.*, *Токмачёв М. Г.*, *Герасимчук В. В.*, *Пушкарёва И. В.*, *Серегин В. О.* 451

ВЛИЯНИЕ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ПРОТИВОИОНОВ И СТЕПЕНИ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ПРОЦЕСС РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ
Гиль В. В., *Письменская Н. Д.*, *Никоненко В. В.* 452

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНОВ И АМИНОКИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ПРОФИЛИРОВАННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДИАЛИЗЕ
Голева Е. А., *Васильева В. И.* 454

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЗМ) ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ МЕТОДОМ «УДЕРЖИВАНИЯ КИСЛОТЫ»
Груздева А. Н., *Крачак А. Н.*, *Перевозник О. А.*, *Громяк И. Н.*, *Хамизов Р. Х.* 456

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКРЕСТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ TiO_2, ZrO_2, CeO_2 И SiO_2, К КАТИОНАМ И АНИОНАМ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ
Денисова Т. С., *Паршина А. В.*, *Сафронова Е. Ю.*, *Бобрешова О. В.* 458

САМООРГАИЗАЦИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ ИЗ ASPERGILLUS AWAMORI ПРИ АГРЕГАЦИИ
Долгих И. И., *Битюцкая Л. А.*, Э. *Карлос А. Л.*, *Ковалева Т. А.* 459

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОИОНИТОВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ
Евстигнеева П. В., *Долгоносов А. М.* 460

СОРБЦИЯ ГЛАУКОНИТОМ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ НЕПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ
Есина М. Н., *Шель Н. В.*, *Урядников А. А.*, *Вигдорович В. И.*, *Цыганкова Л. Е.* 460

РЕАКЦИОННЫЙ СЛОЙ В СИСТЕМЕ «ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА—РАСТВОР»
Заболоцкий В. И., *Лебедев К. А.*, *Шельдешов Н. В.*, *Шпыркова А. А.* 461

ПРОГРАММА РАСЧЕТА КООРДИНАТ АТОМОВ УГЛЕРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ
Запрягаев С. А., *Карпушин А. А.* 463

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ
Запрягаев С. А., *Грищенко С. И.*, *Бутырская Е. В.* 465

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ МЫШЬЯКА
Земскова Л. А., *Войт А. В.*, *Баринов Н. Н.*, *Шлык Д. Х.* 465

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРОВ NaCl НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДОЙ ФИКСИРОВАННЫХ ГРУПП
Зырянова С. В., *Никоненко В. В.*, *Письменская Н. Д.* 466

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЧНЫХ СЕПАРАТОРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА В МАКЕТАХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Иванникова В. С., *Храмкова Т. С.*, *Бурашникова М. М.* 467

КИНЕТИКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦАХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ НОВОЙ АВТОРСКОЙ МОДЕЛИ
Калиничев А. И. 469

МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ
Калмыков В. В., *Хрипушин В. В.*, *Смирнов Е. В.* 471

ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ НА МЕМБРАНЫ В ПОРАХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУР ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
Камалова Н. С., *Евсикова Н. Ю.*, *Саврасова Н. А.* 472

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФОНОВОКИСЛОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-41 В ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ
Козадерова О. А., *Ким К. Б.*, *Нифталиев С. И.* 475

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Клюев В. А., *Киселев М. Р.*, *Лознецова Н. Н.*, *Малкин А. И.*, *Попов Д. А.*, *Савенко В. И.*, *Топоров Ю. П.* 477

НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-2П
Кожухова Е. Ю., *Хохлова О. Н.*, *Трунаева Е. С.*, *Хохлов В. Ю.* 479

СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОПТИЧЕСКИХ ШУМОВ В РАСТВОРЕ НА ГРАНИЦЕ С СИЛЬНООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
Колганов В. И., *Акберова Э. М.*, *Бабичев С. В.*, *Васильева В. И.* 480

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ
Комов Д. Н., *Казаринов И. А.* 481

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ ПО РАДИУСАМ ПОР В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ ТЕРМОПОРОМЕТРИИ И КОНТАКТНОЙ ЭТАЛОННОЙ ПОРОМЕТРИИ
Кононенко Н. А., *Шкирская С. А.*, Д. Гранд, К. Ларше 483

СОРБЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ НА МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ
Кривоносова И. А., *Дуванова О. В.*, *Зяблов А. Н.* 485

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АЛЬФА-ТОКОФЕРОЛУ
Крижановская О. О., *Брыкова А. И.*, *Карпов С. И.*, *Бородина Е. В.*, *Селеменев В. Ф.*, *Шаталов Г. В.* 486

УСТАНОВКА ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ
Крысанов В. А., *Полянский Л. Н.*, *Кравченко Т. А.*, *Хорольская С. В.* 487

ИММОБИЛИЗАЦИЯ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК ERWINIA RHAPONTICI ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДАМИ
Кузнецов В. А., *Корнеева О. С.*, *Божко О. Ю.* 490

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА В ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ: СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ОБМЕН
Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф. 491

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕОБМЕННОГО И ОБМЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ
Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф. 493

ЗАРЯДЫ КОИОНОВ КАК ФАКТОР ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ
Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф. 495

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА
Кукуев В. И.. Попова И. А., Подопригора А. В. 496

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ
Куликов Д. Г., Глушков Г. И., Жукалин Д. А., Бормонтов Е. Н., Тамахрая Дж. 498

ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫХ АППАРАТОВ ОТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ
Кулинцов П. И., Кулинцов П. П., Бобринская Г. А. 499

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ПРОТОНА В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ
Кулинцов П. П., Введенский А. В. 503

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ В СИЛИКАЛИТЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ
Куцова Д. С., Богатиков Е. В., Шебанов А. Н. 505

СЕТЧАТЫЙ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ КАК НОСИТЕЛЬ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ
Кущев П. О., Кузнецов В. А. 506

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ N-ВИНИЛФОРМАМИДА И N-ВИНИЛАЗОЛАМИ
Лавлинская М. С., Шаталов Г. В. 507

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА БАВ ПЛОДОВ РЯБИНЫ ЧЕРНОПЛОДНОЙ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
Логвинова Е. Е., Брежнева Т. А., Сливкин А. И. 508

АНИЗОТРОПНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА РАСТВОРОВ КИСЛОТ
Лоза Н. В., Лоза С. А., Кононенко Н. А., Магалянов А. В., Андреева М. А., Гайдук Н. В., Назарова Н. А., Мазанка Е. В. 513

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОФИЛИРОВАННЫХ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН
Лоза С. А., Заболоцкий В. И., Лоза Н. В., Мельников С. С., Магалянов А. В. 514

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)
Лукьянчикова О. Н., Лозинская Е. Ф., Митракова Т. Н. 516

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ ИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ
Майгурова Н. И., Елисеева Т. В., Грызлова Е. В., Сальникова М. В. 518

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
Лебедев К. А., Мельников С. С., Ачох А. Р., Заболоцкий В. И. 520

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
Мухамедиев М. Г., Бекчанов Д. Ж., Дадаходжаев А. Т., Умаров И. Ш. 522

ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД
Найдыш А. Ю., Кунахова Е. Н., Бондарева Л. П., Корниенко Т. С. 523

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ
Никитина Н. В., Казаринов И. А., Никитина Н. В. 524

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛЯНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
Никитина С. Ю., Миронович А. Н., Зяблов А. Н., Рудаков О. Б. 526

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СОРБЦИИ КАТИОНОВ АММОНИЯ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МК-40 И СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2*8 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Нифталиев С. И., Перегудов Ю. С., Козадерова О. А., Ким К. Б. 527

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПД-СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ
Паршина А. В., Бобрешова О. В. 529

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХАЛЬКОГЕНОСИПИРИМИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ
Питкина С. Н., Медведева Н. А., Комиссарова Е. А., Шкляева Е. В., Абашев Г. Г. 531

РАЗВИТИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАНЫ НАНОЧАСТИЦАМИ
Порожный М. В., Никоненко В. В. 533

ВЛИЯНИЕ НАНОФАЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
Рабенок Е. В., Богданова Л. М., Кузуб Л. И., Спирин М. Г., Лесничая В. А., Торбов В. И., Дрёмова Н. Н., Джардималиева Г. И., Новиков Г. Ф. 534

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ШИФФОВЫМ ОСНОВАНИЕМ
Рагимова А. Р., Алиева М. Н., Исмаилов З. И., Ильяслы Т. М. 536

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В ОБОЛОЧКЕ НА ОРГАНИЧЕСКОЙ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ
Рёсснер Ф., Усачев С. М., Рудаков О. Б. 537

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ НИЗКООСНОВНОГО АНИОНООБМЕННИКА ПОСЛЕ СОРБЦИИ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Родионова Д. О., Воронюк И. В., Елисеева Т. В. 538

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАМ
Родионова Р. В., Балашов В. А. 539

ЭКСТРАЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА НАЛИЧИЕ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛОВ
Рудаков О. Б., Грошев Е. Н., Чан Хай Данг, Хорохордин А. М., Любарь А. В. 544

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СВОЙСТВ ДОПАНТОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН К КАТИОНАМ ЛИЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Рыжкова Е. А., Паршина А. В., Бобрешова О. В. 545

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРО-ИОНООБМЕННИК В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНАЛЯ КИСЛОРОДОМ
Сакардина Е. А., Кравченко Т. А., Золотухина Е. В. 546

РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНОГО СЕПАРАТОРА СТЕКЛОВОЛОКОННАЯ МАТРИЦА/ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРОВАННОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА
Сапишева А. А., Иванникова В. С., Бурашникова М. М., Родина А. А. 548

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТРАВЛЕНИЯ МЕМБРАНЫ АМХ ПРИ ЕЕ КОНТАКТЕ С ВИНОМ
Сарапулова В. В., Небавская К. А., Систа Ф., Пурсели Ж., Письменская Н. Д., Никоненко В. В. 550

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ МФ-4СК И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
Сафронова Е. Ю., Прихно И. А., Ярославцев А. Б. 552

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ГРУПП С ИОНООБМЕННИКОМ АНКБ-50
Даринский Б. М., Селеменев В. Ф., Семенов А. М. 553

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ ПОЛИМЕРА ВБЛИЗИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СТЕНКИ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ «ТЕТА» РАСТВОРИТЕЛЯ
Сидоренко О. Е., Шестаков А. С., Шаталов Г. В. 554

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИШИТЫХ К ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В «ТЕТА» РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ПРИ УСЛОВИИ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИВИВКИ
Сидоренко О. Е., Шестаков А. С., Шаталов Г. В. 556

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИИ АНИОНОАКТИВНЫХ ПАВ
Славинская Г. В., Куренкова О. В. 558

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА ПОЛИМЕРНЫМ МИКРОГЕЛЕМ
Слепцова О. В., Кузнецов В. А., Кущев П. О. 560

ПД-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH РАСТВОРОВ
Титова Т. С., Паршина А. В., Сафронова Е. Ю., Бобрешова О. В. 561

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Токмачёв М. Г., Ферапонтов Н. Б., Гагарин А. Н., Пушкарёва И. В., Герасимчук В. В. 562

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ НА СОДЕРЖАНИЕ СУММЫ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ
Тринеева О. В., *Сливкин А. И.* 564

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АНТОЦИАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛОДАХ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ
Тринеева О. В., *Казьмина М. А.*, *Сливкин А. И.* 565

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ЭКСТРАКЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ
Тринеева О. В., *Казьмина М. А.*, *Дмитрива А. В.*, *Сливкин А. И.*.....567

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА
Тринеева О. В., *Шикунова Н. С.*, *Сливкин А. И.* 569

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕДИ (II) КОНЦЕНТРАТОМ ГЛАУКОНИТА ИЗ ПРОТОЧНОГО НИТРАТНОГО РАСТВОРА
Урядников А. А., *Шель Н. В.*, *Цыганкова Л. Е.*, *Есина М. Н.*, *Вигдорович В. И.*.....571

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КОРРЕКЦИИ pH УМЯГЧЕННОЙ ВОДЫ В ЭЛЕТРОДИАЛИЗАТОРЕ С БИПОЛЯРНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ
Утин С. В., *Заболоцкий В. И.*, *Лебедев К. А.* 572

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, ПОЛИАНИЛИНА И ДИСПЕРСИИ ПЛАТИНЫ
Фалина И. В., *Аталян Э. В.*, *Попова Д. С.*, *Кононенко Н. А.* 574

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ
Хальзова С. А., А С. Музашвили, *Дуванова О. В.*, *Зяблов А. Н.*.....575

АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КОМПОЗИТЕ
Хорохордин А. М., *Козлов В. А.*, *Глазков С. С.* 576

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО БИСФЕНОЛА А В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТАНДЕМА ТСХ И ЦИФРОВАЯ ЦВЕТОМЕТРИЯ
Хорохордина Е. А., *Чан Хай Данг*, *Хорохордин А. М.*, *Рудаков О. Б.*.....578

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН И РАСТВОРОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ
Шапошник В. А., *Бадесса Т. С.* 579

СРАВНЕНИЕ КОНТАКТНОГО И РАЗНОСТНО-КОНТАКТНОГО МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
Бадесса Т. С., *Козадерова О. А.*, *Шапошник В. А.*, *Рябцев С. В.*, *Бабичева Я. В.*.....581

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ЦИС-1,4 ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРЕ
Шехавцова Т. Н., *Папков В. Н.*, *Паневин А. С.*, *Шаталов Г. В.* 582

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОЛИАНИЛИНА
Шкирская С. А., *Кононенко Н. А.*, *Лоза Н. В.*, *Фалина И. В.*.....583

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-8чс В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ
Шолохова А. Ю., *Воронюк И. В.*, *Елисеева Т. В.*.....585

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭТАНАЛЯ И ПРОПАНАЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Воронюк И. В., *Яцев А. М.*, *Сундукова В. Н.*, *Елисеева Т. В.*, *Поликарпов А. П.*, *Шункевич А. А.*.....586

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2015 М. Б. Бабанлы[1], Е. В. Чулков[2], З. С. Алиев[1], И. Р. Амирасланов[3]

[1]*Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку*
[2]*Международный центр физики, Доностиа, Сан-Себастьян*
[3]*Институт физики НАН Азербайджана, Баку*
e-mail: Babanly_mb@rambler.ru

В последние годы во всем мире интенсивно изучается, сравнительно недавно открытое, новое квантовое состояние вещества — топологический изолятор (ТИ) [1]. Эти вещества, будучи изоляторами или полупроводниками в объёме, обладают бесщелевыми состояниями на поверхности, в результате чего возникает спин-поляризованный ток, протекающий практически без потерь энергии. Благодаря своим необычным функциональным свойствам, ТИ чрезвычайно привлекательны для разнообразных практических применений, в частности, для использования в спинтронике и квантовых вычислениях [1—3].

В настоящее время в качестве ТИ, в основном, исследуются слоистые соединения Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 со структурой тетрадимита [2—5], некоторые тройные соединения с аналогичной структурой, образующиеся в системах A^{IV}-B^V-Te (A^{IV}-Ge, Sn, Pb; B^V-Sb, Bi), а также соединения типов TlB^VX_2 (X-Se, Te) и BiTeГ (Г-галоген) [5—10]. В то же время потенциальных кандидатов на роль ТИ намного больше. Например, согласно имеющимся литературным данным, в бинарных системах Bi-Se(Te) и Sb-Te, кроме Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3, существует гомологический ряд тетрадимотоподобных соединений типа $nB^V_2{\cdot}B^V_2X_3$, которые могут обладать свойствами ТИ. По данным ряда работ в тройных системах A^{IV}-B^V-Te также существуют аналогичные гомологические ряды тройных тетрадимитоподобных соединений — потенциальных ТИ, большинство представителей которых еще не изучены. Это связано, прежде всего, с тем, что получение этих фаз в однородном состоянии, а тем более в виде совершенных монокристаллов сопряжено с большими трудностями. По нашему мнению, решение данной проблемы и расширение круга веществ, исследуемых в качестве ТИ, в значительной степени связано с получением и использованием надежных картин фазовых равновесий в соответствующих системах [11].

В данной работе рассмотрены физико-химические аспекты синтеза и выращивания монокристаллов ТИ материалов на основе халькогенидов металлов. Особое внимание уделено анализу работ по фазовым диаграммам соответствующих систем и кристаллической структуре основных типов ТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moore J. E.* // Nature. 2010. V. 464. P. 7286.
2. *Еремеев С. В., Коротеев Ю. М., Чулков Е. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 419.
3. *Sumalay R., Meyerheim H. L., Ernst A., et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 116802.
4. *Nechaev A., Aguilera I., De Renzi V., et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 245123(8).
5. *Eremeev S. V., Landolt G., Menchikova T. E., et al.* // Nature Commun. 2012. V. 3. P. 635.
6. *Okuda T., Maegawa T., Ye M., et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 205803—5.
7. *Politano A., Caputo M., Nappini S., et al.* // J. Phys.Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517.

8. *Еремеев С. В., Коротеев Ю. М., Чулков Е. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 664.
9. *Pielmeier F., Landolt G., Slomski B., et al.* // *New J. Phys.* 2015. V. 17. P. 023067.
10. *Landolt G., Eremeev S. V., Koroteev Y. M., et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 116403(9).
11. *Бабанлы М. Б., Алиев З. С., Амирасланов И. Р.* // Аз. Хим. Ж. 2015. № 3. С. 6—40.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

© 2015 С. М. Баринов, В. С. Комлев, А. Ю. Федотов

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва
e-mail: barinov@imet.ac.ru, тел.: 8 (499) 1358510, факс: 8 (499) 1358680

В последние десятилетия произошло фундаментальное изменение концепции восстановления функций поврежденных костных тканей: от замещения дефекта кости синтетическим материалом до регенерации ткани. Подход, названный инженерией костной ткани (ИКТ), основан на имплантировании в место дефекта тканеинженерной конструкции, состоящей из матрикса, поддерживающего жизнедеятельность остеообразующих клеток, и белков, способствующих дифференцировке стволовых клеток из биологического окружения организма в клетки, осуществляющие процесс ремоделирования костной ткани. Ключевым моментом ИКТ является матрикс, который, помимо биологической совместимости, удовлетворял бы ряду требований, таким как наличие взаимосвязанных пор определенного размера для обеспечения биологических потоков, остеокондуктивность — для жизнедеятельности клеток, заданная скорость резорбции (биодеградации), механическая прочность. Наиболее перспективными являются матриксы из композиционных материалов (КМ) в системе фосфат кальция — биополимер, микроструктура которых может быть организована непосредственно в процессе синтеза фосфата кальция в растворе биополимера, подобно процессу формирования костной ткани в организме. Микроструктура и свойства таких КМ зависят от взаимодействия минеральной и биополимерной фаз, которое определяет условия зарождения и последующего роста минеральной фазы на функциональных группах макромолекул биополимера [1, 2]. Значительный интерес представляют КМ с хитозаном — полисахаридом, характеризующимся биосовместимостью, высокой антимикробной и хемотоксической активностью, биодеградируемостью, иммуностимулирующим действием. В настоящем сообщении представлены некоторые результаты разработок в области основ технологии и исследования свойств КМ хитозан — фосфаты кальция в виде пористых структур, получаемых вспениванием и методами аддитивных технологий, и компактных материалов, получаемых реакционным твердением. Изучено влияние аминокислот на процессы взаимодействия органической и неорганической фаз, а также различных формирующих микроструктуру добавок на свойства материалов.

Работа поддержана проектом Программы фундаментальных исследований ПРАН ИП1 и грантом РФФИ 14-29-10135 офи_м «Минерал-полимерные системы для аддитивных технологий изготовления биомедицинских изделий».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peña J., Izquierdo-Barba I., Martínez A., Vallet-Regí M.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 513—519.
2. *Kumar R., Prakash K. H., Cheang P., Gower L., Khor K. A.* // J. Royal Soc. Interface. 2008. V. 5. P. 427—439.

ВЕЩЕСТВО И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

© 2015 В. П. Зломанов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва
e-mail: zlomanov@inorg.chem.ru, тел.: 8 (495) 9392086

Химия рассматривает превращение веществ. **Вещество —** это совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется: составом, типом химической связи, структурой и размером частиц. **Состав** — это виды частиц, из которых построено вещество. Частицы, образующие вещество, называют составляющими. Если концентрации n-составляющих связаны m-независимыми уравнениями, то $k = n - m$, где k — независимые составляющие, или просто **компоненты**. Понятие компонент должно удовлетворять следующим требованиям: а) независимости его концентрации от концентрации других частиц; б) полностью описывать концентрационную зависимость свойств вещества; в) соответствовать сохранению условия электронейтральности. Количественное соотношение между компонентами характеризуется стехиометрией (или отклонением от стехиометрии). Характеристика состава должна включать не только стехиометрию, но и содержание примесей и, наконец, обусловленные ими тип и концентрацию дефектов. **Химическая связь** — это те силы, которые определяют взаимодействие между частицами, составляющими вещество. **Структура —** некоторое упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. **Размер частиц.** В нанометровом диапазоне (1—100 нм) формируются новые физические и химические свойства вещества, что связано с зависимостью энергии поверхности от размера частиц. **Превращение вещества** — это процесс изменения одного или нескольких его признаков. **Направленный синтез** — способ управления превращением вещества. Управление превращением вещества (синтезом) определяется термодинамикой и кинетикой соответствующих процессов. Как пример использования термодинамических и кинетических представлений, в докладе рассмотрен новый метод «самосборки» бездефектных пленок карбида кремния на кремневой подложке [1]. Метод основан на открытии нового механизма релаксации упругих напряжений за счет предварительного внедрения в решетку подложки ансамбля нанообъектов — дилатационных диполей — устойчивых комплексов, состоящих из притягивающихся атома углерода в межузельной позиции кремния и кремниевой вакансии. Развитая технология открывает новые перспективы для развития микро-, нано- и оптоэлектроники. В частности, этот процесс перспективен для производства дешевых структур для светоизлучающих диодов, лазеров и транзисторов нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kukushkin S. A., Osipov A. V.* Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. 313001. 41 p.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОЙ КАРТИНЫ МИРА

© 2015 В. П. Зломанов[1], А. М. Самойлов[2]

[1]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва*
e-mail: zlomanov@inorg.msu.ru, тел.: 8 (916) 5324512
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж*
e-mail: samoylov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356, факс: 8 (473) 2208445

Одной из важнейших задач отечественного университетского образования является подготовка дипломированных специалистов, способных успешно и плодотворно заниматься своей профессиональной деятельностью в условиях стремительного развития науки и информационных технологий XXI века. Профессиональная компетентность будущих ученых и преподавателей зависит не только от того, насколько всеобъемлюще они овладеют тонкостями выбранной специальности. Существенным образом эффективность специалистов с университетским дипломом и научных сотрудников зависит от того, насколько полно и адекватно они представляют себе современную естественнонаучную картину мира, которая формируется на основе результатов самых новейших исследований в области физики, химии, биологии, медицины, наук о Земле, философии, а также многих междисциплинарных областей знаний [1].

Необходимо подчеркнуть, что знания в области химии и наук о материалах играют очень важную роль в формировании современной естественнонаучной картины мира. При этом вся сложная система химических знаний опирается на ***фундаментальные понятия*** и ***определения***. Такие понятия, как «***атом***», «***химический элемент***», «***качественный состав химического соединения***», введенные в процесс познания мира античными натурфилософами [2], были наполнены подлинно научным содержанием именно в процессе развития химии. Впервые достаточно целостную систему ***фундаментальных понятий*** и ***определений*** в химической науке ведущие ученые мира приняли на Первом Международном конгрессе химиков в Карлсруэ в 1860 г. Эта система опиралась на классическую атомно-молекулярную концепцию, в основе которой находилась идея о *неделимости* атома. Существенное изменение содержания базовых химических понятий произошло в конце первой половины XX столетия после создания учения о сложном строении атома и развития методов квантовой химии. В последнюю четверть XX века в методологии химии произошли существенные изменения: вследствие развития физических методов исследований многие объекты, которые в рамках классической науки считали *ненаблюдаемыми* (рис. 1), удалось визуализировать. С изобретением туннельной микроскопии (ТМ) многие объекты, которые в классической химической науке использовали только в абстрактном или сугубо теоретическом представлении, стали предметами визуального наблюдения. При этом прогресс метода ТМ осуществляется быстрыми темпами, что позволило изучать не только макромолекулы и атомы тяжелых элементов (рис. 2*а*), но и атомы легких элементов малых периодов (рис. 2*б*).

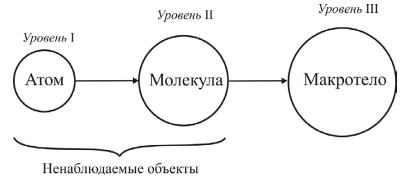


Рис. 1. Уровни организации материи с точки зрения классической химической науки

До настоящего времени фундаментальные понятия и определения химии являются ***общенаучными*** и составляют теоретический фундамент всех *естественных наук*. С дру-

гой стороны, при формировании содержания этих понятий и определений необходимо учитывать новейшие достижения в других естественных науках. Учитывая значимость раскрытия верного содержания фундаментальных понятий химии для формирования современной научной картины мира, авторы данного доклада представили их ***взаимосвязанную систему*** с учетом современного уровня развития естествознания, основываясь при этом на комплексном анализе содержания лучших современных отечественных и зарубежных учебников по химии, изданных за последнее десятилетие [3—8].

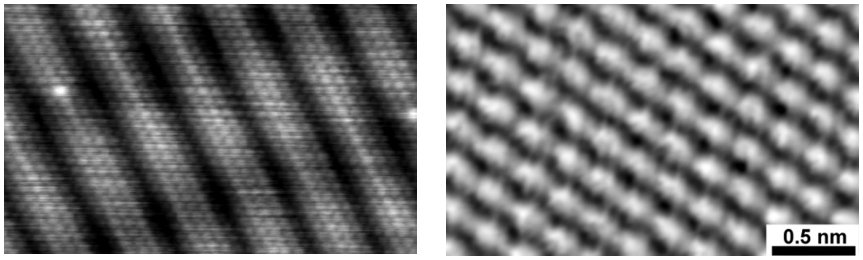


Рис. 2. Изображения атомов, полученные с помощью туннельной микроскопии:
а) поверхность (100) монокристаллической пленки золота; *б*) поверхность монокристаллической пленки графита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мареев С. Н.*, *Мареева Е. В.*, *Майданский А. Д.* Философия науки. М.: Инфра-М, 2015. 333 с.

2. *Миттова И. Я.*, *Самойлов А. М.* История химии с древнейших времен до конца XX века. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». Т. 1. 416 с.

3. *Хаускрофт К.*, *Констебл Э.* Современный курс общей химии: В 2-х т. М.: Мир, 2014. Т. 1. 539 с.; Т. 2. 528 с.

4. *Росин И. В.*, *Томина Л. Д.* Общая и неорганическая химия. Современный курс: В 2-х т. М.: Юрайт, 2012. Т. 1. 932 с.; Т. 2. 884 с.

5. *Гончаров Е. Г.*, *Афиногенов Ю. П.*, *Кондрашин В. Ю.*, *Ховив А. М.* Теоретические основы неорганической химии. Издательский дом ВГУ. Воронеж, 2014. 589 с.

6. *Burns R. A.* Fundamentals of Chemistry. 4-th Ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2002. 746 p.

7. *Brown T. L.*, *LeMay E. H. Jr.*, *Bursten B. E.* Chemistry: The Central Science. New Jersey: Prentice Hall, 2002. 1046 p.

8. *Petrucci R. H.*, *Herring F. G.*, *Madura J. D.*, *Bissonnette C.* General Chemistry: Principles and Modern Applications. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2011. 1424 p.

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР

© 2015 В. М. Иевлев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
Воронежский государственный университет, Воронеж
e-mail: rnileme@mail.ru, тел./факс: 8 (473) 2208735

Иллюстрируются возможности ПЭМ и ДБЭ в условиях амплитудного и фазового контраста в анализе дискретных и компактных наноструктур: определение структуры, ориентации, размера наночастиц, формы наночастиц и нанозерен; разделение фаз в компактных наноструктурах и количественная оценка их доли в общем объеме материала; выявление начальных стадий кристаллизации аморфных материалов; выявление размерного эффекта (фазового, ориентационного, субструктурного); разделение текстур и определение их доли в общем объеме материала; выявление локальных минимумов энергии межфазных границ в гетеросистемах; нанокристаллические частицы на поверхности монокристалла; выявление периодической субструктуры границ зерен и фаз; определение структурной ширины границ зерен.

Перечисленные возможности демонстрируются на различных материалах: нанопорошки, тонкие пленки и пленочные гетеросистемы, аморфно-кристаллические структуры, нанокерамики и др.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ МАКРОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ: ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНАЯ БИОКЕРАМИКА

© 2015 В. М. Иевлев[1, 2], В. И. Путляев[1, 3], П. В. Евдокимов[1], Т. В. Сафронова[1, 3], Е. С. Климашина[1, 3]

[1]Кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
[2]Кафедра материаловедения и индустрии наносистем, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж
[3]Кафедра неорганической химии, химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
e-mail: valery.putlayev@gmail.com, тел.: +7 (295) 9392469, факс: +7 (498) 9390998

В докладе представлены специфические аспекты синтеза керамических биоматериалов для остеопластики (замены и лечения костной ткани) в рамках общего подхода к получению макропористой керамики с определенной морфологической архитектурой. Обсуждены два основных свойства таких материалов — резорбируемость, которая определяет требования к химическому составу материала, и остеокондуктивность, которая коррелирует с физической проницаемостью пористого тела и формулирует бимодальный характер пористости. Керамический каркас, обрамляющий поры второй моды должен обладать определенной архитектурой, позволяющей при заданной доле пор максимизировать проницаемость и механические характеристики, такие как прочность, жесткость (упругие модули), формировать поверхность, к которой могли бы прикрепляться, делиться и дифференцироваться клетки остеогенного типа. Распределение материала каркаса в пространстве (архитектура каркаса) в соответствии с наложенными извне ограничениями и требованиями достижения максимума прочностных свойств, требованиями достижения максимальной проницаемости является предметом задачи топологической оптимизации. Одним из вариантов оптимальной архитектуры является структура Кельвина, представляющая собой ОЦК решетку из усеченных октаэдров. Воспроизведение этой и подобных ей архитектур в керамическом изделии вряд ли возможно без применения аддитивных технологий, или, более узко — 3D-печати. Следует отметить, что использование приемов трехмерный печати, несмотря на всеобщий энтузиазм, не вполне согласуется с массовым производством фасонных изделий, но именно область остеокондуктивной биокерамики со специфическими требованиями к архитектуре — одна из немногих, где применение описываемых технологий действительно оправдано. В рамках доклада предпринята попытка рассмотреть аддитивные технологии сквозь призму приемов классического формования керамики и дан обзор таких методов быстрого прототипирования, как термоэкструзионная печать, экструзия паст (робокастинг), стереолитография и по-

рошковая 3D-печать, как наиболее часто используемых для получения медицинской керамики приемов.

Наибольшее внимание уделено стереолитографии, которая была предложена одной из первых в качестве технологии послойного воссоздания трехмерных объектов. Рассмотрены факторы, определяющие разрешение метода: загрузка суспензии порошком (не менее 50 % по объему); вязкость (не более 1—5 Па·с) и; агрегативная устойчивости суспензии; глубина полимеризации (25—200 мкм, по порядку величины не меньше периода послойного разбиения модели); рассеяние света в суспензии при полимеризации. На глубину полимеризации, при использовании керамических суспензий, влияет несколько факторов: природа порошка (показатель преломления — *n*, размер частиц — *d* и т. д.); концентрация фотоинициатора; доза излучения. Основная причина ухудшения разрешения при использовании керамических суспензий в стереолитографии — рассеяние света на частицах? диспергированных в растворе мономера. Для улучшения латерального разрешения модели, изготавливаемой методом стереолитографии, можно использовать краситель для поглощения рассеянного излучения. Для удаления органической составляющей, композитные (полимер/порошок) трехмерные формы необходимо подвергнуть термической обработке в соответствии со специальной программой, обеспечивающей сохранность сформованной архитектуры и последующее спекание. Представлены данные, касающиеся стереолитографического изготовления макропористой кальцийфосфатной биокерамики с архитектурой Кельвина и разрешением до 30 мкм. Показано, что микроструктура керамических каркасов образцов, полученных с помощью технологии стереолитографии, практически не отличается от микроструктуры керамик, сформованных методом прессования. Полученные керамические материалы на основе $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ) и $Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ (M=Na, K) имеют бимодальное распределение пор по размерам (доля пор 1—10 мкм составляет 10 %, доля пор > 20 мкм составляет более 70 %).

Отмечается, что аддитивные технологии формирования биоматериалов нового поколения переживают бурное развитие, и в будущем значение этих методов будет только возрастать, поскольку в вопросе создания упорядоченной архитектуры пространства макропор им трудно найти альтернативу. Указаны следующие основные тенденции развития аддитивных технологий биокерамики: реализация концепции конструкций тканевой инженерии (КТИ) на основе разработки новых реакционно-связанных материалов холодного отверждения и адаптации их к методам порошковой 3D-печати, робокастинга и сходных методик; улучшение латерального разрешения (что включает как улучшение существующих вариантов данного метода, так и совершенствование состава и морфологии керамических суспензий); а также обеспечение непрерывности движения формируемой модели по вертикальной оси за счет более детального исследования процессов полимеризации вблизи границ модель/суспензия/окно засветки; разработка светоотверждаемых биосовместимых композитов полимер/неорганический наполнитель; широкое использование термоэкструзионной печати при изготовлении форм для шликерного литья.

В докладе представлены данные, полученные авторским коллективом в рамках теоретических и экспериментальных работ по трехмерной печати остеокондуктивной биокерамики (проект РНФ № 14-19-00752), а также новых резорбируемых кальций-фосфатных материалов (проект РФФИ № 15-03-09-387).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК—ФЕРРОМАГНЕТИК

© 2015 С. Ф. Маренкин[1, 2], В. М. Новоторцев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: marenkin@rambler.ru, тел.: 8 (495) 9541279, факс: 8 (495) 9520787

Интерес к композитам, состоящим из ферромагнитных кластеров в немагнитной матрице, обусловлен возможностью получения материалов со значительной величиной магнетосопротивления. В настоящее время такие материалы создаются на основе сверхрешеток, образованных сочетанием магнитных и немагнитных слоев. На этих сверхрешетках были открыты эффекты гигантского магнетосопротивления (ГМС) и туннельного магнетосопротивления (ТМС), что послужило основой создания таких устройств спинтроники, как спиновые вентили и спиновые клапаны, выполняющие роль магнитной памяти в современных компьютерах. Эффектами ГМС и ТМС могут обладать также и однослойные композиты, образованные из ферромагнитных кластеров, располагающиеся в немагнитной матрице. Такие композиты обычно называют магнитогранулированными структурами. В настоящее время широко исследуются такие структуры систем диэлектрик — ферромагнетик и металл — ферромагнетик. В качестве матриц в системах диэлектрик — ферромагнетик используют оксиды алюминия, титана или кремния, а в качестве ферромагнитных кластеров сплавы кобальта с железом [1]. На гранулированных структурах в системах металл-ферромагнетик, впервые был получен эффект ГМС в работе [2]. В качестве немагнитной матрицы обычно используется медь, а для формирования ферромагнитных кластеров — кобальт или железо. Эффект ГМС в таких структурах возникает следующим образом: в отсутствии магнитного поля собственные магнитные моменты ферромагнитных кластеров ориентированы произвольно, а при приложении магнитного поля магнитные моменты ферромагнитных кластеров выстраиваются вдоль магнитного поля. Это приводит к уменьшению рассеяния спин-поляризованных электронов и обеспечивает увеличение проводимости. Величина магнетосопротивления зависит от концентрации магнитных кластеров и угла направленности их магнитных моментов. Для выбора компонентов магнитогранулированных структур важно, чтобы композит состоял из немагнитной матрицы и нанокластеров ферромагнетика, с температурой Кюри выше комнатной. Граница раздела ферромагнетика в немагнитной матрице должна быть резкой и стабильной, не зависящей от температуры. В гранулированной структуре расстояние между ферромагнитными нанокластерами должно соответствовать Гейзенберговому обменному взаимодействию, т. е. расстояние между ферромагнитными кластерами не должно превышать длины свободного пробега электронов, т. е. расстояния при котором не происходит изменения ориентации спина. Важно также, чтобы магнитогранулированная структура обладала малой величиной коэрцитивной силы, для обеспечения быстродействия и малых тепловых потерь при переключении направленности магнитного поля.

В качестве матриц таких структур на наш представляют интерес полупроводники. Это обусловлено тем, что они обладают более высокой подвижностью носителей заряда и большей длиной свободного пробега электронов по сравнению с металлами и диэлектриками.

Комплексом методов физико-химического анализа показано [3], что такие системы полупроводник-ферромагнетик, как $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$—$Mn(C^{V})$, $A^{III}C^{V}$—$Mn(C^{V})$, $A^{II}_3C^{V}_2$—$Mn(C^{V})$, где A^{II}—Zn, Cd; B^{IV}–Si, Ge; C^{V}—As, Sb относятся к системам эвтекти-

ческого типа и перспективны для получения гранулированных структур с высокими значениями магнетосопротивления. На основе сплавов этих систем, используя высокие скорости кристаллизации расплавов ~ 150°/сек., были синтезированы магнитогранулированные структуры. Размер нановключений ферромагнетика в них зависел от скорости кристаллизацию. Исследования электрических и магнитных свойств были выполнены в широком диапазоне температур и магнитных полей. Эти исследования показали, что электрические и магнитные свойства в этих структурах определяли нанокластеры ферромагнетика $Mn(C^V)$. Температура Кюри в структурах на 10—15° отличалась от исходных ферромагнетиков $Mn(C^V)$, что, по-видимому, связано наноразмерным фактором.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 14-03-90004 Бел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. и др.* Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2012. 352 с.

2. *Berkowitz A. E., Mitchell J. R., Carey M. J., et al.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. No. 25. P. 3745.

3 *Маренкин С. Ф., Изотов А. Д., Федорченко И. В., Новоторцев В. М.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 295.

СОПРЯЖЕНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ И ВОДЫ В СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2015 В. В. Никоненко, А. М. Узденова, А. В. Коваленко

Кубанский государственный университет
e-mail: v_nikonenko@mail.ru, тел.: 8 (861) 2199573

Исследования последних лет показали экономический интерес использования интенсивных токовых режимах при электродиализе. Такой режим является основным в микрофлюидных устройствах (микронасосы, микроконцентраторы и др.). В докладе даются оригинальные результаты и обзор работ в данной области. Рассмотрены различные

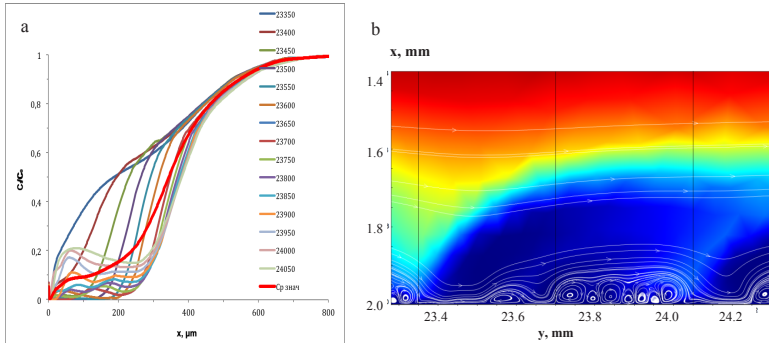


Рис. 1. Концентрационные профили (*a*), рассчитанные в сечениях, перпендикулярных вынужденному течению раствора с шагом 0.05 мм, начиная с y = 23.35 мм (расстояние от входа в канал), красная линия — усредненный по продольной координате концентрационный профиль; (*b*) показывает линии тока жидкости (белые линии) и распределение концентраций (уровни цвета). Вертикальные черные линии показывают координаты начала и конца области осреднения концентрации

механизмы электроконвекции, 2D моделирование с использованием уравнений Нернста—Планка—Пуассона—Навье—Стокса. Анализируется роль свойств поверхности мембран и эффект пульсирующего электрического поля.

Одной из проблем, поднимаемых в докладе, является интерпретация механизма прироста массопереноса электроконвекцией. На рис. 1b показаны кластеры, образованные парными противоположно вращающимися вихрями. Направление вращения более крупных вихрей определяется направлением вынужденного течения раствора (слева направо в данном случае). Вихревой кластер огибает линия тока, которая приближается и удаляется от поверхности. При приближении линии тока к поверхности, свежий раствор увлекается конвекцией из объема, что приводит к образованию зоны, относительно обогащенной электролитом. На тех участках, где огибающая линия тока уходит от поверхности, конвекция уносит с собой обедненный раствор. Таким образом, обедненные участки чередуются с более обогащенными (рис. 1a). Однако, как показывает усреднение концентрационных профилей, доминирующими являются обедненные участки. Вихри внутри кластера эффективно перемешивают раствор, создавая зону доминирующей (электро)конвекции с выположенным концентрационным профилем.

Авторы благодарят РНФ (проект № 14-19-00401) за финансовую поддержку.

НОВЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2015 Ю. К. Сунцов

Воронежский институт ГПС МЧС России, Воронеж
e-mail: jsyntsov@mail.ru, тел.: +7 (950) 7618967

Данные о термодинамических свойствах растворов необходимы для расчетов технологических показателей и движущих сил, определяющих направление и скорость протекания технологических процессов. Существующие методы расчета свойств растворов многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. В связи с этим, понятна важность прогнозирования термодинамических свойств растворов, исходя из минимального количества экспериментальных данных. Решение этой задачи неразрывно связано с установлением зависимостей между термодинамическими свойствами растворов и свойствами образующих их компонентов. Для установления связи молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. В работе использованы данные растворов для 55 бинарных систем. Значения термодинамических функций растворов (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии растворов), рассчитанные по методу Льюиса — Рендала, не удалось связать уравнением с молярной массой и концентрацией компонентов растворов систем. Для установления этой связи термодинамические функции растворов рассчитали с использованием стандарта идеального газа взятого при температуре, объеме и составе реальной жидкости [2—4]. Для энергии Гельмгольца (A^r), энтропии (S^r), внутренней энергии (U^r) растворов систем соответственно получили:

$$\frac{A^r}{RT} = x_1 \ln\frac{x_1 RT}{\bar{f}_1 V} + x_2 \ln\frac{x_2 RT}{\bar{f}_2 V} - 1 + \frac{pV}{RT}, \quad (1)$$

$$S^r = \frac{H}{T} - R\left(x_1 \ln\frac{x_1 RT}{\bar{f}_1 V} + x_2 \ln\frac{x_2 RT}{\bar{f}_2 V}\right), \quad (2)$$

$$U^r = H - RT + pV, \quad (3)$$

где x_i — мольная доля *i*-компонента в растворе; $\overline{f}_1, \overline{f}_2$ - фугитивности 1 и 2 компонентов раствора, H — мольная энтальпия испарения раствора; *P*, *V* — давление насыщенного пара и мольный объем раствора состава x_i мол. долей;. R — газовая постоянная; *T* — температура, K. По уравнениям (1, 2, 3) на основе опытных и литературных данных рассчитаны значения A^r, U^r и S^r жидких веществ 12 гомологических рядов (x_i=1) и растворов 55 бинарных систем [4]. Анализом полученных данных установлено, что энергия Гельмгольца для растворов постоянных мольных концентраций, образованных общим растворителем и веществами гомологического ряда, линейно зависит от молярной массы компонента раствора в гомологическом ряду. Получены уравнения вида (4), описывающие энергию Гельмгольца (A^r, Дж/моль) растворов изученных систем:

$$A^r = (k_1*x + b_1)*M + k_2*x + b_2 \qquad (4)$$

где *x* — мол. доля первого компонента в растворе; *M* — молярная масса второго компонента раствора; k_1, k_2, b_1, b_2 — коэффициенты. Уравнение (4) описывает энергию Гельмгольца (A^r) растворов изученных систем с точностью ± 25 Дж/моль. Установленная закономерность (уравнение 4) носит общий характер и позволяет с высокой точностью прогнозировать значения энергии Гельмгольца для растворов бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ, используя свойства чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации. Точность прогнозирования зависит только от точности экспериментальных данных. Предложенный метод прогнозирования ускоряет процесс исследований термодинамических свойств растворов бинарных систем примерно в 340 раз. Далее, используя известные термодинамические соотношения, можно вычислить значения химических потенциалов, энергии Гиббса и других термодинамических функций растворов [5, 6]. Установленная закономерность согласуется с гипотезой об аддитивном вкладе групп ($-CH_2-$) молекулы вещества гомологического ряда в его термодинамические свойства, лежащей в основе статистической теории «групповых моделей» растворов. Предложенный метод прогнозирования термодинамических свойств бинарных растворов в сочетании с уравнениями локального состава Вильсона, UNIQUAC, а также и «групповыми моделями» растворов позволяет рассчитывать термодинамические свойства и фазовые равновесия жидкость-пар (а, следовательно, и процессы ректификации) многокомпонентных жидких систем, встречающиеся в химической промышленности [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.

2. *Рудаков Е. С.* Молекулярная, квантовая и эволюционная. Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орган. химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, М-во образования Украины. Донецк, 1998. 139 с.

3. *Suntsov J. K.* Legitimacies change of properties of binary systems on an example of so-lutions formed by n-alcohols and complex ethers of organic acids // The report on 18 International conferences «Thermodynamics — 2003» Cambridge (England), 2003. C. 99.

4. *Suntsov J. K.* New Method of Predicting the Thermodynamic Properties of Solutions. // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. P. 306—314.

5. *Суниов Ю. К., Горюнов В. А.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов систем н-пропанол — н-алкил-2-метилпропаноаты // Вестник Воронежского гос. университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 52—63.

6. *Суниов Ю. К., Власов М. В., Чуйков А. М.* Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов н-пропанол — алифатические кетоны // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 900—904.

7. *Морачевский А. Г. и др.* Термодинамика равновесия жидкость — пар. Л.: Химия, 1989. 342с.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРКОЛЯЦИИ ПЕРЕНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ЧЕРЕЗ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ СРЕДЫ. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ

© 2015 Р. Х. Хамизов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва
Общество с ограниченной ответственностью (ООО) «НьюКем Текнолоджи», Москва
e-mail: khamiz@mail.ru, тел.: +7 (499) 1377625, +7 (499)1512932, факс: +7 (499) 9382054

Процессы перколяции (просачивания через пористые среды) многокомпонентных растворов и коллоидов с избыточным содержанием малорастворимых веществ являются весьма сложными и давно изучаются геохимиками и специалистами из других областей. Такие процессы играли большую роль в рудообразовании в природе, они важны для объяснения закономерностей миграции тяжелых металлов через почвенные среды, их необходимо учитывать при подземном выщелачивании руд. Теория перколяции тесно связана с теорией многокомпонентной хроматографии. Этим объясняется то, что последний период своей активной творческой жизни выдающийся ученый в области ионного обмена Ф. Гельферих посвятил транспортным процессам в пористых средах и создал ставшую известной теорию «распространения волн осаждения—растворения» [1].

«Копирование» перколяционных процессов в технологических целях в сорбционных колоннах всегда представлялось весьма заманчивым, так это позволяло расширить области применения методов сорбции (и ионного обмена), вовлечь в технологический переделы нехарактерные для них сложные концентрированные растворы, коллоиды и суспензии или осуществлять массообменные процессы, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений. Однако, проблема состояла в том, что использование сорбционных процессов в технологии требует повторяемости рабочих циклов, для чего необходима полная обратимость процессов фазового перехода. Наилучшим выходом было бы избежать или существенно замедлить процессы осадкообразования в колоннах. Первый шаг к этому был сделан с обнаружением явления изотермического пересыщения в ионообменных процессах (IXISS-effect) и исследованием термодинамического и кинетического механизмов стабилизации перенасыщенных растворов в наноразмерных порах внутри гелевых гранул и в «больших объемах» порозного пространства в плотных слоях ионитов [2]. Важный вклад в эти исследования внесли представители Воронежской школы (В. Ф. Селеменев и др.). Нами были предложены и в укрупненных масштабах апробированы реальные технологические процессы с использованием явления пересыщения (Patents: in Japan: 3045378, 2000; Israel: 119 083, 2000; in Germany: 012805 B4, 2011). Были начаты исследования и другими научными группами, в частности, в Китае и Испании.

В последнее время возобновился интерес и к другому способу переработки концентрированных растворов, а именно, к методу удерживания кислоты (Acid Retardation) [3]. Простые циклические AR-процессы основаны на том, что в каждом рабочем цикле на первой стадии смешанный раствор кислоты и соли пропускают через слой нанопористого материала, например, сверхсшитого полимера или гелевого анионита в равновесной с раствором ионной форме (во избежание ионообменных процессов). При этом происходит разделение: кислота, представленная в концентрированном растворе частицами меньшего размера по сравнению с солью, например, слабогидратированными ионными парами или молекулами, проникает в нанопоры и удерживается, в то время как раствор соли без задержки проходит через слой материала. После «проскока» кислоты через колонну пропускают воду, и раствор кислоты вытесняется, молекулы воды за счет

конкурентной сольватации занимают нанопоры в сорбционных гранулах. До сих пор одним из основных ограничений этого процесса являлось то, что он применим только в том случае, когда отделенные от кислоты соли хорошо растворимы. Это имеет место в хлоридных и нитратных средах. При разделении в реальных концентрированных сульфатных или фосфатных средах, содержащих, как правило, железо, щелочноземельные металлы и другие компоненты, стандартные AR-технологии оказываются бесполезными. Например, промышленная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), содержащая до 10—15 % примесей, сама является перенасыщенным раствором. При отделении кислоты, степень перенасыщения отделенного раствора соли резко возрастает, в ходе переноса происходит волновой процесс осаждения/растворения, разделить соль и кислоту не удается. Нами предложен модифицированный AR-процесс. Он основан на эффекте, который был найден для пересыщенных растворов и коллоидных систем, образованных солями, имеющими средние и кислые формы: время стабилизации перенасыщения в слое ионита может быть существенно (на порядки) увеличено при добавлении небольших количеств свободной кислоты. Например, в случае ЭФК, слабый (порядка 1 %) раствор чистой фосфорной кислоты можно использовать вместо воды для стадии вытеснения очищенной 73 % кислоты. Наиболее очищенные последние фракции вытесняемой кислоты в каждом цикле используются для проведения последующего рабочего цикла. Новые возможности модернизированной AR — технологии апробированы в лабораторных и натурных условиях на примерах получения сульфата магния при кислотном разложении природных серпентинитов, а также переработки промышленной ЭФК с целью ее очистки для последующего получения быстрорастворимых удобрений для капельного орошения. В случае переработки ЭФК, разработанный процесс позволяет получать попутную продукцию — смешанный концентрат РЗМ (Патенты РФ №№: 254431,2015; 254537, 2015)

Результаты пилотного тестирования предложенной технологии в заводских условиях использованы в рабочем проекте строящегося объекта по производству высококачественных удобрений в рамках программ по замещению импорта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helfferich Friedrich G.* The theory of precipitation/dissolution waves, AIChE Journal, 1989. V. 35. No. 1. P. 75—87.

2. *Muraviev D. N., Khamizov R. Kh.* Ion Exchange Isothermal Supersaturation: Concept, Problems and Application in Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of advances. 2004. V. 16. Chapter 3. P. 119—210.

3. *Khamizov R. Kh.* Специальный выпуск журнала Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 5.

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2015 А. Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 6338562, факс: 8 (495) 9541279

С момента создания первых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) прошло не так много времени. Но масштабы их использования росли очень быстро, и их мировое производство исчисляется миллиардами единиц в год. Использование портативных и удобных аккумуляторов обеспечило на сегодняшний день широкое развитие средств современной мобильной связи, ноутбуков, цифровых фото- и видеокамер, беспроводного инструмента и других изделий портативной электроники. ЛИА рассматриваются также

в качестве источников энергии для электромобилей, гибридных автомобилей, подводных лодок и ряда других средств передвижения. Все это позволяет рассматривать их среди наиболее перспективных наукоемких продуктов [1, 2].

Удельная энергоёмкость современных литий-ионных аккумуляторов составляет 150—190 Втч/кг, а по данным некоторых фирм она достигает 240 Втч/кг. По этому показателю они заметно превосходят другие типы аккумуляторных устройств. Одной из основных тенденцией развития технологии ЛИА в последние годы стала разработка подходов для повышения мощности работы и скорости заряда и разряда аккумуляторов. С этой точки зрения незаменимые преимущества дает использование наноматериалов [2—4]. Целью данного доклада является обзор современного состояния исследования наноразмерных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, в том числе и разработанных в нашей лаборатории.

Скорость разряда и заряда электродов литий-ионных аккумуляторов во многом определяется скоростью одновременной диффузии ионов лития и электронов в твёрдой фазе. Время полного разряда или заряда аккумулятора должно быть пропорционально квадрату толщины их диффузионной зоны. Диффузия по границам раздела и в тонком слое вблизи них обычно протекает существенно быстрее, чем в кристаллах. Поэтому для твердых электролитов с не очень высокой проводимостью, которые доминируют среди электродных материалов ЛИА, скорость протекания электрохимических процессов определяется размером частиц. Чем мельче размер кристаллов электродных материалов, тем с большей скоростью можно разряжать и заряжать аккумулятор. Кроме того, это сводит к минимуму потери емкости при высоких скоростях циклирования.

При циклировании часто возникают проблемы со стабильностью электродных материалов (чаще анодных) из-за существенного изменения объема при их литировании и делитировании. Это является еще одной весьма важной причиной целесообразности использования наночастиц вместо объемных материалов. Наличие значительного числа границ раздела, пустот в упаковке частиц и разупорядоченность на их поверхности во многом понижает негативные эффекты, приводящие к разрушению электродов и потере их емкости.

Более подробно особенности работы и преимущества использования наноматериалов рассмотрены нам примере катодных материалов на основе $LiFePO_4/C$ [5] и анодных материалов на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ [6], разработанных в нашей лаборатории в последние годы.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант 14-13-01388).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R.* Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 5364—5457.

2. *Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М.* Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. В печати.

3. *Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S.* Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // Mater. Sci. Eng. R: Reports. 2012. V. 73. P. 51—65.

4. *Chen J.* Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries // Materials. 2013. V. 6. P.156.

5. *Novikova, S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* $LiFe_{1-x}M^{II}_xPO_4/C$ (M^{II}=Co, Ni, Mg) as cathode materials for lithium-ion batteries // Electrocim. Acta. 2014. V. 122. P.180—186.

6. *Стенина И. А., Ильин А. Б., Ярославцев А. Б.* Синтез и ионная проводимость $Li_4Ti_5O_{12}$ // Неорган. матер. 2015. Т. 51. С. 69—75.

СЕКЦИЯ 1 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ЗАЩИТА СТАЛЕЙ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ТРИАЗОЛАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2015 Я. Г. Авдеев

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: avdeevavdeev@mail.ru, тел.: 8 (495) 3349555, факс: 8 (495) 3348590

На практике для защиты металлических конструкций в растворах минеральных кислот в основном применяются органические соединения класса аминов, четвертичных аммониевых солей, а также производные пиридина и хинолина, эффективное применение которых, как правило, ограничивается температурами до t = 80 °C. К сожалению, подавляющее большинство таких ингибиторов не соответствует техническим и экологическим требованиям современного производства, где растворы кислот, контактирующие с металлом, могут нагреваться до t близкой к 100 °C и выше, а вещества, используемые для защиты металлов от коррозии, должны быть по возможности безвредны для человека и окружающей природы. Создание ингибиторов, способных защищать металл в растворах кислот при $t \geq 80$ °C (высокотемпературные кислотные ингибиторы), необходимо для нефтегазовой промышленности, где все чаще нужно проводить солянокислотную обработку нефтяных пластов с повышенной t в забое. Появляется возможность интенсификации процессов травления металлов и удаления минеральных отложений за счет существенного повышения t растворов кислот, используемых в этих операциях.

Традиционно для защиты сталей в условиях высокотемпературной кислотной коррозии используются непредельные органические соединения [1]. Однако, их широкое практическое применение ограничивает низкая термостабильность, склонность к осмолению в кислых растворах, высокая токсичность. Таких недостатков лишена относительно новая группа ингибиторов коррозии — триазолы, обладающие высокой устойчивостью к действию кислот и термической стабильностью, а также способные образовывать комплексные соединения с металлами, что косвенно указывает на возможность их хемосорбционного взаимодействия с поверхностью корродирующего металла. Для выяснения особенностей механизма защитного действия триазолов при кислотной коррозии сталей необходимо было выяснить влияние этих соединений на коррозионное и электрохимическое поведение металлов в кислых средах, понять природу адсорбционного взаимодействия триазолов и поверхностных атомов корродирующего металла, рассмотреть возможные пути повышения эффективности ингибиторов группы триазолов путем создания на их основе смесевых ингибиторов. С учетом установленных закономерностей представляется возможным разработать смесевые ингибиторы на основе производных триазолов для защиты сталей в условиях высокотемпературной кислотной коррозии.

Замещенные триазолы являются эффективными ингибиторами коррозии различных сталей (низкоуглеродистые, высокопрочные и нержавеющие) в растворах минеральных кислот не только при комнатных, но и при повышенных температурах [2, 3]. Их ингибирующее действие обусловлено адсорбцией на поверхности металла. Адсорбция производного 3-замещенного 1,2,4-триазола на катодно-поляризуемой низкоуглеродистой стали

из кислот (HCl и H_2SO_4) описывается изотермой Темкина с достаточно высокой энергией адсорбции ($-\Delta G \geq 42$ кДж/моль) и уравнением Рогинского—Зельдовича для медленной хемосорбции, что указывает на хемосорбционный характер взаимодействия ингибитора с поверхностью металла [4]. Его прочная адсорбция на поверхности определяет эффективное торможение им электродных реакций стали [5].

Адсорбция такого ингибитора на стали из растворов HCl и H_2SO_4 при свободном потенциале коррозии приводит к формированию его полислоя, состоящего из хемосорбированного молекулярного монослоя, поверх которого расположены слабосвязанные слои. Такие полислои проявляют также эффект защитного последействия, сохраняющийся даже после ультразвуковой обработки стали, в результате которой на ее поверхности остается только монослой ингибитора [6].

Защитное действие замещенных триазолов усиливается в присутствии галогенидов металлов (иодиды, бромиды) [7] и серосодержащих соединений (роданиды, диэтилдитиокарбамат натрия, производные тиомочевины, каптакс и др.) [8], способных менять заряд и гидрофобизировать поверхность стали, не только при комнатных, но и при повышенных температурах.

Способность производных триазолов прочно адсорбироваться на сталях; формировать на их поверхности полимолекулярный защитный слой, обеспечивающий наиболее высокую защиту; быть термически стабильным в растворах кислот (не осмоляться), а также усиливать свое защитное действие при совмещении с другими добавками позволила нам предположить возможность создания на их основе высокотемпературных ингибиторов коррозии сталей для кислых сред. Нами разработаны высокотемпературные ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали (для HCl — до 160 °C и H_2SO_4 — до 200 °C) на основе термостабильного 3-замещенного 1,2,4-триазола, защитное действие которых обусловлено его хемосорбцией с последующим формированием полимолекулярного защитного слоя [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И.* Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133—1145.

2. *Авдеев Я. Г., Фролова Л. В., Кузнецов Ю. И., Зель О. О.* Влияние производных триазола на коррозию и наводораживание высокопрочной стали в растворах минеральных кислот // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 22—29.

3. *Авдеев Я. Г., Фролова Л. В., Кузнецов Ю. И., Зель О. О.* Влияние производных триазола на коррозию хромоникелевых сталей в растворах минеральных кислот // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 8. С. 19—24.

4. *Avdeev Ya. G., Luchkin A. Yu., Kuznetsov Yu. I.* Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor on Low Carbon Steel from Hydrochloric Acid Solution // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. 2013. V. 49. № 7. P. 865—868.

5. *Avdeev Ya.G., Luchkin A. Yu.* Effect of IFKhAN-92 inhibitor on electrode reactions and corrosion of mild steels in hydrochloric and sulfuric acid solutions // Int. J. of Corrosion and Scale Inhibition. 2013. V. 2. № 1. P. 53—66.

6. *Авдеев Я. Г., Лучкин А. Ю., Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П., Пронин Ю. Е.* Защитное последействие ингибитора ИФХАН-92 при коррозии стали в соляно- и серно-кислых средах // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 11. С. 20—25.

7. *Авдеев Я. Г., Белинский П. А., Кузнецов Ю. И., Зель О. О.* Защита стали от серно-кислотной коррозии ингибитором ИФХАН-92 // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 8. С. 16—21.

8. *Авдеев Я. Г., Тюрина М. В., Кузнецов Ю. И.* Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых средах производным триазола // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2258—2261.

ХОЛОДНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2015 Адиба А. Махммод[3], И. А. Казаринов[1],
Л. А. Исайчева[2], Н. М. Трепак[1], Л. Н. Мельникова[1]

[1]ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»
[2]ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н. И. Вавилова»
[3]Университет Дияла, Ирак
e-mail: kazarinovia@mail.ru, тел.: +7 (927) 2227090

Возросшие требования к качеству продукции ставят перед наукой задачу изыскания наиболее перспективных направлений металлообработки. Широкое распространение в настоящее время получили конверсионные защитные покрытия, которые формируются на поверхности обрабатываемых объектов при взаимодействии металла с рабочим раствором, так что ионы металла входят в структуру покрытия. Основой этих неметаллических неорганических покрытий чаще всего являются солевые фосфатные пленки, образующиеся на металлах и сплавах в процессе их химической и электрохимической обработки.

Преимущественно для фосфатирования углеродистых сталей используются растворы, в которых образование фосфатного покрытия (ФП) происходит при повышенной температуре (выше 40 °С), что приводит к неоправданным энергетическим затратам и невозможности обработки деталей, деформация которых недопустима. В меньшей степени представлены растворы для фосфатирования стали, работающие при температуре ниже 40 °С и, как правило, они содержат токсичные добавки и являются многокомпонентными.

Задачей данного исследования является изучение процесса холодного фосфатирования низкоуглеродистых сталей для определения путей получения ФП в растворах на основе цинк-фосфат-содержащего (ЦФС) и цинк-нитрат-содержащего сырья (ЦНС) отечественного производства с повышенной защитной способностью с целью использования их в качестве подслоя под лакокрасочные и другие виды покрытий.

С помощью комплекса физико-химических методов (электрохимические методы, электронная микроскопия, методы определения массы фосфатного покрытия (Р), защитной способности (γ) и др.) изучен процесс холодного фосфатирования низкоуглеродистой стали в цинк-фосфатной системе.

Изучение влияния различных добавок на процесс образования и защитные свойства ФП, позволило выявить наиболее эффективную неорганическую кремний-содержащую добавку, введение которой в фосфатирующий раствор, способствовало ускоренному формированию коррозионностойких ФП на Ст 3 (γ = 150—170 с, Р = 4,5—5,5 г/м^2, время фосфатирования — 15 мин.).

Согласно данным электрохимических исследований данная солевая добавка приводила к ускорению скорости электрохимического растворения стали при потенциалах фосфатирования. Анализируя возможную причину такого влияния добавки, следует иметь в виду, что это связано, вероятно, с изменением свойств поверхности стали в ее присутствии.

Этот раствор можно рассматривать и как универсальный, в котором при температуре 18—25 °С могут быть получены коррозионностойкие покрытия на низкоуглеродистых сталях различных марок. Скорость взаимодействия сталей с фосфатирующим раствором зависит от их состава, это обусловливало различную продолжительность фосфатирования данных объектов для получения на них ФП с заданными функциональными свойствами.

Подтверждена электрохимическая природа процесса фосфатирования. Скорость стационарного электрохимического процесса определяет скорость формирования ФП на стали.

Показана целесообразность использования метода «химической сборки твердых веществ» для повышения защитной способности ФП. Последующая обработка фосфатных пленок в водном растворе, содержащем соединения кремния (0,1 г/л), в течение 5 мин при комнатной температуре приводила к получению более коррозионностойких ФП (γ = 200—220 с).

Такие пленки могут быть рекомендованы в качестве подслоя под лакокрасочные и другие виды покрытий, а также ингибирующие смазки.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2015 А. А. Алексеенко, В. Е. Гутерман, В. А. Волочаев

Южный федеральный университет
e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru, тел.: +7 (988)5888468

На сегодняшний день по совокупности характеристик наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью рассматриваются в качестве наилучших электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов [1]. Попытки изменения состава наночастиц путём легирования платины d-элементами, а также путём формирования частиц со структурой «оболочка-ядро» весьма перспективны [2].

В литературе описано большое количество методов синтеза Pt-Cu/C материалов, некоторые из них нацелены на получение наночастиц со структурой типа «оболочка-ядро», распределенных по поверхности углерода. Наиболее простым и доступным, по-видимому, является химический способ синтеза материалов с использованием восстановительного агента (CR) и метод гальванического замещения [2]. В последние годы, гальваническое замещение (GD) недрагоценных металлов (M_1) на благородный металл (M_2) все шире используется, чтобы снизить содержание металлов платиновой группы в электрокатализаторах [3]. Метод GD уменьшает содержание дефицитных и дорогих металлов без потери (а иногда и с увеличением) каталитической активности [3].

Задачами данного исследования являются выбор оптимального метода синтеза электрокатализаторов, содержащих биметаллические частицы с различным характером распределения металлов в наночастицах — как гомогенных твёрдых растворов, так и гетерогенных структур (структура типа «оболочка—ядро») и исследование структурных и функциональных характеристик полученных материалов.

Синтез материалов проводили в две стадии: первоначально получали «ядра» меди распределенные по поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72, затем в зависимости от способа синтеза восстанавливали платину, получая биметаллические наночастицы. В ходе исследования была проведена коррозионная обработка материалов.

Таблица 1. Некоторые характеристики Pt-Cu/C материалов

Наименование образца	Состав металлической компоненты	Загрузка Pt, масс. %	Средний размер кристаллитов, нм	ЭХАП, м^2/г (Pt)	Способ синтеза
A1	$PtCu_{2,4}$	16.8	3.9	46 ± 5	CR
A2	$PtCu_{1,2}$	15.9	2.9	102 ± 10	GD
$A2_{КОР}$	$PtCu_{0,6}$	15.9	3.5	84 ± 8	Коррозионная обработка материала в 1М H_2SO_4

Полученные электрокатализаторы изучали методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1). На циклических вольтамперограммах (в ходе регистрации 100 циклов на стадии подготовки) отсутствуют пики, характерные для растворения меди с поверхности материала, что может косвенно подтверждает наличие наночастиц с платиновой «оболочкой» (рис. 1Б).

Таким образом, методами гальваностатического замещения и химического восстановления с использованием формальдегида нам удалось получить наночастицы Pt-Cu (с различным соотношением платина-медь) с предполагаемой структурой наночастиц «оболочка-ядро». Была разработана методика синтеза медных «ядер», позволяющая получать Cu/C материалы с небольшим содержанием оксида меди (рис. 1А), наличие которого является неблагоприятным фактором для функционирования топливного элемента.

Полученные $PtCu_x$/C материалы с пониженным содержанием дорогостоящей платины, характеризуются высокой электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП) (рис. 1В) и представляют интерес в качестве перспективных катализаторов для создания низкотемпературных топливных элементов.

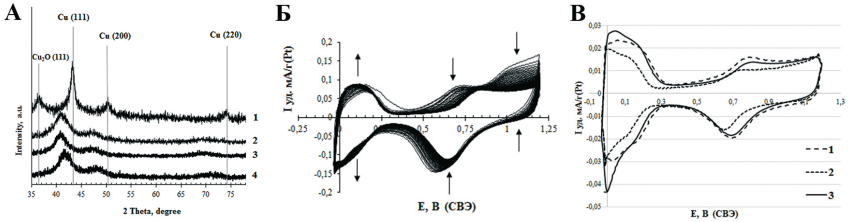


Рис. 1 А. Рентгенограммы полученных материалов: 1 — Cu/C (исходные «ядра»), 2 — A2, 3 — $A2_{КОР}$, 4 — A1. **Б** Циклические вольтамперограммы 100 циклов, образец A2. Стадия подготовки. Скорость развертки 200мВ/с. **В** Циклические вольтамперограммы стандартизированных образцов Pt-Cu/C катализаторов: 1 — $A2_{КОР}$, 2 — A1, 3 — A2. Скорость развертки 20мВ/с, Электролит 0.1М $HClO_4$, насыщенный Ar

Авторы благодарят РФФИ (грант 14-29-04041 офи_м) за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs // Appl. Catalysis B: Environmental. 2005. V. 56. P. 9—35.

2. *Singh R. N., Awasthi R., Sharma C. S.* Review: An Overview of Recent Development of Platinum-Based Cathode Materials for Direct Methanol Fuel Cells // Int. J. Electrochem. Sci. V. 9. 2014. P. 5607—5639.

3. *Podlovchenko B. I., Krivchenkob V. A., Maksimov Yu.M., et al.* Specific features of the formation of Pt(Cu) catalysts by galvanic displacement with carbon nanowalls used as support // Electrochimica Acta. V. 76. 2012. P. 137—144.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МОДЕЛИ ОТДЕЛЬНО ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО ПИТТИНГА ПРИ ПОМОЩИ ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ ГИГАНТСКОГО МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА

© 2015 И. В. Бардин[1], В. А. Баутин[1], С. А. Гудошников[1], Н. С. Холодков[1], Б. Я. Любимов[2], Н. А. Усов[2]

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
e-mail: bardin_ilya@list.ru, тел.: 8 (495) 6384683
[2] Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н. В. Пушкова РАН
e-mail: usov@izmiran.ru, тел.: 8 (4967) 519746

В последние несколько десятилетий в науке о коррозии материалов происходят революционные изменения, связанные с переходом от применения грубых, иногда полуколичественных, методов оценки коррозионного состояния материала к проведению точных *in-situ* исследований с привлечением современных методик. Так для исследования механизма наиболее опасных локальных видов коррозии (питтинговая, межкристаллитная, коррозионное растрескивание и др.) широкое применение находят такие *in-situ* методы как сканирование корродирующей поверхности при помощи электрода сравнения (*scanning reference electrode technique — SRET*) [1, 2], сканирующая электрохимическая микроскопия (*scanning electrochemical microscopy — SECM*) [3] и техника сканирующего вибрирующего электрода (*Scanning Vibrating Electrode Technique — SVET*) [4—9]. Наиболее современная техника сканирующего вибрирующего электрода имеет ряд существенных недостатков: 1) близкое расположение электрода к корродирующей поверхности может нарушить распределение токов коррозии; 2) вибрация электрода приводит к перемешиванию электролита, что может оказывать существенное влияние на процесс коррозии; 3) измеряются только ионные токи, протекающие в растворе.

Согласно современным представлениям рассмотрение механизма локальных видов коррозии невозможно без учета электрохимической гетерогенности корродирующей поверхности. При этом протекание локального тока между анодом и катодом в микрогальваническом элементе должно приводить к появлению локального магнитного поля, которое можно зарегистрировать при помощи магнитометра. Однако до настоящего времени датчики измерения магнитного поля практически не применялись для проведения *in situ* коррозионных исследований вследствие их малой чувствительности (датчик на основе гигантского магнитного сопротивления (GMR-датчик) [10]) и/или пространственного разрешения (магнитометр на основе сверхпроводящих квантовых интерференционных датчиков (СКВИДов) [11—13]).

В данной работе проведено *in situ* коррозионное исследование корродирующей поверхности модели отдельно функционирующего питтинга, представляющего собой медный цилиндр с запрессованной в центре его основания диаметром 23,2 мм цинковой вставкой диаметром 1,5 мм, погруженный в раствор 1 % серной кислоты, при помощи магнитометра с датчиком на основе гигантского магнитного импеданса (ГМИ-датчика), обладающего относительно высокой чувствительностью и пространственным разрешением, и определена скорость коррозии экспериментального образца.

Для подбора величины и пространственного распределения коррозионных токов, соответствующих экспериментально измеренному распределению магнитного поля, а также получения значения скорости коррозии экспериментального образца, была разработана математическая модель отдельно функционирующего питтинга на основе

решения Вабера [14] для случая цилиндрической геометрии. Рассчитанное значение полного коррозионного тока J_c = 1,39 мА находится в разумном согласии со значением полного коррозионного тока, полученным стандартным гравиметрическим методом J_g = (1,56 ± 0,09) мА.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEF157514X0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gasparac R., Martin C. R.* Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution // Journal of The Electrochemical Society. 2001. V. 148(4). P. B138-B145.

2. *Isaacs H. S., Vyas B.* Scanning Reference Electrode Techniques in Localized Corrosion // Proc. Electrochemical Corrosion Testing Symposium, San Francisco, Calif., 21—23 May 1979. P. 3—33.

3. *Lister T. E., Pinhero P. J., Trowbridge T. L., et al.* Localized attack of a two-phase metal, scanning electrochemical microscopy studies of NiCrMoGd alloys // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. V. 579. P. 291—298.

4. *Vuillemin B., Philippe X., Oltra R., et al.* SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection // Corrosion Science. 2003. V. 45. P. 1143—1159.

5. *Battocchi D., He J., Bierwagen G. P., et al.* Emulation and study of the corrosion behavior of Al alloy 2024-T3 using a wire beam electrode (WBE) in conjunction with scanning vibrating electrode technique (SVET) // Corrosion Science. 2005. V. 47. P. 1165—1176.

6. *Simoes A. M., Bastos A. C., Ferreira M. G., et al.* Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell // Corrosion Science. 2007. V. 49. P. 726—739.

7. *Souto R. M., Gonzalez-Garcia Y., Bastos A. C., et al.* Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron // Corrosion Science. 2007. V. 49. P. 4568—4580.

8. *Kallip S., Bastos A. C., Zheludkevich M. L., et al.* A multi-electrode cell for high-throughput SVET screening of corrosion inhibitors // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 3146—3149.

9. *Fix D., Skorb E. V., Shchukin D. G., Mohwald H.* Quantitative analysis of scanning electric current density and pH-value observations in corrosion studies // Measurement science and technology. 2011. V. 22. P. 075704 (6 pp).

10. *Gallo G. E., Popovics J. S.* Monitoring active corrosion of metals in natural environments with magnetometry // Corrosion Science. 2012. V. 63. P. 1—4.

11. *Li D., Ma Y., Flanagan W. F., et al.* Application of Superconducting Magnetometry in the Study of Aircraft Aluminum Alloy Corrosion // Corrosion. 1996. V. 52. No. 3. P. 219—231.

12. *Juzeliunas E., Hinken J. H.* Corrosion sensing by SQUID magnetometry // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1999. V. 477. P. 171—77.

13. *Yu Pei Ma, Wikswo J. P., Juzeliunas E.* Remote detection of corrosion activity by SQUID magnetometry across a multiphase medium under electrolyte flow conditions // Corrosion Science. 2005. V. 47. P. 621—633.

14. *Waber J. T.* Mathematical studies of galvanic corrosion. III. Semi-infinite coplanar electrodes with equal constant polarization parameters // Journal of The Electrochemical Society. 1955. V. 102. P. 420—429.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОБРАБОТКИ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2015 С. В. Беленов, В. Е. Гутерман, В. В. Волочаев, Н. Ю. Табачкова, В. В. Прядченко, Л. Л. Высочина

Южный федеральный университет
e-mail: sbelenov@sfedu.ru, тел.: +7 (863)2975151, факс: 8 (473) 208610

Платиносодержащие катализаторы на высокодисперсном углеродном носителе на сегодняшний день являются наиболее перспективными материалами для использования в низкотемпературных топливных элементах [1]. Для увеличения удельной активности и стабильности таких материалов было предложено использовать биметаллические наночастицы с особой архитектурой. Создание многокомпонентных наночастиц со структурой ядро-оболочка, в которых в качестве материала ядра выступают менее дорогие переходные d-металлы, а оболочка состоит из платины, позволит значительно снизить содержание платины в катализаторе при сохранении высоких удельных характеристик [2, 3]. Кроме того в ряде случаев материал ядра оказывает позитивное влияние на активность платины в оболочке наночастицы, что приводит к увеличению активности в реакции восстановления кислорода в таких материалах по сравнению с чистой платиной. Однако, формирование большого массива наночастиц с такой сложной архитектурой требует тщательного подбора методики синтеза. Кроме того, в реальных системах зачастую получается смесь из наночастиц с различной архитектурой, составом и размером, что дополнительно усложняет исследование таких материалов. При формировании платиновой оболочки необходимо сформировать сплошной слой платины, поскольку наличие дефектов оболочки нарушает ее защитные свойства и приводит к вымыванию менее благородного компонента и деградации катализатора. Постобработка материалов со структурой оболочка-ядро может приводить к улучшению их функциональных свойств за счет формирования более совершенной оболочки платины [4].

Таким образом, целью данной работы было изучение влияние различных видов постобработки на функциональные характеристики PtCu наночастиц с различной архитектурой нанесенных на углеродный носитель.

PtCu/C материалы были получены методом последовательного двух-стадийного синтеза в жидкой фазе с использованием $NaBH_4$ в качестве восстановителя. В качестве постобработки использовали термическую обработку в инертной атмосфере при температурах 200—350 °C и обработку в 1 M HNO_3 в течение одного часа. Полученные материалы были изучены методами рентгенографического анализа, термогравиметрии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде.

В результате двухстадийного синтеза [3] был получен PtCu/C материал (CP) содержащий металлические наночастицы (рис. 1 a, b) с гранецентрированной кубической структурой по данным РФА. Химический состав металлической компоненты материала CP_{ter} (рис. 1 c, d) близок к Pt_2Cu, что практически соответствует составу исходного (состояние «как получено») материала CP.

В то же время образец, последовательно подвергнутый термической и «кислотной» обработке — CP_{ter}^{cor} (рис. 1 e, f), содержит меньшее количество меди, по сравнению с исходным катализатором CP: при выдержке Pt_2Cu/C в растворе азотной кислоты происходит частичное растворение меди до состава $Pt_{3,9}Cu$, при этом средний размер частиц существенно не меняется (рис. 1).

В процессе стандартизации и измерения ЭХАП для всех PtCu/C электродов не происходит интенсивного растворения меди с поверхности катализатора. Установлено, что значения ЭХАП катализатора в состоянии «как получено» и образцов, прошедших тер-

мическую и последовательную термическую и «кислотную» обработку близки между собой. При этом значения ЭХАП исследованных PtCu/C катализаторов (60—65 м^2/г Pt), оказались меньше, чем для коммерческого Pt/C катализатора TEC10v30e (80 м^2/г Pt).

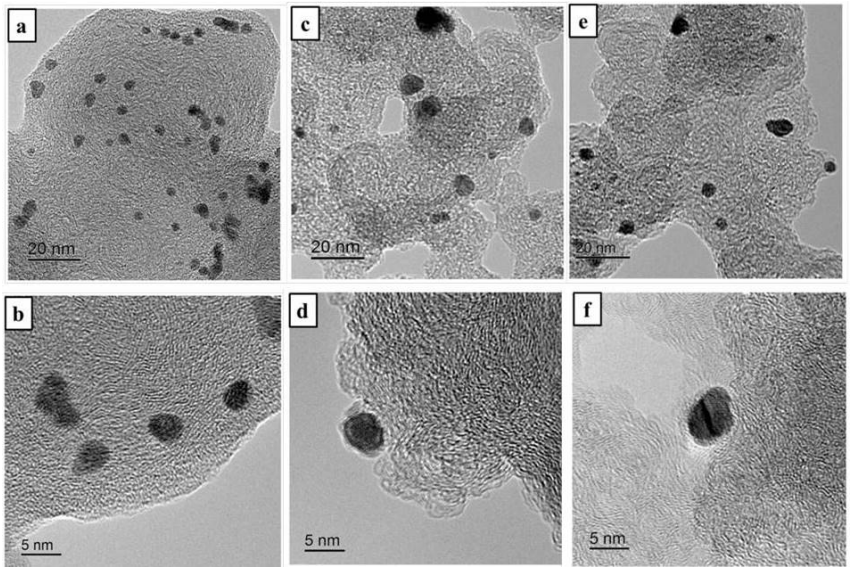


Рис. 1. Фотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения PtCu/C катализатора: (a, b) в состоянии «как получено»; (c, d) после термической обработки при 250 °C в течение 2-х часов; (e, f) образец после термической обработки и последующей обработки в 1 М азотной кислоте

Таким образом, сочетание методики последовательного восстановления меди, а затем платины и последующей обработки полученного PtCu/C материала позволило получить катализаторы, сопоставимые с коммерческим Pt/C катализатором по удельной активности в реакции электровосстановления кислорода, но превосходящие его по коррозионно-морфологической стабильности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-29-04041 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А. и др.* Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 191—220.

2. *Ластовина Т. А., Гутерман В. Е., Манохин С. С.* Влияние постобработки на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности $(CuPt_{0,1})_2$@Pt/C электрокатализаторов // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 9. С. 111—115.

3. *Donghong D., Shibin L., Chunying Y., et al.* Electrocatalytic performance of Ni_{core}@ Pt_{shell}/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell // International journal of hydrogen energy. 2013. V. 38. P. 14261—14268.

4. *Гудко О. Е., Ластовина Т. А., Смирнова Н. В., Гутерман В. Е.* Бинарные Pt-Me/C нанокатализаторы: структура и каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. С. 68—72.

5. *Гутерман В. Е., Беленов С. В., Ластовина Т. А., и др.* Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C электрокатализаторов // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 997—1004.

6. *Dubau L., Durst J., Maillard F., et al.* Further insights into the durability of Pt_3Co/C electrocatalysts: Formation of «hollow» Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. P. 10658—10667.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2015 Н. А. Белоусова, В. П. Григорьев, Е. В. Плеханова

Южный федеральный университет
e-mail: nina.a.belousova@gmail.com, тел.: +7 (918)5367118

Известно, что существуют ингибиторы коррозии, эффективные в солянокислых растворах, которые при этом не оказывают существенного влияния на обе электродные реакции в растворах серной кислоты, или даже ускоряющие одну из них [1]. Авторы связывают это со склонностью к гидрированию некоторых полимерных соединений. Отходы производства поливинилпирролидона (ПВП) содержат в своем составе различные непредельные соединения и являются эффективными ингибиторами коррозии стали в растворах соляной кислоты [2, 3]. Представляет интерес изучить влияние данных отходов на коррозию стали в растворах серной кислоты.

Отходы ПВП-1—ПВП-4 представляют собой сложные смеси различных органических соединений, способных адсорбироваться на поверхности стали, влияя при этом на ее коррозионное поведение в растворах серной кислоты. Так введение добавки ПВП-1, в состав которой входят до 30 % по массе γ–бутиролактона, бутин-, бутен- и бутандиола-1,4, приводит к торможению процесса коррозии до 8 раз. При этом наблюдается линейная зависимость коэффициента торможения от концентрации, с увеличением концентрации добавки возрастает ее защитный эффект. Изменение температуры растворов практически не влияет на защитный эффект указанной добавки. ПВП-2 содержит до 25 % по массе α–пирролидона и амидооксимасляной кислоты. ПВП-3 и ПВП-4 являются продуктами двукратной перегонки продукта винилирования α-пирролидона, в них содержится до 2—3 % мономера винилпирролидона, а также олигомеры винилпирролидона. Зависимость защитного эффекта от концентрации добавки ПВП-2 не является линейной, максимум защитного действия приходится на концентрацию 5 г/л. По всей видимости это связано с противоположно направленным действием компонентов ПВП-2 на электродные реакции. Аналогичные зависимости имеют место и для двух последних отходов. При этом добавки ПВП-3 и ПВП-4 являются менее эффективными по сравнению с отходами первых двух стадий. С ростом концентрации указанных добавок их защитный эффект снижается, зависимость не является линейной. Вероятно, это связано со способностью некоторых компонентов ПВП-3 и ПВП-4 гидрироваться на поверхности стали, что приводит к ускорению реакции выделения водорода. Добавка ПВП-4, содержит большее количество олигомеров винилпирролидона, поэтому ее адсорбция на поверхности стали затруднена. Видимо, именно это приводит к тому, что защитный эффект данной добавки по сравнению с ПВП-3 резко снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Подобаев Н. И., Авдеев Я. Г.* Влияние некоторых анионов и ингибиторных смесей с пропаргиловым спиртом на электродные реакции и коррозию стали с серной кислоте // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 13—18.

2. *Белоусова Н. А., Григорьев В. П., Плеханова Е. В.* Остаточное защитное действие некоторых полупродуктов промышленного производства поливинилпирролидона // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 7.

3. *Белоусова Н. А., Григорьев В. П., Плеханова Е. В., Шпанько С. П.* Изучение влияния поэтапных отходов производства поливинилпирролидона на кислотную коррозию ряда металлов // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ И ОЛЕАТА КАЛИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

© 2015 А. Г. Бережная, А. Е. Алексеев, М. А. Казьмина

Южный федеральный университет
e-mail: ber@sfedu.ru, тел.: 8 (863) 218-40-00, доб. 11486, факс 8 (863) 2975151

Известно, что на анодной поляризационной кривой свинца в щелочных средах могут наблюдаться несколько пиков. Они обусловлены протеканием термодинамически равноценных реакций образования оксидов или гидроксидов металла в различных степенях окисления [1—3]. Количество анодных пиков существенно зависит от целого ряда факторов: предварительной подготовки электрода, скорости сканирования потенциала и анионного состава среды.

В данной работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в интервале скоростей развертки потенциала V от 1 до 100 мВ/с изучены закономерности электрохимического поведения свинца в чистых щелочных средах (C=0,1; 1 и 5 М) и в присутствии олеата калия (C=0,1М).

Независимо от скорости развертки потенциала при сканировании потенциала от –1,5В до 1,5 В (нас.х.с.э) на ЦВА свинца, полученным в 0,1М растворе NaOH, реализуются два четко выраженных пика. Первый из них наблюдается в отрицательной области потенциалов и соответствует образованию PbO и гидроксидным формам $Pb_6(OH)^{4+}_8$ или $HPbO^-_2$. Торможение процесса обусловлено формированием слоя оксида, причем скорость в анодном пике превышает скорость процесса при полной пассивации менее чем в 10 раз. Второй пик реализуется в положительной области потенциалов (Е=660—900 мВ) и связан с образованием оксида PbO_2. Дальнейший рост тока на кривой обусловлен выделением кислорода. Увеличение V ведет к общему росту скорости процесса, а также росту потенциала и тока в анодных пиках. На кривой обратного хода также наблюдаются пики, причем в зависимости от V меняется их количество. При малых и средних V (1—20 мВ/с) реализуется 3 катодных пика, а при больших можно выделить либо четыре пика, либо первый пик можно рассматривать как ступень. Большее количество катодных пиков обусловлено восстановлением продуктов свинца с промежуточными степенями окисления (Pb_3O_4).

Увеличение концентрации щелочи до 1М или 5М не меняет вида ЦВА при прямом направлении поляризации, а лишь ведет к росту скорости процесса. Изменение направления поляризации устраняет первый катодный пик. При наибольшей концентрации щелочи два катодных пика при достаточно отрицательных потенциалах реализуются лишь при малых V. В соответствии с теорией метода ЦВА проведена обработка зависимости катодных и анодных пиков, а также их потенциалов от V. Зависимости $i_a(i_k)$-$V^{1/2}$ не всегда линейны, а если линейны, то не экстраполируются в начало координат. В большинстве случаев они описываются уравнениями вида:

$$Y = aX \pm Y_0,$$

где $Y = i_{ап}$, $i_{кп}$, $E_{ап}$, $E_{кп}$, $E_{кор}$ и $E_{i=0}$, а $X = V^{1/2}$.

Отсутствие экстраполяции в начало координат свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса. Бестоковый потенциал ($E_{i=0}$) на кривой обратного уменьшается при увеличении C щелочи в растворе. При малых V различие в значениях $E_{i=0}$ в 0,1М и 5 М растворах NaOH составляет до 1 В.

Таблица 1. Параметры и коэффициенты корреляции уравнения

Параметр, Y	Значения a, Y_0 и R для C_{NaOH}, моль/л								
	0,1			1			5		
	a	Y_0	R, %	a	Y_0	R	a	Y_0	R
$i_{ап,1}$, мА	0,67* 0,43	2,25 –0,45	96 84	4,7 4,7	6,3 3,0	96 97	8,3 6,6	-1,0 3,0	98 97
$i_{ап,2}$, мА	0,59 0,73	2,10 –0,56	95 94	4,0 3,6	4,8 3,9	93 99	6,2 6,0	0,9 0,9	99 98
$i_{кп,1}$, мА	-0,50 –0,43	-1,4 0,28	95 95	-3,1 –1,8	-6,6 –1,6	98 98	- –7,4	- –0,39	- 97
$i_{кп,2}$, мА	-0,56 -	-2,1 -	89 -	-4,9 –3,9	-4,8 –6,9	94 98	-8,9 -	-0,7 -	77 -
$E_{ап,1}$, мВ	39 36	-604 –655	93 73	12 –1,2	-696 –522	75 46	3,8 5,4	-728 –757	75 47
$E_{ап,2}$, мВ	46 49	511 451	89 97	23 22	430 426	90 92	21 11	394 428	96 87
$E_{кп,1}$, мВ	-33 –90	-846 –256	96 97	-12 –3,8	-887 –923	53 63	- –15	- –805	- 97
$E_{кп,2}$, мВ	-42 -	-1140 -	77 -	-29 –19	-989 –1147	95 96	-9,6 -	-1851 -	92 -
$E_{кор}$, мВ	1,8 5,4	-730 –750	50 50	-0,96 –2,9	-805 –788	40 50	-4,9 –2,2	-805 –787	57 50
$E_{i=0}$, мВ	-8,9 –25	489 526	67 76	-20 –14,9	476 345	55 62	60 28	-590 –406	96 90

Примечание: в числителе приведены константы для щелочи без ОК, в знаменателе — при его наличии.

Вид ЦВА в 1М и 5М растворе щелочи при наличии олеата калия (ОК) мало отличатся от ЦВА, полученных в чистом растворе. При C=0,1М щелочи на ЦВА свинца отсутствуют четко выраженные анодные и катодные пики. В большей степени они напоминают ступени, причем не реализуется четкая зависимость скорости процесса от V. Очевидно, это связано с особенностями формирования собственно олеатной пленки на поверхности. В 0,1 М растворе щелочи ОК практически при всех V облегчает пассивацию, уменьшает значение $i_{ап,1}$, практически не влияет на скорость процесса между первым и вторым анодными пиками и снижает значения $E_{ап,2}$ и $i_{ап,2}$. На кривых обратного также наблюдается снижение скорости процесса.

При росте C щелочи наблюдается или увеличение потенциалов анодных пиков по сравнению с чистым ее раствором, или они реализуются при тех же E, что и в щелочи. Торможение скорости процесса ОК в пиках происходит в большей степени. В присутствии ОК при концентрации щелочи 1М более четко проявляются катодные пики, а при C=5 М реализуется один катодный пик. Следует отметить, что в 5 М растворе щелочи при малых скоростях развертки E наблюдается более сложный многопиковый вид анодной кривой, что свидетельствует о протекании большего числа реакций.

В большинстве случаев, чувствительность (а) параметров ЦВА к изменению V в растворах без и при наличии ОК практически не меняется. Отличается лишь величина отрезка, отсекаемого на координатной оси (Y_0). Как и в растворе без ОК при его наличии растворение свинца протекает в услови-

ях смешанного контроля, а зависимость характеристических потенциалов от скорости его сканирования линейна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нгуен Д. К., Сухотин А. В.* Границы пассивного состояния свинца в растворах различного анионного состава // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1821—1824.

2. *Нгуен Д. К., Сухотин А. В.* Анодное растворение, пассивация и питтинговая кррозия свинца в растворах различного анионного состава // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 5. С. 822—826.

3. *Нгуен Д. К., Сухотин А. В.* О природе реакций пассивации и перепассивации свинцового анода // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1824—1828.

ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАПСОВОГО МАСЛА И ЭМУЛЬГИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КОРРОЗИИ СТАЛИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ SO_2

© 2015 П. Н. Бернацкий[1], Н. В. Шель[2], В. И. Вигдорович[3], А. Ю. Котина[1]

[1]ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»
[2] ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет
[3]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов.
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

При комнатной температуре исследована коррозия углеродистой стали Ст 3, защищаемой масляными плёнками (20 мкм) на основе Мобил-1 (смесь поли–α–олефинов) и эмульгина (1—10 масс. %) в жидкой и газовой фазах (раствор 0,5М NaCl) с повышенной равновесной концентрацией SO_2 в воздухе ($1{,}1\cdot10^{-5}$—$6{,}7\cdot10^{-2}$). При коррозии стали в объёме жидкой фазы при нанесении самопроизвольно сформированной плёнки неингибированного масла Мобил-1 (помимо заводских присадок) наблюдается слабая защита металла.

Введение в защитную плёнку 1 масс. % эмульгина на 15—20 % повышает величину её защитного действия в жидкой фазе, рассчитанного по уравнению:

$$Z, \% = 100\,[K_0 - K_{пл}]/K_0,$$

где K_0 и $K_{пл}$ — соответственно скорость общей коррозии в отсутствие и присутствии защитной плёнки. Последующий рост содержания эмульгина систематически увеличивает величину Z.

Характер зависимости скорости коррозии в газовой фазе от $C_{эмульгина}$ в плёнке качественно сходен с наблюдаемым в объёме раствора. Имеют место лишь количественные различия в величине ΔZ.

В целом, эмульгин оказывает защитное действие до 90 и даже 96 %, но в наиболее жёстких условиях Z составляет 70—80 % (водная фаза) и 80 % (газовая фаза).

В присутствии в системе оксида серы (IV) в исходной концентрации 0,1 об. % (равновесная $1{,}1\cdot10^{-5}$ об. %) и 10 масс. % эмульгина в защитной плёнке скорость анодной реакции наименьшая в первые минуты коррозии и возрастает во времени, достигая наибольшей величины через 24 часа. Скорость катодной реакции изменяется в обратном направлении, аналогично изменяется и величина предельного катодного тока.

При увеличении равновесной концентрации SO_2 в газовой фазе до 10^{-3} об. % при прочих неизменных условиях влияние продолжительности коррозионного воздействия на кинетику анодного и катодного процессов остаётся качественно тем же. С дальнейшем возрастанием $C_{равн.\ оксида}$ в газовой фазе до $2\cdot10^{-2}$ %, когда существенно повышается скорость коррозии в жидкой и газовой фазах, изменение скорости анодной реакции во времени качественно также остаётся неизменным. Детали результатов исследования приводятся в докладе.

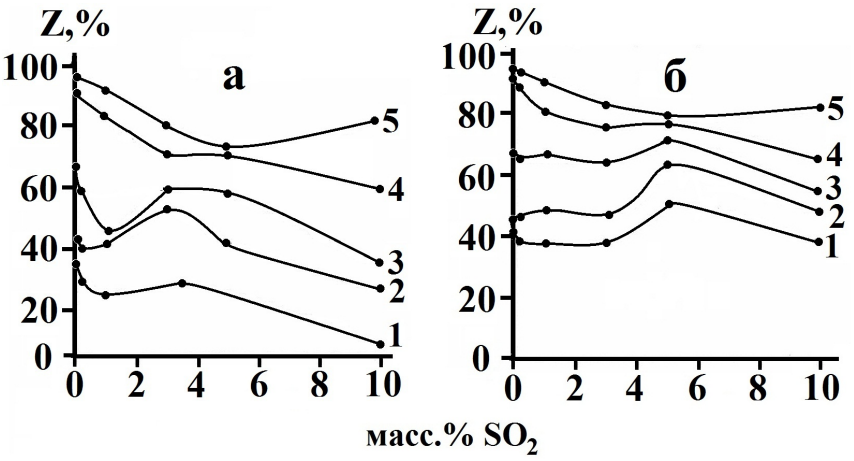


Рис. Зависимость защитного действия композиций эмульгина в Мобил-1 от исходной концентрации SO_2 в воздухе при коррозии углеродистой стали в жидкой (а) и газовой (б) фазах при комнатной температуре. $C_{эмульгина}$, масс. %: 1—0, 2—1, 3—3, 4—5, 5—10

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ Cu/МФ-4СК/С

© 2015 Е. В. Булавина, М. Ю. Чайка, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет
e-mail: katebulavina@gmail.com, тел.: 8 (473) 2208538, факс: 8 (473) 2208755

Использование полимерного и углеродного носителей в качестве основы для создания металлсодержащих композитов позволяет получать материал с высокоразвитой поверхностью нанесенного металла. Такие композиты применяются как катализаторы различных электродных процессов.

В работе композиты Cu/МФ-4СК/С выступали как высокоэффективные катализаторы реакции электровосстановления нитрат-ионов.

Для получения композитов раствор 7.0 % мембраны МФ-4СК в изопропиловом спирте (ИПС) смешивали с углеродным компонентом (углеродные волокна (УВ), технический углерод (ТУ), углеродные нанотрубки (УНТ)), подвергали воздействию ультразвука в течение 10 минут на ультразвуковом диспергаторе. Химическое осаждение меди в композитную пленку МФ-4СК/С на графитовом токоподводе проводили путем насыщения пленки ионами меди Cu^{2+} в 6 % растворе сульфата меди $CuSO_4$ с последующим восстановлением 6 % раствором дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ в 2.5 % растворе NaOH:

$$2R\text{-}SO_3H^+ + Cu^{2+} \rightarrow (R\text{-}SO_3^-)_2Cu^{2+} + 2H^+ \quad (1)$$

$$(R-SO_3^-)_2Cu^{2+} \xrightarrow{Na_2S_2O_4,NaOH} 2R-SO_3^-Na^+ \cdot Cu^0 \quad (2)$$

Использование композитных электрокатализаторов, содержащих ионообменную мембрану и углеродный наполнитель, позволяет варьировать содержание меди в электродном материале за счет изменения концентрации полимера в исходной суспензии и допировать малые количества металла

(табл. 1). С увеличением количества мембраны в исходной суспензии МФ-4СК/С и, следовательно, числа сульфогрупп $-SO_3^-$ увеличивается содержание меди в электродном материале.

Размер частиц меди в среднем составляет 20—30 нм на поверхности по данным рентгенофазового анализа и до 5 нм в порах композита по результатам просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица 1. Электрохимически активная площадь $S_{эк}$ поверхности меди в Cu/МФ-4СК/УВ-композитах. $S_{геом}$ — геометрическая площадь поверхности электрода (0.28 см²)

Содержание меди ω, масс. %	Содержание меди m_{Cu}, мкг/см²	Площадь поверхности меди		Плотность тока i, А/м²$_{меди}$ (UPD)	Удельная плотность тока $i_{уд}$, А/г$_{меди}$
		S_{UPD}, см²	S_{UPD}, м²/г		
0.3	30	0.19±0.01	2.3±0.1	-4.2	-9.6
0.3	32	0.28±0.02	3.1±0.2	-5.0	-15.5
0.6	90	0.78±0.03	3.1±0.1	-7.4	-22.6
1.2	263	2.50±0.15	3.4±0.2	-7.2	-24.5

Важной характеристикой катализаторов является величина их истинной площади поверхности. Истинную площадь поверхности частиц меди в композитном электродном материале определяли методом электроосаждения ионов свинца при потенциале недонапряжения (UPD Pb) в 0.5 М растворе $NaClO_4$ с содержанием 0.002 М соли свинца $Pb(ClO_4)_2$ из расчета величины заряда монослоя свинца 0.26 мКл/см². Значения площадей представлены в табл. 1.

Область потенциалов K_1 на рис. 1 соответствует процессу [1]:

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (3)$$

Для пика K_2 характерны следующие реакции:

$$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow N_2 + 8OH^- \quad (4)$$

$$NO_2^- + 5H_2O + 6e^- \rightarrow NH_3 + 7OH^- \quad (5)$$

В отличие от Cu/МФ-4СК/УВ композиты Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ проявляют слабую активность по отношению к реакции электровосстановления нитрат-ионов (рис. 1). Определенный при E = –1.1 В X_v-критерий составляет величину, равную 0.73, что указывает на адсорбционные осложнения механизма электродного процесса, вследствие чего и проявляется низкая активность Cu/МФ-4СК/ТУ. На Cu/МФ-4СК/УНТ электровосстановление нитрат-ионов также протекает с адсорбционными осложнениями (X_v-критерий = 0.72).

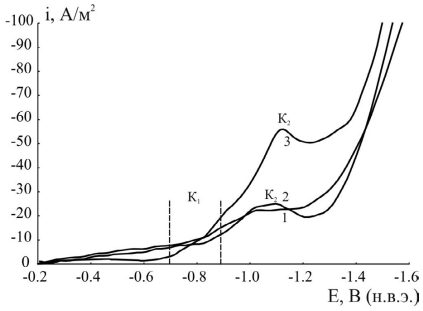


Рис. 1. Вольтамперные кривые *i-E* электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH+0.01 М $NaNO_3$ с разверткой потенциала v = 0.02 В/с на композитах: 1 — Cu/МФ-4СК/УНТ (m_{Cu} = 256 мкг/см²), 2 — Cu/МФ-4СК/ТУ (m_{Cu} = 244 мкг/см²), 3 — Cu/МФ-4СК/УВ (m_{Cu} = 263 мкг/см²)

С увеличением содержания меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ удельный ток возрастает и при достижении количества меди 90 мкг/см² практически не меняется, что характерно и для тока, нормированного на истинную площадь поверхности (табл. 1). Скорее всего, такая зависимость может быть связана с тем, что удельная поверхность перестает меняться с увеличением количества меди в композитах. Поскольку размер частиц меди с увеличением её количества изменяется незначительно, наблюдаемые изменения истинной плотности тока от содержания меди не связаны с размерным эффектом.

Электровосстановление нитрат-ионов протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, о чем свидетельствует нелинейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00935_а), Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 675).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reyter, D., Chamoulaud, G., Belanger D., Roue, L.* Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling // J. of Electroanalytical Chemistry. 2006. No. 1(596). P. 13—24.

ОЦЕНКА ДИФФЕРЕНЦИИ ВКЛАДОВ СОСТАВЛЯЮЩИХ ρ-КОМПОНЕНТНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ АДДИТИВНОСТИ

© 2015 В. И. Вигдорович[1], П. Н. Бернацкий[2], Н. В. Шель[3], Л. Е. Цыганкова

[1]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов
[2]ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»
[3]ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

В условиях использования антикоррозионной ингибиторной защиты принято считать, что наблюдаемое экспериментально снижение коррозионного воздействия среды на металлы целиком обусловлено присутствием индивидуального или смесевого ингибитора. Между тем активное начало таких продуктов, как правило, адсорбируется из газовой или жидкой фаз не на ювенильной поверхности, а на самопроизвольно формирующихся оксидных, полисульфидных, карбонатных и других фазовых образованиях, образуя комплексную защитную систему (далее система). Иной маршрут может быть связан также с самопроизвольным формированием защитной твёрдой фазы, на которую принудительно наносится ингибитор, вводимый в растворитель — основу (РО), например, индивидуальный углеводород, нефтяное или синтетическое масло. Причём РО часто далеко не индифферентен как защищающий от коррозии компонент ρ — компонентной защитной системы, в которой ρ всегда целочисленно и больше 1.

Ранее [1—3] рассмотрен метод дифференциации вкладов такой системы с ρ = 2 (твердофазная, самопроизвольно образующаяся плёнка и сорбирующийся ингибитор). Однако предложенный подход легко можно распространить и на ρ > 2, что позволяет оценить эффективность каждого компонента многомодальной системы.

Пусть в начальный момент времени от начала процесса скорость коррозии (СК) изучаемого объекта в исследуемой среде в отсутствие защиты равна K_1, а ко времени τ уменьшилась (что характерно при ингибировании) до K_2 за счёт самопроизвольного формирования или модификации твердофазной плёнки (ТФП). При использовании (появлении) дополнительно второго компонента защитной системы, например, неингибированного РО, к тому же моменту τ СК системы составила K_3. Тогда защитное действие ТФП Z_1 к моменту времени τ оценивается из зависимости:

$$Z_1 = (K_1 — K_2)/K_1$$

А вклад РО составит к τ соответственно Z_2:

$$Z_2 = (K_2 — K_3)/K_1$$

Введение третьего, четвёртого, в целом, ρ — того компонента системы приводит к величинам Zρ, получаемым из зависимостей:

$$Z_3 = (K_3 – K_4)/K_1$$

$$Z_4 = (K_4 – K_5)/K_1$$

$$Z_\rho = (K_m – K_n)/K_1$$

Суммарный защитный эффект, оцениваемый обычно экспериментально, равен:

$$Z_\Sigma = \sum_{i=1}^{\rho} Z_i$$

Предложенный подход очень прост, доступен, позволяет оценить Z_i любого *i*-го компонента системы, время нарушения стационарности системы и защитную эффективность при этом всех компонентов системы. Требуется лишь метод, позволяющий фиксировать скорость коррозии к любому заданному моменту τ (поляризационное или электрохимическое сопротивление (в результате изменения параметров образцов), давление накапливающегося в аккумуляторе водорода и др.). С его использованием легко фиксируется достижение во времени τ_c защитной ρ-компонентной системой стационарного состояния, которое представляет решающий параметр для практического использования таких формирований. Изучаемыми компонентами системы могут стать составляющие смешанных ингибиторов, их концентрации, принудительно последовательно наносимые образования (плазменно-электронное оксидирование, затем супергидрофобный нанослой и др.).

Недостатком предложенного метода является постулирование по умолчанию аддитивного действия компонентов системы. Упрощённый подход обусловлен тем, что сегодня нет методов количественной оценки их синергетического или антагонистического взаимовлияния. В настоящее время аддитивность, к сожалению, практически постоянно используется в различных областях науки. Вместе с тем, предложенный подход позволяет качественно достаточно надёжно оценивать вклады компонентов защитных систем и тем самым их эффективно создавать.

В докладе приводятся экспериментальные данные, характеризующие вклад в защитное действие компонентов ряда многомодальных систем (ρ > 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вигдорович В. И., Закурнаев С. А.* Оценка вкладов полисульфидной плёнки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 17—22.

2. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Федотова Л. И.* Оценка парциальных вкладов защитной фазовой плёнки и ингибитора в торможение коррозии металлов // Практика противокоррозионной защиты. 2010. № 1 (55). С. 55—62.

3. *Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel N. V.* Addition of surface polysulfide film to the inhibitor protective action against hydrosulfide of carbon steel // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. No. 6. P. 626—628.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2015 В. И. Вигдорович[1], Л. Г. Бойнович[2], Л. Е. Цыганкова[3], А. М. Емельяненко[2], К. А. Емельяненко[2], А. А. Урядников[3], А. А. Костякова[3]

[1] ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов
[2] ФГБОУ «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
[3] ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

Исследовано электрохимическое и коррозионное поведение углеродистой стали в 0,5 М NaCl. Сравнивалось характеристики трех типов образцов, армированных в оправу из отверждённой эпоксидной смолы ЭД-5: стали без дополнительной обработки, стали с супергидрофобным покрытием типа 1 и стали с супергидрофобным покрытием типа 2. Для получения покрытия типа 1 поверхность стали текстурировали с применением ИК лазерного излучения наносекундной длительности с последующей хемосорбцией метокси — {3 — [(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 — пентадекафторoктил) — окси] — пропил}- силана из раствора в декане. При такой обработке толщина супергидрофобного покрытия, включающего текстурированный слой металла и адсорбированный монослой гидрофобного агента, составляла «100 мкм. Для получения покрытия типа 2, на покрытие типа 1 наносили дополнительный нанокомпозитный слой, состоящий из агрегатов наночастиц аэросила, покрытых тем же гидрофобным агентом.

После хемосорбции гидрофобизатора образцы выдерживали не менее 336 часов при комнатной температуре для кросс-сшивки в слое гидрофобного агента. Угол смачивания на исходном образце стали составлял 85,3±2,7°, на супергидрофобных образцах обоих типов составлял 168±1,5°. Остальные использованные методы — общепринятые.

Сразу после погружения в рабочий раствор $E_{кор}$ стали близок к –0,420 В, а металл корродирует в активном состоянии с кислородной деполяризацией. Величины $dE_к/dlgi_к$ и $dE_a/dlgi_a$ равны соответственно 0,070 и 0,100 В, а скорость коррозии К, по данным экстраполяции тафелевского участка анодной ветви поляризационной кривой (ПК) на $E_{кор}$ равна 0,05 г/м²ч. Реальный коэффициент активности анионов хлора равен 0,528, а $a_{Cl^-} \approx 0{,}290$ моль/л.

Потенциал коррозии $E_{кор}$ гидрофобном покрытии типа 1 через 0,25 ч после погружения в рабочий раствор близок к –0,140 В (здесь и далее по н. в.ш.) при $b_a = 0{,}070$ В. На катодной ветви ПК наблюдаются участки предельного тока (рис.1), которые, в первом приближении, переходят в область потенциалов разряда воды (первая серия электродов).

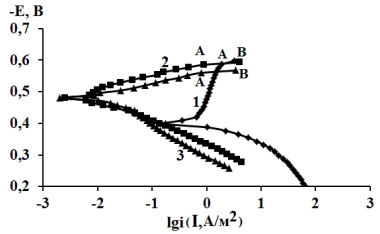


Рис. 1. Поляризационные кривые стали через 0,25 ч. после погружения в 0,5 М раствор NaCl. Гидрофобизация: 1 — отсутствует; 2—1-я серия, 3—2-я серия. Здесь и далее: поляризационные кривые сняты при комнатной температуре в аэрируемых растворах на стационарном электроде

Величина К близка к 0,009 г/(м²ч), что получено тем же методом. Защитное действие γ супергидрофобного покрытия составляет 60 раз, где $\gamma = K_0/K_г$ а K_0 и $K_г$ —

соответственно скорости коррозии исходной стали и стали с покрытием типа 1, и лимитируется кинетикой анодной реакции. Величина $E_{кор}$ супергидрофобных электродов второго типа ≈ –0,120 В, $i_{пред.кат.}$ ≈ 0,44 А/м², γ остаётся тем же.

Картина, наблюдаемая после 24 — часовой выдержки в рабочем растворе приведена на рис. 2.

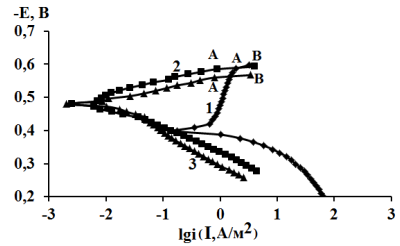


Рис. 2. Поляризационные кривые стали в 0,5 М растворе NaCl после 24-х часового воздействия коррозионной среды. Гидрофобизация: 1 — отсутствует; 2 — образцы 1-й серии, 3 — образцы 2-й серии. Остальное см. рис. 1

$E_{кор}$ гидрофобизированной стали снижается до –0,480 В, на катодной ветви ПК появляется участок (АВ), предположительно, разряда воды ($E_{нач}$ ≈ –0,7 В), $b_к$ снижается до 0,040 В. $E_{кор}$ супергидрофобных электродов второго типа — 0,480 В, $i_{кор}$ ≈ 0,01 А/м² (≈ 0,01 г/м²ч), т. е. γ=120 раз.

Через 48 ч воздействия среды, по видимому, за счёт торможения катодного процесса(детали в докладе) $E_{кор}$ ≈ –0,550 В и γ=106 раз. Наконец, через 72 ч величина γ стабилизируется на уровне 23±3 (рис.3).

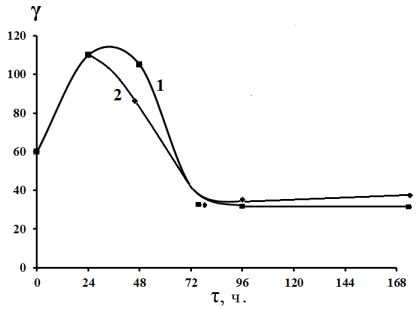


Рис. 3. Зависимость защитного действия гидрофобизирующего покрытия от продолжительности коррозионного воздействия 0,5 М раствора NaCl при комнатной температуре (аэрированный раствор). 1 — образцы 1-й серии, 2 — образцы 2-й серии.

В докладе интерпретируются наблюдаемые закономерности.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ, ПОКРЫТОЙ ТОНКИМИ МАСЛЯНЫМИ ПЛЁНКАМИ

© 2015 В. И. Вигдорович[1], Л. Е. Цыганкова[2], Н. В. Шель[3], Л. Г. Князева[1], П. Н. Бернацкий[2], А. А. Урядников[2], Е. Г. Кузнецова[1]

[1] ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов
[2] ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»
[3] ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет.
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

При комнатной температуре исследованы кинетические особенности парциальных электродных реакций на углеродистой стали, покрытой плёнкой синтетического масла (20±2 мкм)в трёх сериях растворов электролитов: NaCl ($C_{соли}$, моль/л: $5\cdot10^{-4}$—10^{-2}), HCl ($C_{кислоты}$, моль/л: $5\cdot10^{-4}$—10^{-2}), x M HCl + +(1–x) M NaC1, x = $5\cdot10^{-4}$—10^{-2} моль/л.

Для оценки кинетических параметров использованы коэффициенты активности отдельных ионов в предположении отсутствия поверхностной активности катионов Na^+, масло — Мобил-1. Оценивалась возможность появления омической составляющей потенциала ($\Delta E_{ом}$).

В растворах хлорида натрия с исходной величиной pH — 5,8—5,9 (в силу присутствия CO_2 в аэрированной среде), независимо от $C_{соли}$ (негидролизующиеся катион и анион) вклад суммарной реакции:

$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

в интегральный катодный ток $i_к$ ничтожен, так как $C_{H^+} \approx 10^{-6}$ моль/л. Величина $i_{к,\,пред}$ в 10^{-3} M NaC1 составляет 0,20—0,30 А/м² и практически не зависит от присутствия барьерной плёнки. Подобная картина сохраняется и с ростом a_{Cl^-}, хотя $i_{к,\,пред}$ увеличивается до 0,40 А/м². Возможные причины рассмотрены в докладе. Наличие масляной плёнки не ведёт к существенному возрастанию $\Delta E_{ом}$, $dE/d\lg i_a$ (i_a — анодная плотность тока) ≈ 0,080В; $d\lg i_a/d\lg a_{Cl^-} \approx -1,0$, но присутствие плёнки несколько снижает абсолютное значение этой величины без изменения знака. При достаточной катодной поляризации помимо суммарной реакции:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

наблюдается разряд воды:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

(начальная с $E_к \approx -0,7$ В по н. в.ш).

В растворах 2-й серии даже в присутствии $5\cdot10^{-4}$ HCl наблюдаются протяжённые тафелевские участки на анодной ветви поляризационной кривой, $dE/d\lg i_a$ — 0,055 ± 0,005 В независимо от наличия масляной плёнки, либо 0,065 ± 0,005 В. Величина $\lg i_a/d\lg C_{H^+}$ близки к –1,5 (механизм Хойслера) или несколько снижается по абсолютной величине.

Учитывая, что хлорид-ион поверхностно активен на стали, его действие нивелировали использованием сред третьей серии с постоянной ионной силой и $a_{Cl^-} \approx$ const. В подобных условиях независимо от наличия или отсутствия масляной плёнки получены следующие кинетические параметры: $dE/d\lg i_к$ = 0,110±0,005 В, но протяжённость катодных участков РВВ мала, $d\lg i_{к,\,пред}/d\lg a_{H^+} \approx 1,0$; $d\lg i_к/d\lg a_{H^+} \approx 1,5$; $d\lg i_a/d\lg a_{H^+} < 0$ и её значение заметно меньше –1 (по механизму Хойслера эта величина ≈ 1, потенциодинамическая поляризация), $dE/d\lg i_a \approx 0,060$В, что также коррелирует с требованиями механизма Хойслера (быстрые измерения).

Полученные данные позволяют предположить следующее:

1. Пористость масляной плёнки весьма высока.

2. Поры, видимо, весьма подвижны по сечению, т. е. протекает постоянный процесс схлопывания и образования вновь. Подобное явление протекает с такой частотой, что создаётся впечатление работы всей поверхности стали.

3. Поры (несплошности масляной фазы) полностью заполнены раствором электролита.

Дополнительное обоснование выводов сделано в докладе.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ИПД МАГНИЯ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ

© 2015 А. Л. Габов, С. А. Пономарев, Н. А. Медведева, Н. Е. Скрябина, А. А. Хренова, А. Г. Бортник, А. Р. Рангулова, Д. В. Пьянков, D. Fruchart

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: andrus-prm@mail.ru, тел.: 8 (961) 7549776

В работе представлены результаты исследований влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) на сорбционную способность и скорость протекания катодной реакции на образцах магния.

Перед началом исследований были проведены тестовые эксперименты по влиянию условий подготовки поверхности на стабильность результатов анализа. Окончательная методика подготовки поверхности включала в себя несколько стадий: шлифование, механическое полирование и химическое травление (реактив: 0,5 мл концентрированной HNO_3, 12 мл C_2H_5OH) для выявления микроструктуры. Анализ микроструктуры осуществляли методом оптической микроскопии. Размер зерен измеряли согласно ГОСТ 21073.1 75.

Установлено, что все исследованные методы ИПД (прокатка, равноканальное угловое прессование (РКУП) и ковка) приводят к измельчению зерна исходных образцов магния (см. табл.). В ряде случаев наблюдали появление трещин и изменение формы зерен.

Концентрацию обратимого водорода ($C_н$), рассчитывали методом электрохимической экстракции, микрошероховатость (R_a) образцов определяли методом профилометрии (NewView 7300), плотность катодного тока (i_k) измеряли методом поляризационных кривых.

Показано, что существует прямая зависимость между уменьшением размера зерна и концентрацией обратимого водорода в материале. Увеличение шероховатости поверхности образцов ведет к увеличению значения плотности катодного тока, что свидетельствует об увеличении скорости реакции выделения водорода.

Таблица. Влияние условий ИПД на размер зерна (d) и электрохимические параметры образцов магния

Образец	Условия деформации	d, мкм	$C_н$, моль/м^3	R_a, нм	i_k, А/м^2 при E= –1.3В
Mg исходный		1266±128	3,08	822±18	0,32
Прокатка 1 проход	T=25 °С	604±40	2,52	744±15	1,71
Прокатка 10 проходов	T=25 °С	594±75	3,85	1123±32	3,25
Прокатка 100 проходов	T=25 °С	435±76	4,92	1392±237	6,87
РКУП	T=170 °С	74±10	7,52	1005±58	0,58
Ковка	T=80 °С	57±5	15,49	1340±83	5,62

СОСТАВ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СПЛАВЕ ВТ 5 В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ДОБАВКАМИ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ

© 2015 М. В. Герасимов[2], Н. В. Богдашкина[2], Р. Х. Залавутдинов[2], И. В. Касаткина[2], А. Д. Российская[1], А. И. Щербаков[2], А. В. Эпельфельд[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МАТИ — Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского»
e-mail: tompve-2005@yandex.ru
[2]Институт физической химии и электрохимии РАН
тел.: 8 (495) 3301592; 8 (495) 3349830

Микродуговое оксидирование (МДО) является перспективным методом формирования керамикоподобных покрытий на металлах и сплавах. Формирование оксидного слоя происходит на вентильных металлах (Al, Ti, Zr) в водных щелочных или кислых

растворах при высоких напряжениях, а на его состав и свойства существенным образом влияет состав электролита. Отдельный интерес представляет изучение влияния добавок металлов в окисной или ионной форме в электролит МДО на свойства получаемых покрытий.

В литературе имеются данные исследований о влиянии различных добавок в электролиты МДО, например, в виде частиц различной степени дисперсности, находящихся в электролите во взвешенном состоянии в виде суспензии [1]. В работе [2] в электролит для МДО сплавов титана вводили оксиды ванадия, вольфрама, молибдена и циркония как в виде диспергированных частиц оксидов, так и растворимых солей.

В настоящей работе было исследовано влияние добавок сульфата никеля (0,5 или 5 г/л NiSO4) в силикатно-щелочной электролит на состав и свойства покрытий, формируемых на титановом сплаве ВТ 5 (4,3—6,2 % Al, остальное титан) методом МДО.

Увеличение содержания сульфата никеля в электролите на порядок существенно изменяет состав и характеристики полученных покрытий. При содержании в электролите 0,5 г/л NiSO4 в покрытии преобладают кислород и кремний, в то время как при содержании 5 г/л NiSO4 — кислород и титан. С учетом толщин полученных слоев, это может свидетельствовать о затруднении процесса формирования материала МДО-покрытий за счет силикатного компонента электролита при повышенном содержании сульфата никеля в нем.

Кремний, титан, алюминий и никель должны находиться в МДО-покрытии в виде оксидов, по стехиометрии близкой к SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 и NiO соответственно, что косвенно было подтверждено расчетами на основании полученных данных элементного состава покрытия.

Состав оксидных слоев должен влиять на характеристики сформированных покрытий, в частности на электрофизические. Наблюдается высокое удельное электрическое сопротивление, причем для МДО-покрытий, полученных в электролите, содержащем 5 г/л $NiSO_4$, оно в 3,5 раза выше, чем для покрытий, полученных в электролите с 0,5 г/л $NiSO_4$ (31 против 8 ГОм·м).

Анодные поляризационные кривые в 25 % HCl для сплава ВТ 5 и образцов с МДО-покрытиями имеют сходный характер, однако, токи для покрытия, полученного в электролите с добавками 0,5 г/л $NiSO_4$, примерно на полпорядка меньше. Это может быть связано как с меньшей сквозной пористостью, так и повышенной толщиной и составом покрытия, состоящего преимущественно из оксида кремния в случае добавки в электролит 0,5 г/л $NiSO_4$.

Данные анодных поляризационных кривых коррелируют со временем до снятия (полного разрушения) оксидных покрытий. Так меньшим значениям тока на анодной поляризационной кривой с МДО-покрытием, сформированным в электролите с добавкой 0,5 г/л сульфата никеля, соответствует большее время до разрушения покрытия.

Таким образом, образцы с МДО-покрытием, полученным в электролите с добавками 0,5 г/л $NiSO_4$, показали более высокую коррозионную стойкость в соляной кислоте по сравнению с таковыми, полученными в растворе с добавлением 5 г/л сульфате никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисов А. М., Крит Б. Л., Людин В. Б., Морозова Н. В., Суминов И. В., Цыганов Д. И., Эпельфельд А. В., Семенова Н. Л.* Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах–суспензиях. Ч. 3 // Технологии живых систем. 2013. Т. 10. № 6. С. 37—47.

2. *Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В., Ярошок Т. П.* Формирование покрытий оксидами редких металлов на сплавах титана в микродуговом режиме // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 8. С. 34—37.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПЕРХЛОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2015 Е. Ю. Горбачева, Н. Д. Соловьева, М. С. Бирюков, В. В. Чадина

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»
e-mail: tepeti@mail.ru, тел.: 8 (8453) 95—35—53, факс: 8 (8453) 95—35—53

Свинцовые покрытия находят применение в производстве химических источников тока, а также обеспечивают изделиям коррозионную стойкость, защиту от радиационного воздействия. Поэтому работы, направленные на изменение свойств формирующихся покрытий, не теряют своей актуальности. Для обеспечения мелкозернистости, равномерности осадков и хорошего сцепления с материалом основы. В настоящей работе изучалась кинетика электроосаждения свинца из перхлоратного электролита. С целью получения более мелкокристаллических осадков в состав электролита свинцевания вводилась синтезированная добавка ПАВ (5 — фенил — 3 — (3,4 — диметоксибензилиден) — 3Н — фуран — 2 — он).

Электроосаждение свинцового покрытия проводилось на стальную основу (сталь 08 КПТ ГОСТ 503—81). Поверхность стали предварительно подвергалась нескольким стадиям обработки: механической обработке, обезжириванию; электрохимическому катодному обезжириванию в растворе КОН- 250 г/л; декапированию в соляной кислоте (5 %); электрохимическому оксидированию в растворе КОН- 550 г/л + $NaNO_3$—125 г/л. Использовались два состава электролита: — перхлоратный без добавки ПАВ: $Pb(ClO_4)_2$–100 г/л + $HClO_4$ 8 г/л; — перхлоратный с добавкой ПАВ: $Pb(ClO_4)_2$–100 г/л + + $HClO_4$ 8 г/л + ПАВ.

Электрохимическое восстановление Pb проводилось в гальваностатическом режиме, при варьировании плотности тока от 10 до 50 мА/см². Выбор диапазона плотностей тока основывался на анализе литературных источников и ранее полученных экспериментальных данных [1, 2]. Толщина покрытия составляла 30 мкм. На рис. 1 представлены примеры E, *t* кривых электровосстановления Pb из изучаемых растворов электролитов.

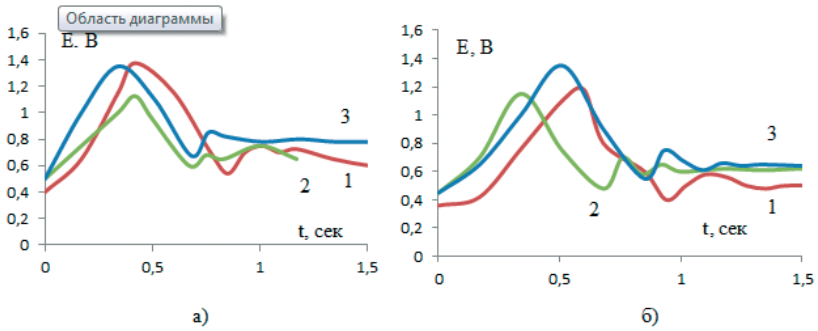


Рис. 1. ГСК осаждения свинца на стальную основу, обработанную из перхлоратного электролита: *а*) с добавкой ПАВ; *б*) без добавки ПАВ, *t* = 25 °С, *i*, мА/см²: 1) 10; 2) 30; 3) 50

При увеличении плотности тока период скачкообразного изменения потенциала увеличивается, возрастает глубина минимума потенциала. По-видимому, сказываются адсорбционные процессы на границе раздела фаз электрод–электролит: адсорбция разряжающихся ионов Pb^{2+}, водорода, а в электролите с добавкой — поверхностно–активных веществ. Подтверждением адсорбционных процессов может служить изменение поляризационной емкости процесса, рассчитанной по уравнению:

$$C_{пол} = \frac{i}{(\partial E / \partial t)}$$

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Введение добавки ПАВ в электролит приводит к изменению границы раздела фаз: увеличению адсорбированных частиц, и как следствие этого наблюдается снижение величины поляризационной емкости при плотности тока 10 и 15 мА/см². Однако, в интервале плотностей от 20 мА/см² до 30 мА/см² происходит увеличение поляризационной емкости, по сравнению с процессами протекающими в электролите без добавки ПАВ, что может быть связанно с изменением адсорбции ПАВ при данных плотностях тока. Приблизительно одинаковые значения поляризационной емкости для электролита с добавкой и без ПАВ нельзя отнести только к изменению механизма действия ПАВ при данных плотностях тока, т. к. необходимо учитывать адсорбцию всех катионоактивных частиц в электролите.

Таблица 1. Поляризационная емкость процесса электровосстановления Pb на стали при 25 °С

$C_{пол}$, Ф/см²	*i*, мА/см²					
	10	15	20	30	40	50
Перхлоратный электролит с добавкой ПАВ	0,0033	0,0028	0,0106	0,0200	0,0100	0,0187
Перхлоратный электролит без добавки ПАВ	0,0046	0,0054	0,0066	0,0091	0,0180	0,0222

Анализ морфологии электроосажденного покрытия из изучаемых составов электролита показал, что в присутствии добавки ПАВ формируется мелкозернистая. равномерная структура осадка во всем диапазоне катодных плотностей тока.

Установлено, что синтезированная добавка ПАВ оказывает влияние на скорость электровосстановления свинца из перхлоратного электролита и способствует формированию мелкокристаллического осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боженова Е. Ю., Горбачев Н. В., Соловьева Н. Д., Шпак И. Е.* Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. Саратов, Сарат. гос. техн. ун-т. 2008. С. 64—67 .

2. *Горбачева Е. Ю., Соловьева Н. Д.* Перспективные полимерные композиционные материалы. Доклады Международной конференции «Композит-2013». Саратов, 2013. С. 246—248.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТОКОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКСИДООБРАЗОВАНИЯ НА ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНОЙ МЕДИ

© 2015 С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, Т. М. Китаева

Воронежский государственный университет
e-mail: sg@chem.vsu.ru, тел.: +7 (473) 2208546, факс:+7 (473) 2208755

Применение оксидов в современных полупроводниковых технологиях обусловлено набором их структурно-чувствительных свойств, таких как, ширина запрещенной зоны, характер проводимости, концентрация дефектов структуры, оптическая плотность и т. д. Условия получения, состав раствора и кристаллическое состояние подложки могут заметно влиять на структурно-чувствительные свойства растущих оксидных фаз.

Один из вариантов управления свойствами оксидной фазы — использование в качестве подложки структурно-разупорядоченного металла, в частности, меди, полученной в результате селективного растворения Cu-Zn сплавов.

Основная методологическая проблема в этом случае — определение парциальных токов активного анодного растворения и оксидообразования, а также расчет толщины сформировавшихся оксидов. В связи с развитием нанотехнологий особый практический интерес представляют наноразмерные оксидные пленки.

Цель данной работы — определить выход по току процесса оксидообразования и толщину наноразмерных оксидных пленок, анодно сформированных в щелочном растворе на Cu-Zn сплавах, подвергнутых предварительному анодному селективному растворению.

Селективное растворение осуществлялось в деаэрированном 0,01M HCl + 0.09M KCl в области потенциалов, не превышающих критические, а потому развитие поверхности исключено. Процесс протекает в режиме твердофазной диффузионной кинетики с образованием вакансионно-дефектного слоя меди в приповерхностной зоне сплава [1]. С ростом потенциала селективного растворения увеличивается коэффициент взаимодиффузии компонентов сплава и концентрация сверхравновесных вакансий. Систематичной зависимости этих параметров от концентрации цинка в сплавах не наблюдается.

В деаэрированном 0,1M KOH на вакансионно-дефектной меди осуществляется анодный рост оксидов Cu(I) и Cu(II) при тех же потенциалах, что и на компактной меди. Выходы по току образования оксида Cu(I) составляют практически 100 %, как и на компактной меди [2]. В результате толщина, скорректированная на токовую эффективность, совпадает с оценочной, за исключением Cu30Zn, где выход по току составляет лишь 60—70 %. Образование оксида Cu(II) на меди протекает с меньшей токовой эффективностью (около 60 %) из-за пористой структуры пленки, не препятствующей активному растворению меди [2]. На сплавах Cu20Zn и Cu30Zn выходы по току образования оксида Cu(II) составляют около 80 %, а на Cu15Zn — 50 %, что приводит к заметному уменьшению скорректированной толщины по сравнению с оценочной. Потенциал предварительного селективного растворения не оказывает заметного влияния на значения выходов по току.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козадеров О. А., Введенский А. В.* Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2004. 288 с.

2. *Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н., Введенский А. В.* Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 164—175.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА КЛАСТЕРАХ IB-МЕТАЛЛОВ Me_n (n = 1 – 8)

© 2015 А. А. Дорошенко, И. В. Нечаев, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: doroshenko@chem.vsu.ru

Металлические нанокластеры являются перспективными каталитическими материалами и широко используются во многих областях деятельности человека (гелиотехника, биотехнологии, фармацевтика, медицина, фотоника, нанооптика, плазмоника и др.). Малые частицы проявляют особые свойства вследствие значительно большей доли поверхностных атомов в сравнении с объемными, благодаря чему кластеры с количеством атомов менее 10 проявляют максимальную каталитическую и электрокаталитическую активность.

В данной работе осуществлено квантовохимическое моделирование взаимодействия молекулы кислорода с кластерами металлов IB-подгруппы, содержащими от одного до восьми атомов. Цель работы заключается в установлении зависимости характеристик процесса адсорбции O_2 от размера и формы металлического кластера, а также в определении величины адсорбционного сдвига частоты характеристического колебания O–O и изменения его интенсивности.

Расчеты проведены с помощью программного пакета Gaussian 03 в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0. Для атомов металлов использован псевдопотенциал SDD, а для атомов O — стандартный базис *aug*-cc-pVDZ.

Обнаружено, что на кластерах золота молекула кислорода адсорбируется преимущественно в положение *top*, меди — *bridge*, а в случае кластеров серебра адсорбция осуществляется в положения *top* и *bridge* примерно с равной вероятностью.

Установлено, что количество атомов в металлическом кластере оказывает существенное влияние как на энергетические параметры процесса адсорбции, так и на характеристики самого адсорбата. Соответствующие зависимости носят осциллирующий характер, что является следствием проявления наноразмерного эффекта. Наибольшие значения энергии адсорбции, величины натурального заряда на адсорбате, а также межъядерного расстояния O-O характерны для кластеров меди.

Рассчитанные величины адсорбционного сдвига характеристического колебания адсорбата лежат в диапазоне 80—900 $см^{-1}$, соответствующие значения преимущественно изменяются в ряду: Au < Ag < Cu. Интенсивность этого колебания значительно возрастает при адсорбции на большей части кластеров серебра и меди и на всех кластерах золота, достигая значений свыше 3500 км/моль, при этом наибольшие значения характерны для кластеров золота.

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Zn СПЛАВАХ

© 2015 Д. С. Елисеев, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: ximik001@yandex.ru, тел.: +7 (473) 2208546, факс: +7 (473) 2208755

Структурные свойства анодно сформированных оксидных фаз зависят от условий их образования и параметров подложки. В данной работе фотоэлектрохимическими методами с привлечением импедансометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) определены структурно-зависимые параметры тонких (~15 нм) оксидных пленок, анодно сформированных на гомогенных Cu-Zn сплавах, подвергнутых предварительному селективному растворению. В ходе селективного растворения образуется химически измененный поверхностный слой, обогащенный медью [1, 2], поэтому образование оксидов цинка в работе не рассматривается. Оставшаяся на поверхности медь является структурно-разупорядоченной из-за высокой концентрации сверхравновесных вакансий, генерированных в ходе растворения цинка [2]. Вакансионная дефектность меди способна интенсифицировать протекающие на ней анодные процессы и изменить структурно-зависимые свойства растущих оксидов. Цель работы — выявить особенности анодного роста и свойств оксидов Cu(I) и Cu(II) на вакансионно-дефектной меди.

Установлено, что вакансионная дефектность поверхностного слоя сплава увели-

чивается с ростом потенциала селективного растворения в деаэрированном 0,01 M HCl + 0.09 M KCl. Рост оксидов меди в деаэрированном 0,1 M KOH протекает в твердофазно-диффузионном режиме при тех же потенциалах, что и на компактной меди. Об интенсификации процессов оксидообразования свидетельствует тот факт, что эффективная константа массопереноса анодного роста оксидов Cu(I) и Cu(II) на сплавах заметно выше, чем на компактной меди. Повышение скорости оксидообразования приводит к уменьшению размеров отдельных кристаллов оксида Cu(I), что подтверждено результатами СЭМ.

По величине фототока рассчитаны структурные и оптические характеристики оксида Cu(I), сформированного на сплаве Cu10Zn после его селективного растворения. Значения максимального фототока и коэффициента поглощения света в оксидах, сформированных на сплаве и компактной меди, близки. Ширина области пространственного заряда немного снижается, а концентрация акцепторных дефектов повышается при переходе от компактной к вакансионно-дефектной меди. Начальная амплитуда фотопотенциала в оксиде, сформированном на вакансионно-дефектной меди, также немного выше по сравнению с компактной подложкой, что свидетельствует о более высокой степени отклонения состава оксида от стехиометрического. Действительно, концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II), рассчитанная по методу Мотта-Шоттки, незначительно увеличивается с ростом вакансионной дефектности медной подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pickering H. W., Wagner C.* Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. No. 7. P. 698—706.

2. *Козадеров О. А., Введенский А. В.* Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2014. 288 с.

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Ag, Pd-СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ

© 2015 Е. В. Иконникова, О. А. Козадеров, А. В. Введенский, М. В. Гречкина, А. М. Возгорьков

Воронежский государственный университет
e-mail: iev.vsu@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208538, факс: 8 (473) 2208755

Процесс селективного растворения (СР) гомогенных сплавов при закритических условиях анодной поляризации включает не только ионизацию электроотрицательного компонента А, но и рекристаллизацию электроположительного металла В в собственную фазу. Такой процесс лежит в основе перспективного нанотехнологичного способа получения электродных материалов с устойчивой высокоразвитой пространственной микро- и нанопористой структурой.

В ходе закритического СР значения истинной площади S и фактора шероховатости поверхности f_r электрода увеличиваются во времени [1]. Следовательно, для корректного установления кинетики селективного растворения необходимо использование транзиентов степени развития поверхности.

Для определения локальных характеристик геометрической неоднородности поверхности электрода в работе использовались атомно-силовая микроскопия (АСМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ). Нестационарные электрохимические измерения, такие как хроноамперометрия и вольтамперометрия, позволили оценить интегральные морфологические параметры поверхностного слоя сплава.

Исследовались поликристаллические гомогенные сплавы системы Ag-Pd с атомной долей палладия x_{Pd}=4 и 8 ат. %, истинно селективное анодное растворение которых в деаэрированном кислом нитратном растворе не сопровождается оксидо- и солеобразованием. Критические потенциалы и заряды, отвечающие началу развития поверхности сплавов, оценивали хроноамперометрически [2, 3].

АСМ-исследования реализованы на приборе Solver P47PRO с кремниевым кантилевером NSG 20, покрытым золотом, в полуконтактном режиме сканирования образца; РЭМ-фотографии получены на приборе JSM-6510LV (JEOL Ltd). Среднеквадратичная шероховатость поверхности найдена по данным обработки АСМ-изображений в программе Gwyddion.

Для оценки степени развития поверхности $f_r(t)$ использовали два независимых метода: микроскопический (по данным АСМ) и электрохимический (вольтамперометрия), когда степень развития поверхности определяли согласно [4] по отношению емкостей двойного электрического слоя на морфологически развитом и исходном электродах.

Значительные морфологические изменения электродной поверхности исследуемых Pd-содержащих сплавов в ходе их анодного селективного растворения, сопровождающегося вытравливанием серебра из поверхностного слоя сплава и необратимой рекристаллизацией палладия в собственную фазу, при закритических потенциалах и зарядах подтверждаются микроскопически. При сдвиге потенциала в положительную область и одновременном пропускании большего электрического заряда формируются новые, и одновременно углубляются прежние каналы, выемки, трещины. Также увеличиваются значения средней арифметической R_a и средней квадратической R_q шероховатостей.

Получены уравнения для транзиента степени развития поверхностного слоя сплавов, согласно которым значение f_r линейно увеличивается во времени. Анализ АСМ-данных показывает, что наблюдаемая линейная зависимость обусловлена квадратичным ростом средней высоты неровности во времени при неизменном среднем расстоянии между соседними неровностями.

Найденные соотношения для $f_r(t)$ позволяют рассчитать истинную площадь поверхности Ag, Pd-электродов. Знание зависимости локальных параметров от параметров режимов анодной модификации дает возможность получения электродных материалов с заранее заданными локальными характеристиками поверхности.

АСМ- и РЭМ-исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета (ЦКПНО ВГУ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки Российской Федерации в рамках Государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг. (проект № 675).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маршаков И. К. и др.*. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов // Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.

2. *Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В.* Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. IV. Система Ag-Pd|Ag^+/ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 346—353.

3. *Козадеров О. А., Введенский А. В.* Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов // Воронеж: Изд.-полигр. центр «Научная книга», 2014. 288 с.

4. *Trasatti S., Petrii O. A.* Real surface area measurements in electrochemistry // Pure&Appl. Chem. 1991. V. 63. № 5, P. 711—734.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА, ВИСМУТА И ИХ СПЛАВОВ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2015 М. А. Казьмина, А. Г. Бережная

Южный федеральный университет
e-mail: ber@sfedu.ru

Исследовано анодное поведение свинца, висмута и их сплавов эвтектического, до- и заэвтектического составов в растворе гидроксида натрия в широком диапазоне концентраций от 0.01 М до 10 М. Для чистых металлов и их сплавов наблюдалось монотонное смещение характеристических потенциалов в отрицательную область при увеличении концентрации щелочи. Показано, что при анодном растворении исследованные сплавы имеют характерные чистым металлам области устойчивости.

Согласно литературным данным [1—3], анодное поведение свинца в растворах щелочей характеризуется наличием чередования четырех основных пиков с пассивными областями, которые свидетельствуют о последовательном образовании на поверхности химических соединений свинца различной степени окисления. Полученные значения потенциалов анодных пиков удовлетворительно согласуются с расчетными потенциалами предполагаемых электрохимических процессов, указанных в [1—2] для средних концентраций щелочи.

По сравнению со свинцом висмут в щелочных средах более устойчив и имеет меньшие значения скорости растворения при всех исследованных потенциалах и pH. На анодной поляризационной кривой висмута также реализуются пики, обусловленные образованием и модификацией его соединений [4—6]. Увеличение pH приводит к облегчению пассивации и росту скорости процесса на всех характеристических участках поляризационной кривой.

Анодные поляризационные кривые сплавов имеют сходный вид и повторяют участки, характерные в большей степени для чистого висмута, что может указывать на селективный характер растворения. В отличие от чистых металлов, анодные пики сплавов в концентрированных растворах щелочи выражены слабо. Исследованные сплавы менее устойчивы, чем их компоненты, и характеризуются бóльшими значениями плотностей тока по сравнению с модельными кривыми для всех концентраций щелочи (табл. 1).

Таблица 1. Расхождения реальных (р) и модельных (м) значений плотности тока характеристических потенциалов поляризационных кривых доэвтектического, эвтектического и заэвтектического сплавов, соответственно, при концентрации щелочи 0.1 М

Состав сплава Bi: Pb, %	$E_{ап1}$, В	$i_{ап1-р}/i_{ап1-м}$	$E_{п1}$, В	$i_{п1-р}/i_{п1-м}$	$E_{д1}$, В	$i_{д1-р}/i_{д1-м}$
60:40	-0.45	4.91	-0.40	4.69	0.45	8.17
56.5:43.5	-0.50	4.39	-0.30	4.18	0.45	9.57
43.5:56.5	-0.40	4.55	-0.25	3.77	0.50	26.04
Состав сплава Bi: Pb, %	$E_{ап2}$, В	$i_{ап2-р}/i_{ап2-м}$	$E_{п2}$, В	$i_{п2-р}/i_{п2-м}$	$E_{д2}$, В	$i_{д2-р}/i_{д2-м}$
60:40	0.55	30.96	0.60	21.70	0.90	1.77
56.5:43.5	0.50	28.15	0.60	22.54	0.85	2.74
43.5:56.5	0.55	34.70	0.60	21.82	1.00	1.22

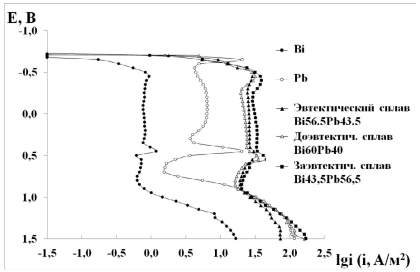


Рис. 1. Анодное поляризационные кривые висмута, свинца и их сплавов эвтектического эвтектического, доэвтектического и заэвтектического составов в 0,1 М растворе NaOH

Увеличение содержания свинца в сплаве приводит к незначительному ускорению процесса растворения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нгуен Д. К., Сухотин А. В.* Анодное растворение, пассивация и питтинговая коррозия свинца в растворах различного анионного состава // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 5. С. 822—826.

2. *Нгуен Д. К., Сухотин А. В.* О природе реакций пассивации и перепассивации свинцового анода // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1824—1828.

3. *Никольский Б. Н. и др.* Справочник химика // Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 802—805.

4. *Бережная, А. Г., Мишуров В. И., Экилик В. В.* Влияние pH на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплава эвтектического состава в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 12—15.

5. *Grubač Z., Metikoš-Huković M.* EIS study of solid-state transformations in the passivation process of bismuth in sulfide solution // J. of Electroanal. Chem. 2004. V. 565. P. 85—94.

6. *Никольский Б. Н. и др.* Справочник химика // Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 769—771.

ВЛИЯНИЕ 9-АМИНОАКРИДИНА, ОЛЕАТА И ПАЛЬМИТАТА КАЛИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА, ВИСМУТА И ИХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2015 М. А. Казьмина, А. Г. Бережная

Южный федеральный университет
e-mail: m.a.kazmina@mail.ru

Исследовано влияние концентрации олеата и пальмитата калия, а также 9-аминоакридина на анодное поведение свинца, висмута и их эвтектического сплава в 0,1 М растворе гидроксида натрия. 9-аминоакридин, олеат и пальмитат калия в качестве ингибирующих добавок были использованы ранее [1—2] и оказывали положительный эффект при анодном растворении свинца в нейтральных средах [3].

При исследовании влияния указанных добавок на анодное растворение свинца было выявлено, что при малых концентрациях наблюдается снижение плотности тока на всех участках поляризационной кривой и рост характеристических потенциалов. В случае олеата и пальмитата калия процесс депассивации при E >1.0 В имеет более сдержанный характер. Наибольшим ингибирующим эффектом обладает олеат калия и при некоторых его концентрациях исчезает первый анодный пик.

Для висмута введение в систему указанных добавок не привело к однозначному достижению ингибирующего эффекта. Согласно приведенным в табл. 1 значениям коэффициентов торможения, на некоторых участках поляризационной кривой наблюдается стимулирование процесса растворения. Исследованные добавки сдвигают характеристические потенциалы в положительную область и усиливают характерную для висмута ступень, предшествующую первому анодному пику [4].

Таблица 1. Эффективность добавок олеата калия (ОК), пальмитата калия (ПК) и 9-аминоакридина (9-АА) для висмута, свинца и их эвтектического сплава в 0.1 М растворе NaOH (фон)

	Фон	10^{-3} М ОК	10^{-3} М ПК	10^{-4} М 9-АА	Фон	10^{-3} М ОК	10^{-3} М ПК	10^{-4} М 9-АА	Фон	10^{-3} М ОК	10^{-3} М ПК	10^{-4} М 9-АА
	Висмут				Свинец				Bi56.5Pb43.5			
$E_{корр.}$, В	-0,68	-0,68	-0,71	-0,64	-0,71	-0,69	-0,70	-0,70	-0,71	-0,70	-0,68	-0,69
$E_{ступ.}$, В	-	-	-0,60	-0,60	-	-	-	-	-	-0,65	-0,65	-0,65
E_{an1}, В	-0,45	-0,65	-0,40	-0,50	-0,65	-0,60	-0,65	-0,65	-0,45	-0,25	-0,40	-0,45
γ_{an1}	-	3,13	0,66	0,43	-	43,61	3,49	2,90	-	158,7	0,85	0,88
$E_{пасс1}$, В	-0,35	-0,60	-0,35	-0,40	-0,55	-0,50	-0,60	-0,60	-0,40	-0,15	-0,35	-0,40
$\gamma_{пасс1}$	-	6,93	0,74	0,45	-	14,50	1,54	2,69	-	153,1	1,03	0,91
$E_{депасс1}$, В	0,40	-0,55	0,35	0,40	0,35	0,35	0,40	0,40	0,45	0,40	0,45	0,45
$\gamma_{депасс1}$	-	7,46	0,72	0,41	-	7,58	2,10	3,57	-	81,75	0,99	1,00
E_{an2}, В	0,45	-	0,40	0,45	0,40	0,50	0,45	0,45	0,50	0,75	0,50	0,55
γ_{an2}	-	-	0,57	0,36	-	3,95	1,19	1,41	-	0,89	0,93	0,98
$E_{репасс1}$, В	0,50	-	0,45	0,50	0,45	0,60	0,55	0,50	0,55	0,80	0,60	0,60
$\gamma_{репасс1}$	-	-	0,40	0,29	-	0,52	0,69	0,89	-	0,81	1,32	1,30
$E_{депасс2}$, В	0,85	-	0,70	0,85	0,70	0,70	0,75	0,75	0,85	0,90	0,95	0,95
$\gamma_{депасс2}$	-	-	0,47	0,27	-	0,49	0,30	2,53	-	0,47	0,94	0,82

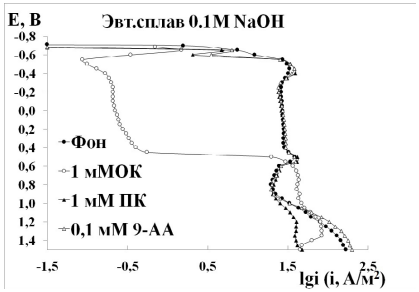


Рис. 1. Влияние органических добавок на анодное поведение эвтектического сплава висмута и свинца (Bi56.5Pb43.5) в 0,1 М растворе NaOH

Для эвтектического сплава состава Bi56.5Pb43.5, как и для висмута, при введении добавок характерно разделение ступени при потенциале –0,6 В на два последовательных пика. В случае олеата калия наблюдается и существенное снижение тока во втором пике. По аналогии с чистым свинцом, введение добавок сдерживает процесс депассивации после потенциала 1,0 В. Как видно из табл. 1, наибольшим ингибирующим эффектом для сплава, как и в случае чистых металлов, обладает олеат калия. Это может быть обусловлено его лучшей растворимостью по сравнению с пальмитатом и 9-аминоакридином и способностью образовывать собственную пленку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никольский Б. П. и д р.* Справочник химика. Л. —. М: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.

2. *Экилик Г. Н., Экилик В. В., Чернявина В. В.* Действие олеата калия на анодное поведение железа в боратно-сульфатном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 5. С. 24—27.

3. *Экилик В. В., Тихомирова К. С., Бережная А. Г.* Действие органических добавок на Анодное поведение свинца в растворах сульфата натрия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 302—310.

4. *Бережная А. Г., Мишуров В. И., Экилик В. В.* Влияние pH на коррозионно- электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплава эвтектического состава в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 12—15.

СПЕЦИФИКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

© 2015 С. А. Калужина, Т. А. Минакова

Воронежский государственный университет
e-mail: svetlana.kaluzhina@gmail.com, тел.: 8 (473) 2208538,
факс: 8 (473) 2208775

Температурный фактор является одним из определяющих и неоднозначно действующих факторов в электрохимической кинетике металлов, эффективность и направление которого существенно зависят от состояния твёрдой фазы, состава раствора электролита и явлений на фазовой границе. Особая роль температуры проявляется на пассивных металлах со сложным составом пассивирующих слоёв (как на алюминии) и в условиях локальной активации. Наблюдаемые в последнем случае неадэкватные эффекты в зоне критических температур 60—70 °С обусловлены серией явлений, обусловленных как изменением состава оксидно-гидроксидно-солевого слоя на алюминии, так и частичной его дегидратацией [1].

В настоящей работе представлены сравнительные данные по влиянию температуры на анодное поведение алюминия (Al 99,99 %) в растворах неорганических (NaCl, NaBr) и органических (глицин (Gly) и α–аланин (α–Ala)) веществ в диапазоне температур от 5 до 70 °С. Концентрации рабочих растворов варьировали от 10^{-5} М до 10^{-1} М. Для исследования роли анионов аминокислот (АК) в процессе нарушения пассивного состояния алюминия были использованы щелочной ($3\cdot10^{-6}$ М NaOH, pH=8,4) и боратный буферный (0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$, pH 8,4) фоновые электролиты.

Достоверность полученных результатов определялась применением комплекса независимых физико-химических методов (вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, оптическая микроскопия (МБС-2 и МИМ-7), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) JEOL-6380LV и энергодисперсионный анализ на приставке INCA Energy-250), совместно с рентгеноструктурным электронным микроанализом (РЭМ)

В хлорид- и бромид-содержащих средах локальная активация (ЛА) поверхности алюминия с образованием питтингов (ПТ) была обнаружена при анодной поляризации в рамках электрохимических и микроскопических исследований. При этом было установлено, что глубина (h = 3…21 мкм) и диаметр (d = 10…25 мкм) ПТ возрастают с увеличением концентрации неорганических агрессивных анионов. Интерпретация полученных результатов, проведённая с привлечением основных концепций теорий «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) и нуклеофильного замещения [2], и подтвержденная данными формально-кинетического анализа показала, что ПО на алюминии в присутствии галогенид-ионов представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа.

Повышение температуры стимулирует интенсивность ЛА алюминия в водных растворах NaCl за счет изменения состава и структуры пассивирующей пленки (формирование бемита при t = 60 °С). В боратно-хлоридном и боратно-бромидном растворах (pH=8,4), напротив, с увеличением температуры происходит торможение локальной активации вплоть до ее исчезновения при $t \geq 40$ °С при росте защитных характеристик пассивирущей пленки в целом. При этом Cl-ионы проявляют большую активность, вызывая ЛА алюминия при 20 и 40 °С, а Br-ионы действуют как активаторы лишь при 20 °С.

Совершенно иначе ведёт себя алюминий при анодной поляризации в присутствии аминокислот (АК), которые были выбраны в качестве органических активато-

ров. Анализ анодного поведения алюминия в присутствии Gly и α–Ala в средах с различным pH показал, что в водных растворах где обе АК (pH 4,8—5,8), присутствуют в цвиттер-ионной форме, металл находится в пассивном состоянии. В то же время в слабощелочных системах, в которых наиболее устойчивой является анионная форма $АК^-$, алюминий подвергается ЛА. При этом следует отметить, что диаметр и глубина ПТ, образующихся под действием использованных в работе органических веществ, значительно меньше, чем в растворах с галогенид-ионами. Обобщение опытных данных и сравнение их с известными из литературы сведениями позволило высказать предположение о механизме ЛА алюминия в присутствии анионов $АК^-$, который, с учётом адсорбционных и комплексообразующих явлений, представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа. Особый интерес представляет воздействие температуры на кинетику анодного процесса алюминия в системах с АК в водных растворах, где обе АК находятся в цвиттер-ионной форме рост температуры увеличивает скорость растворения пассивного металла. Иначе ведёт себя алюминий под влиянием температуры в боратно-глицинатных и боратно-аланинатных растворах, где пассивное состояние металла сохраняется в диапазоне $t = 20 \div 60$ °C, что, вероятно, связано со стабилизирующей ролью борсодержащих ионов и образованием достаточно устойчивых комплексов алюминия с борсодержащими ионами и глицинат-ионами., блокирующими поверхность металла.

Таким образом, на основе современных теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения высказаны предположения о механизмах ЛА алюминия, подтвержденные независимыми физико-химическими методами (электрохимическими и СЭМ/РЭМ). Установлены общие закономерности и специфические особенности влияния температуры на зарождение и развитие питтингов на алюминии в условиях ЛА. Показано, что рост температуры может как стимулировать, так и замедлять процесс ЛА в зависимости от природы пассивного слоя, типа активатора состава электролита и его pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минакова Т. А., Калужина С. А.* Влияние температурных и гидродинамических условий на локальную активацию алюминия в растворах NaCl. Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 217—220.

2. *Кузнецов Ю. И.* Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона I // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 341—351.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА

© 2015 И. В. Касаткина, А. И. Щербаков

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Известно, что компактный оксид титана обладает полупроводниковыми свойствами, в результате чего протекание электрохимического окисления на его поверхности затруднено. При анодировании титана в среде, содержащей фторид ионы, при определенных условиях удается получить регулярную нанотрубчатую структуру оксида, которая может служить основой для покрытий с целью получения каталитически активных электродов. На оксиде с пористой структурой можно ожидать более легкого протеканию окислительных реакций на барьерном слое в глубине пор. Для проверки электрохимических свойств титана с различными оксидами выбрана реакция окисления-восстановления Fe^{2+}/Fe^{3+}, равновесный потенциал которой лежит в области пассивности титана.

Опыты проводили на образцах титана, химически полированных в смеси HNO3: HF=1:1, на титане с компактным гладким оксидом, полученным анодированием в 1 М H_2SO_4, и на нанотрубчатом оксиде титана, сформированным в сернокислом растворе с добавками плавиковой кислоты при 20 В. Циклические вольтамперометрические кривые снимали вблизи равновесного потенциала окислительно-восстановительной реакции ферро-феррицианида калия. Потенциал циклировали со скоростью 100мВ/с от 25 до 425 мВ (х. с.), в некоторых случаях от –200 до +700 мВ.

Для сравнения использовали платиновый электрод, на котором окислительно-восстановительная реакция Fe^{2+}/Fe^{3+} протекает обратимо с четко выраженными анодной и катодной составляющими и равновесным потенциалом вблизи 0,22 В относительно хсэ сравнения. В отсутствие ферроцианида (кривая 2) никаких окислительно-восстановительных реакций, которые могли бы мешать исследованию данной реакции, не протекает.

На химически полированном титане анодная реакция практически полностью подавлена, а катодная существенно затруднена по сравнению с платиной, что свидетельствует о полупроводниковых свойствах оксида. Похожие результаты получаются и на компактно оксидированном титане. В данном случае оксид изначально существенно толще, но, вероятно, в нем содержатся поры, поэтому катодные токи лишь в два раза ниже, чем на тонком оксиде титана.

Исследования на нанотрубчатом оксиде показали, что первоначальные катодные токи на порядок выше, а анодная составляющую окислительно-восстановительной реакции ферро-феррицианида полностью подавлена, т. е. нанотрубчатый оксид проявляет те же полупроводниковые свойства, что и компактный.

Также исследовано влияние отжига оксидов на кинетику выбранной окислительно-восстановительной реакции. Отжиг на воздухе при 450 °C как гладкого, так и нанотрубчатого оксида, резко снижает катодные токи восстановления, не изменяя анодных свойств электродов. Особенно это заметно на нанотрубчатом оксиде, где катодные токи уменьшаются на два порядка. Таким образом, в данном интервале потенциалов отжиг нивелирует свойства оксида с нанотрубчатой структурой до уровня обычного компактного оксида титана.

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимические свойства анодированного титана, прежде всего, определяются полупроводниковой природой самого оксида. Способ формирования оксида при стационарных измерениях практически не влияет на эти свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt-Ag/C НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2015 С. А. Киракосян, А. А. Алексеенко, В. А. Волочаев, В. Е. Гутерман

Южный федеральный университет
e-mail: serezha.kirakosyan.92@mail.ru, тел.: 8 (988) 5603185

Одной из главных причин, затрудняющих использование топливных элементов (ТЭ) в коммерческих целях, является относительно высокая стоимость и недостаточная коррозионно-морфологическая стабильность электрокатализаторов в процессе работы [1]. Одним из способов снижения стоимости, производимой в ТЭ электроэнергии, является создание электрокатализаторов со структурой «оболочка-ядро», где в качестве ядра используют менее благородные (дешевые) металлы (Ag, Cu, Ni, Co и др.), поверх которых осаждают платиновую оболочку.

Цель данной работы — синтез платино-серебряных материалов со структурой «соге-

shell» (KS-13-Ag@Pt/C, KS-14-Ag@Pt/C—CO) и их сравнение относительно материалов со структурой сплава (KS-10-AgPt/C, KS-12-AgPt/C-CO). А также изучить влияние условий синтеза платино-серебрянных материалов в атмосфере CO на микроструктуру и каталитическую активность электокатализаторов.

Синтез Pt-Ag/C катализаторов проводили посредством химического восстановления из растворов H_2PtCl_6 и $AgNO_3$. В качестве растворителя был использован этиленгликоль (ЭГ). Согласно [2], анионы гликолевой кислоты, которые могут образовываться в процессе синтеза, адсорбируются на поверхности частиц металла и, действуя как стабилизирующий агент, предотвращают их агрегацию. В качестве носителя использовали графитизированную углеродную сажу Vulcan XC-72 (Cabot Corporation).

В качестве восстановителя нами был выбран формальдегид, в связи с тем, что при его окислении не образуются вещества, вызывающие устойчивое загрязнение поверхности катализатора (конечным продуктом окисления является CO2) [3, 4]. Формальдегидный метод синтеза Pt/C заключается в двухстадийном восстановлении $Pt(IV) \rightarrow Pt(II) \rightarrow Pt^0$ в щелочной среде [5]. В процессе синтеза наряду с гетерогенной происходит и гомогенная (в растворе) нуклеация Pt, в связи с чем, для осаждения наночастиц на поверхность углерода в раствор добавляют сильный электролит. Полученные электрокатализаторы изучали методами рентгенофазового анализа, гравиметрии и циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Таблица 1. Некоторые характеристики платино-серебряных материалов

Наименование образца	Средний размер кристаллитов, нм	Массовая доля Pt, % (теор.)	Массовая доля металлов Pt*Ag, %	ЭХАП, $м^2/г(Pt)$
KS-10-AgPt/C	6,7	10	21,8	41±2
KS-12-AgPt/C–CO	5,1	10	22,7	112±4
KS-13-Ag@Pt/C	16,2	10	22,5	57±3
KS-14-Ag@Pt/C–CO	18,6	10	22,1	51±3

В ходе исследования показано, что на платино-серебряные электрокатализаторы, содержащие наночастицы сплава (одновременное восстановление прекурсоров), атмосфера CO оказывает позитивное влияние на характеристики структуры и величину ЭХАП. Катализатор KS-12-AgPt/C—CO, полученный при жидкофазном синтезе в атмосфере CO, характеризуется очень высоким значением ЭХАП (около 112 $м^2/г(Pt)$). Существенного влияния атмосферы CO на структурные характеристики синтезируемых Ag@Pt/C катализаторов (последовательное восстановление прекурсоров металолов) не обнаружено. По-видимому, «избирательный» характер влияния CO обусловлен его сильной адсорбцией на поверхности растущих наночастиц платины и ее сплава и слабой адсорбцией на поверхности наночастиц серебра.

При одновременном восстановлении прекурсоров платины и серебра средний формальный размер кристаллитов существенно меньше, чем для материалов полученных последовательным восстановлением прекурсоров (рис. 1).

В процессе регистрации циклических вольтамперограмм всех исследованных Pt-Ag/C катализаторов наблюдаются анодные пики, связанные с селективным растворением серебра. Однако процесс растворения серебра быстро (после нескольких циклов развертки потенциала) заканчивается, после чего вольтамперограммы приобретают вид, характерный для платины (рис. 2).

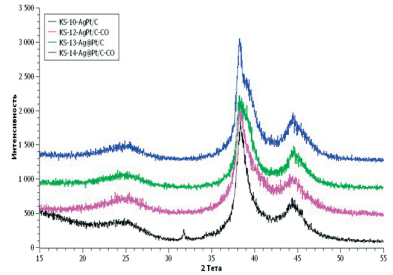


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов

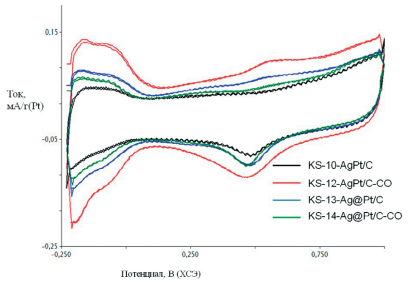


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы полученных образцов (скорость развертки 20мВ/с, электролит 0,1 M $HClO_4$, насыщенный аргоном)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багоцкий, В. С.* Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Журн. Электрохимия. 2003. Т. 39. № .9. С. 1027—1045.

2. *Qi J., Jiang L. H., Jing M. Y., et al.* Preparation of Pt/C via a polyol process — Investigation on carbon support adding sequence // Int. J. of hydrogen energy. 2011. V. 36. P. 10490—10501.

3. *Prabhuram J., Zhao T. S., Wong C. W., et al.* Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells // J. of Power Sources. 2004. V. 134. P. 1—6.

4. *Nores-Pondala F. J., Vilellab I. M., Troianic H., et al.* Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods // Int. J. of hydrogen energy. 2009. V. 34. P. 8193—8203.

5. *Zhang J., Wang X., Wu C., et al.* Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: effect of different reduction methods // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 83. № 2. P. 229—236.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe(III) НА ЗАЩИТУ СТАЛИ 08ПС В РАСТВОРАХ H_2SO_4 И H_3PO_4 КОМПОЗИЦИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И KCNS

© 2015 О. А. Киреева, Я. Г. Авдеев, И. Г. Горичев

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет»
e-mail: olga.a.kireeva@mail.ru, тел.: 8 (495) 3349555, факс: 8 (495) 3348590

Травление сталей в растворах минеральных кислот, вследствие растворения окалины и металла, сопряжено с накоплением в растворе катионов Fe(II) и Fe(III), которые могут существенно снижать защитное действие ингибиторов коррозии металлов, вводимых в травильный раствор [1, 2]. Среди причин снижения эффективности ингибиторов катионами железа отметим выведение ингибитора из коррозионной среды в результате его коагуляции и слабое торможение ингибиторами катодного восстановления Fe(III), протекающего в диффузионном режиме. Наибольшую опасность представляют катионы Fe(III), которые, присутствуя в растворе в незначительных концентрациях, могут существенно ухудшать степень защиты стали ингибиторами. Влияние Fe(II) проявляется лишь при относительно высоком содержании его в растворе. Для исследования нами были выбра-

ны растворы H_2SO_4 и H_3PO_4, применяемые на практике для удаления окалины с поверхности стали. В качестве ингибитора коррозии изучена смесь производного триазола — ИФХАН-92 и KCNS (мольное соотношение 9:1), показывающая высокие защитные эффекты при замедлении коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот [2].

Представляется целесообразным оценить влияние катионов Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали 08ПС ингибиторной смесью ИФХАН-92 и KCNS в 2 М H_2SO_4 и H_3PO_4.

Композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 и 0,5 мМ KCNS эффективно замедляет коррозию стали 08ПС в 2 М H_2SO_4 и H_3PO_4 (20÷80 °С), не содержащих катионов Fe(III) (рис. 1). В растворе H_2SO_4 коррозия замедлена в 21÷200 раз, а в H_3PO_4 — несколько выше, в 34÷366 раз. Введение в раствор 2 М H_2SO_4 катионов Fe(III), концентрацией 0,005÷0,10 М, приводит к существенной потере защитного действия ингибиторной смеси, усиливающейся при увеличении содержания железа в растворе. Напротив, в растворе H_3PO_4 влияние этих катионов на защиту стали смесью ИФХАН-92 и KCNS проявляется слабо, что сохраняет более высокие защитные эффекты.

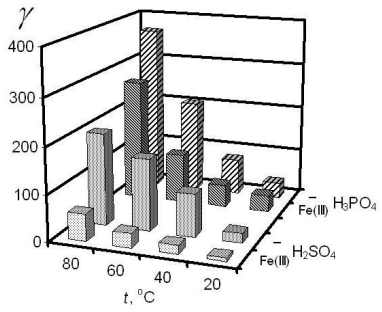


Рис. 1. Коэффициенты торможения коррозии стали 08ПС в 2 М H_2SO_4 и H_3PO_4, содержащих 0,05 М Fe(III), добавкой 4,5 мМ ИФХАН-92 и 0,5 мМ KCNS. Продолжительность опытов — 2 ч

Причиной сильного снижения эффективности ингибиторной композиции ИФХАН-92 и KCNS при защите низкоуглеродистой стали в H_2SO_4 в присутствии Fe(III) является слабое торможение ей катодной деполяризации катионов Fe(III). В растворе H_3PO_4 ингибитор сильнее подавляет восстановление Fe(III), что, в итоге, определяет более сильное торможение коррозионного процесса. Вероятно, фосфат-анионы связывают катионы Fe(III) в достаточно прочный комплекс, который, в ингибированных растворах, плохо восстанавливается на поверхности стали.

Параллельно выполненные в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4, в том числе и в присутствии катионов Fe(III), исследования в качестве ингибитора коррозии смеси известного промышленного ПАВ — катамина АБ и KCNS показали качественно сходные с композицией на основе ИФХАН-92 закономерности в защите стали, с той лишь разницей, что эта смесь показывает более низкие коэффициенты торможения и менее устойчива к действию катионов железа в обеих кислотах (рис. 2). Такие различия в защитном действии смесевых ингибиторов связаны с особенностями механизма действия их компонентов. Известно, что катамин АБ, являющийся четвертичной аммониевой солью, физически сорбируется на поверхности металла, определяя тем самым низкий защитный эффект. В основе ингибиторного действия триазолов лежит более прочное хемосорбционное взаимодействие поверхности металла и ингибитора, что, в конечном счете, приводит к более высоким ингибиторным эффектам [3].

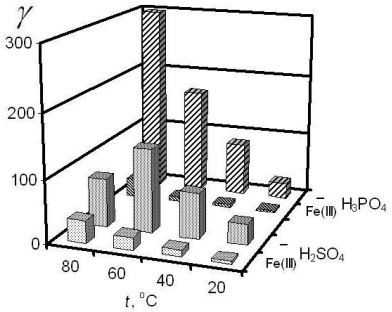


Рис. 2. Коэффициенты торможения коррозии стали 08ПС в 2 М H_2SO_4 и H_3PO_4, содержащих 0,05 М Fe(III), добавкой 4,5 мМ катамина АБ и 0,5 мМ KCNS. Продолжительность опытов — 2 ч

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдеев Я. Г., Белинский П. А., Кузнецов Ю. И., Зель О. О.* Влияние катионов железа на защиту от коррозии стали в 2М H_2SO_4 ингибитором ИФХАН-92 // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 1. С. 20—27.

2. *Авдеев Я. Г., Тюрина М. В., Кузнецов Ю. И.* Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 1. С. 18—25.

3. *Avdeev Ya.G., Luchkin A. Yu., Kuznetsov Yu. I.* Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor on Low Carbon Steel from Hydrochloric Acid Solution // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. 2013. V. 49. No. 7. P. 865—868.

ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ФАРАДЕЕВСКОГО ИМПЕДАНСА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

© 2015 В. И. Кичигин, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: kichigin@psu.ru, ashein@psu.ru, тел.: 8 (342) 2396452, 8 (342) 2396468

Реакция выделения водорода (РВВ) часто сопровождается абсорбцией водорода материалом электрода. Поскольку отвод части атомарного водорода в объем электрода изменяет зависимость степени заполнения поверхности адсорбированным водородом от потенциала электрода $\theta(E)$, изменяются и зависимости параметров импеданса РВВ от E. В данной работе рассматривается импеданс РВВ (механизм Фольмера — Гейровского) с учетом реакции абсорбции водорода (РАВ). Для РАВ принимается механизм абсорбции через адсорбированное состояние, которое идентично состоянию $H_{адс}$ в РВВ. Предполагается, что адсорбция водорода подчиняется изотерме Ленгмюра. Для простоты принято $\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}5$ (α_1 и α_2 — коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского соответственно).

Стадия собственно абсорбции может быть записана в виде:

$$H_{адс} \rightarrow H_{абс}(x = 0), \qquad (1)$$

где $H_{абс}(x = 0)$ — атом водорода в междоузлии в металле непосредственно под поверхностью металла. За реакцией (1) следует диффузия водорода вглубь металла. В предположении низких θ и малых концентраций водорода в электроде кинетическое уравнение для реакции (1) имеет вид [1]:

$$v_3 = k_3\theta - k_{-3}c_s\,, \qquad (2)$$

где k_3 и k_{-3} — константы скорости стадии (1) в прямом и обратном направлении, c_s — концентрация водорода при $x = 0$.

Анализ литературы показывает, что РАВ может протекать как с диффузионным контролем, так и с кинетическим контролем [1, 2].

1. Кинетический контроль РАВ. Если лимитирующей стадией процесса абсорбции водорода является реакция (1), то вид эквивалентной электрической схемы не изменяется по сравнению с эквивалентной схемой для РВВ без РАВ [3]. В кодах описания цепей [4] эта схема имеет вид: $R_s(C_d[R_1(R_2C_2)])$, где R_s — сопротивление раствора, C_d — емкость двойного электрического слоя, R_1, R_2 и C_2 — элементы фарадеевского импеданса. При быстрой диффузии водорода в металле стадию (1) считаем необратимой. Из уравнения баланса массы [5]:

$$q_1(d\theta / dt) = F(v_1 - v_2 - v_3)\,, \qquad (3)$$

где q_1 — заряд, требуемый для образования монослоя $H_{адс}$; v_1, v_2 и v_3 — соответственно скорости стадий Фольмера, Гейровского и абсорбции водорода (1), следует, что в стационарном состоянии:

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-2}}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + k_3}, \qquad (4)$$

где k_i и k_{-i} — константы скорости стадий в прямом и обратном направлении, индексы 1 и 2 относятся к стадиям Фольмера и Гейровского соответственно.

Общие выражения параметров R_1, R_2, C_2 существенно упрощаются при определенных соотношениях констант скорости. При $k_{-1} >> k_1$, k_2, k_{-2} (квазиравновесие стадии Фольмера):

$$R_1 = \frac{RT}{F^2}\frac{1}{k_1^0}e^{F\eta/2RT},$$

$$R_2 = \frac{RT}{F^2}\frac{k_{-1}^0}{k_1^0 k_3}e^{F\eta/RT},$$

$$C_2 = \frac{q_1 F}{RT}\frac{k_1^0}{k_{-1}^0}e^{-F\eta/RT} \qquad (5)$$

Здесь η — перенапряжение, индекс 0 относится к константам скорости при $\eta = 0$. Считается, что k_3 не зависит от перенапряжения.

В области необратимости стадий РВВ: при $k_1 >> k_2$:

$$R_1 = \frac{RT}{F^2}\frac{1}{k_2^0}e^{F\eta/2RT},$$

$$R_2 = \frac{RT}{2F^2}\frac{k_3}{(k_2^0)^2}e^{F\eta/RT},$$

$$C_2 = \frac{2q_1 F}{RT}\frac{(k_2^0)^2}{k_1^0 k_3}e^{F\eta/2RT} \qquad (6)$$

а при $k_1 << k_2$

$$R_1 = \frac{RT}{F^2}\frac{1}{k_1^0}e^{F\eta/2RT},$$

$$R_2 = -\frac{RT}{2F^2}\frac{k_3}{k_1^0 k_2^0}e^{F\eta/RT},$$

$$C_2 = \frac{2q_1 F}{RT}\frac{k_1^0}{k_3}e^{-F\eta/2RT} \qquad (7)$$

Сравнение с выражениями параметров импеданса РВВ без РАВ [6] показывает, что присутствие РАВ (кинетический контроль) существенно понижает наклон $\partial\lg R_2/\partial\eta$ при всех η и наклон $\partial\lg C_2/\partial\eta$ при достаточно высоких катодных поляризациях.

2. Диффузионный контроль РАВ. В этом случае изменяется вид эквивалентной схемы — параллельно R_2 и C_2 подключается импеданс твердофазной диффузии водорода; физический смысл параметров R_1, R_2, C_2 остается таким же, как для РВВ без РАВ [5], но зависимость их от E изменяется. Вместо (4) теперь можно записать:

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-2}}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + K_H}, \qquad (7)$$

где $K_H = DL(k_3/k_{-3})$; D — коэффициент диффузии водорода в металле, L — толщина диффузионного слоя (в частном случае — толщина электрода-мембраны). По форме (7) совпадает с (4), и характер зависимостей R_1, R_2, C_2 от η будет таким же, как при кинетическом контроле РАВ (в предположении, что K_H не зависит от η).

Сравнение с экспериментальными данными. В работе [6] для $CoSi_2$-электрода в 0,5 М H_2SO_4 были получены $\partial\lg R_1/\partial E$, $\partial\lg R_2/\partial E$, $\partial\lg C_2/\partial E$, равные соответственно 9; 14,0 и –12,5 $В^{-1}$. Эти значения меньше теоретических значений для механизма Фольмера — Гейровского, но больше теоретических значений для механизма Фольмера-Тафеля. В связи с этим было сделано предположение [6], что РВВ на $CoSi_2$-электроде в кислом растворе протекает по двухмаршрутному механизму Фольмера-Гейровского-Тафеля. Вышеприведенные результаты показывают, что понижение $\partial\lg R_2/\partial E$ и $\partial\lg C_2/\partial E$ по сравнению с теоретическими величинами для механизма Фольмера-Гейровского может быть вызвано также протеканием РАВ (в данном случае — по-видимому, с кинетическим контролем, поскольку для $CoSi_2$ хорошо выполняется эквивалентная схема $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, где Q — элемент постоянной фазы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Faqeer F. M., Pickering H. W.* Kinetics of electrochemical hydrogen entry into metals and alloys // Modern Aspects of Electrochemistry. No. 37. New York: Springer, 2004. P. 1—54.

2. *Amokrane N., Gabrielli C., Ostermann E., Perrot H.* Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 700—709.

3. *Lim C., Pyun S. — I.* Theoretical approach to Faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. No. 18. P. 2645—2652.

4. *Boukamp B. A.* Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances // Solid State Ionics. 2004. V. 169. P. 65—73.

5. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. New York: Springer, 2014.

6. *Kichigin V. I., Shein A. B.* Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 2014. V. 138. P. 325—333.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОТРАБОТАННЫМИ СИНТЕТИЧЕСКИМИ МАСЛАМИ

© 2015 Л. Г. Князева, В. Д. Прохоренков, Е. Г. Кузнецова

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
e-mail: vitin-10@mail.ru, тел.: 8 (4752) 446033

Использование углеводородных пленок — один из важнейших методов защиты металлических конструкционных материалов от атмосферной коррозии. Ранее было широко исследовано электрохимическое поведение товарных и отработанных минеральных масел [1—3]. Цель данной работы — изучение поверхностных пленок товарного и отработанного (~ 190 мото-часов) синтетического масла Mobil-1, основой которого являются поли-α-олефины. Поляризационные кривые стали без масляного покрытия, полученные на потенциостате IPC-PromF производства ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН в потенциодинамическом режиме в растворах HCl, представлены на рисунке 1. Суммарный предельный катодный ток возрастает с увеличением кислотности среды. В качестве катодных деполяризаторов при коррозии стали выступают растворенный O_2 и ионы водорода в сольватной форме:

$$O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e \rightarrow 6\,H_2O \qquad (1)$$

$$2\,H_3O^+ + 2\,e \rightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad (2)$$

С ростом C_{HCl} растворимость молекулярного кислорода может только убывать, а, тем не менее, экспериментально наблюдаемая величина $d(li_{пред})/d(lC_{H^+}) > 0$, следовательно, основной вклад в катодный процесс вносит реакция (2). Анодные поляризационные кривые характеризуются наличием протяженных тафелевских участков. Скорость анодной реакции возрастает со снижением кислотности среды (рис. 1 а, кривые 1—3). Кинетические параметры электродных реакций приведены в табл.

Скорость коррозии углеродистой стали, в том числе и в присутствии масляных пленок Мобил-1, лимитируется скоростью катодного процесса.

Сталь с нанесенными на нее пленками свежего синтетического масла в кислых растворах с различной концентрацией HCl и ионной силой ведет себя подобно тому, что наблюдается и в отсутствии барьерного покрытия, что возможно при следующих обстоятельствах: 1 — пористость пленки настолько велика, что суммарное сечение пор соизмеримо с ее суммарной видимой поверхностью; 2 — протекает постоянный процесс схлопывания пор и образования вновь, то есть работает вся поверхность корродирующего металла; 3 — несплошности масляной пленки полностью заполнены раствором электролита. Эффективная электропроводность этих масляных пленок практически близка к соответствующей величине раство-

ра в объеме жидкой фазы. Поляризационные кривые товарного и отработанного Mobil-1 в кислых средах близки, как и кинетические параметры пленок обоих масел (таблица).

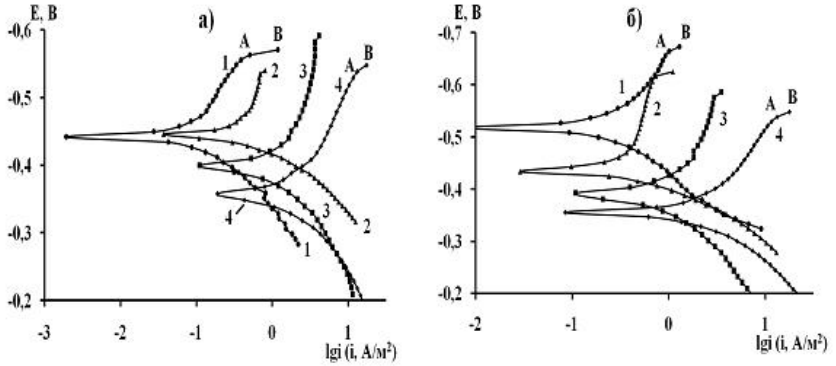


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые незащищенной стали Ст 3 (а) и с пленкой свежего масла Мобил-1 (б) в растворах HCl. C_{HCl}, моль/л: 1—$5\cdot10^{-4}$; 2—10^{-3}; 3—$5\cdot10^{-3}$; 4—10^{-2}.

Таблица. Обобщенные кинетические параметры электродных реакций на углеродистой стали Ст 3

Параметр	Пленка Mobil-1		
	отсутствует	товарного	отработанного
$C_{HCl} = 10^{-4}$—10^{-2} моль/л			
$d\lg i_a/d\lg C_{H^+}$	–1,5 (Хойслер)	–1,2 (Хойслер)	Менее –1,0
$dE/d\lg i_a$, В	0,060 ± 0,010	0,060 ± 0,010	0,060 ± 0,010
$d\lg i_{к.\,пред}/d\lg c_{H^+}$	~1,0	~1,0	~1,0
Отношение $\frac{d\lg i_{кор}/d\lg C_{H^+}\ (\text{в присутствии пленки})}{d\lg i_{к\ пред}/d\lg C_{H^+}\ (\text{в отсутствии пленки})}$	–	~1,0	~1,0
NaCl (10^{-3}—$5\cdot10^2$ моль/л)			
$d\lg i_a/d\lg c_{Cl^-}$	–0,7	–1,0	–1,0
$dE/d\lg i_a$, В	0,060 ± 0,010	0,060 ± 0,010	0,060 ± 0,010
x M HCl + (1-x) M NaCl			
$(d\lg i_a/d\lg c_{H^+})_E$	< –1.0	< –1.0	< –1.0
$dE/d\lg i_a$, В	0.060 ± 0.005	0.060 ± 0.005	0.060 ± 0.005
$dE/d\lg i_к$, В	0.110 ± 0.010	0.110 ± 0.010	0.110 ± 0.010
$(d\lg i_к/d\lg c_{H^+})_E$	~1.5	~1.5	~1.5
$d\lg i_{к.пред}/d\lg c_{H^+}$	~1.0	~1.0	~1.0
$(d\lg i_a/d\lg c_{Cl^-})_E$ (C_{Cl^-}=5.10^{-4}—10^{-2}, M)	<0	<0	<0

На катодных поляризационных кривых в растворах NaCl (10^{-3}—$5\cdot10^2$ моль/л)) наблюдается параллельное протекание катодных реакций (1) и (2). В области высоких катодных потенциалов начинается катодное восстановление воды по суммарной реакции:

$$2H_2O + 2\,e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (3)$$

Коррозия стали протекает исключительно с кислородной деполяризацией по суммарному уравнению:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightarrow 4\,OH^- \qquad (4)$$

В разбавленных растворах хлорида натрия анионы тормозят анодную реакцию, вытесняя ионы OH^- с поверхности металла. Очевидно, адсорбируясь на активных центрах поверхности стали анионы Cl^- одновременно блокируют и подавляют активность, снижая способность к окислению атомов железа. Влияние активности ионов хлора в присутствии и отсутствии масляной пленки качественно одинаково. Исследования в растворах с постоянной ионной силой, равной 1, и составом электролита x M HCl + (1 – x) M NaCl дало возможность, в первом приближении, создать условия, когда отсутствует влияние активности ионов хлора. Как показали полученные величины кинетических параметров электродных процессов, протекающих на стали Ст 3 в растворах такого состава электролита, качественно картина аналогична, полученной в растворах HCl и NaCl.

Таким образом, масляные пленки синтетического масла Мобил-1на основе поли-α-олефинов обладают высокой пористостью. Кинетика и механизм реакций на углеродистой стали в исследуемых средах не зависят от наличия на ее поверхности пленки товарного или отработанного масла Мобил-1. Скорость коррозии, в том числе и в присутствии масляных пленок, лимитируется скоростью катодного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прохоренков В. Д., Остриков В. В., Князева Л. Г., Чернышева И. Ю.* Противокоррозионные свойства отработанного моторного масла М-10 $Г_2$ (к) // Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 2. С. 7—11.

2. *Князева Л. Г., Акользин А. П., Вигдорович В. И., Шель Н. В.* Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии стали отработавшими моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 60—65.

3. *Вигдорович В. И., Прохоренков В. Д., Князева Л. Г.* Защитная эффективность продуктов очистки отработавших масел в условиях электрохимической коррозии стали // Технологии нефти и газа. 2008. № 4 (57). С. 24—30.

ДИФФУЗИОННАЯ И НУКЛЕАЦИОННАЯ КИНЕТИКА АНОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ

© 2015 О. А. Козадеров, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: ok@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208538, факс: 8 (473) 2208755

Феномен анодного селективного растворения многокомпонентных гомогенных металлических систем заключается в том, что в раствор электролита при электролизе преимущественно переходит электроотрицательный компонент сплава, тогда как более благородный металл остается электрохимически стабильным. Явление характерно для твердых растворов и интерметаллидов, компоненты которых существенно различаются по величине стандартных электродных потенциалов. При невысоком напряжении скорость окисления сплава невелика и почти не зависит от электродного потенциала. Поверхностный слой морфологически стабилен. Он представляет собой диффузионную

зону, в которой концентрация благородного компонента постепенно увеличивается при приближении к межфазной границе с электролитом. При превышении некоторого критического потенциала скорость процесса резко увеличивается, так как наряду с ионизацией электроотрицательного компонента на поверхности сплава протекает перегруппировка атомов благородного металла. Итогом такой перегруппировки является его рекристаллизация в собственную высокоразвитую фазу, пронизанную сетью каналов и трещин. При глубоком вытравливании формируется нанопористый благородный металл. Тщательного изучения требуют вопросы, касающиеся установления кинетики анодного докритического твердофазного диффузионного формирования неравновесного поверхностного слоя; закономерностей и механизма закритической рекристаллизации электроположительного компонента, сопровождаемой коалесценцией дефектов и значительными морфологическими изменениями; особенностей формирования электрокаталитической активности металлургических сплавов, подвергнутых анодной модификации.

Цель работы: установление закономерностей и механизма анодного формирования высокоразвитых каталитически активных электродных материалов на основе гомогенных металлических сплавов.

Разработана теоретическая база нестационарных электрохимических методов изучения кинетики селективного растворения гомогенных микрошероховатых морфологически стабильных сплавов, учитывающая основные особенности процесса (линейные эффекты твердофазно-адсорбционного изменения поверхностной концентрации сплава и смещения межфазной границы, а также нелинейные эффекты исходной шероховатости твердого сплавного электрода и релаксации дефектности поверхностного слоя). Показано, что мультипликативность специфических эффектов селективного растворения гомогенного сплава может быть положена в основу методологии макрокинетического описания диффузионно-контролируемого анодного процесса, основанной на поэтапном рассмотрении твердофазно-адсорбционных, поверхностно-морфологических и релаксационных факторов.

В рамках такой методологии установлены диффузионно-кинетические закономерности формирования неравновесного поверхностного слоя при анодном селективном растворении сплавов систем Ag-Au, Ag-Pd, Cu-Au и Zn-Ag. Найдено, что формирование микрошероховатого, нанометрового, морфологически устойчивого и высокодефектного поверхностного слоя при докритическом селективном растворении сплавов исследуемых систем контролируется замедленным нестационарным твердофазным диффузионным массопереносом по вакансионному механизму в условиях релаксации дефектности поверхностного слоя.

Построена феноменологическая теория возникновения критического потенциала развития поверхности гомогенного сплава, учитывающая кинетические закономерности его селективного растворения. Определены кинетические условия реализации процессов морфологического развития поверхности и рекристаллизации благородного металла в неравновесном поверхностном слое сплава. Показано, что кинетика не только докритического, но и критического анодного избирательного растворения гомогенных сплавов изучаемых металлических систем в значительной мере осложнена массопереносом в твердой фазе.

В предположении, что твердофазная диффузия определяет растворение электроотрицательного компонента и при закритических потенциалах, развита методология установления кинетики рекристаллизации более благородного компонента в собственную фазу. Брутто-процесс с его участием рассматривали как последовательность процессов активации/деактивации ад-атомов, их гетерогенной нуклеации и роста новой фазы. Аддитивность потоков компонентов сплава положена в основу метода установления кинетики необратимой рекристаллизации в поверхностном слое сплава при его селективном растворении. Найдено, что парциальные кинетические кривые процесса линеаризуются в координатах, критериальных для поверхностно-диффузионного контроля роста

трехмерного зародыша с мгновенной активацией центров гетерогенной нуклеации. Вывод о природе лимитирующей стадии рекристаллизационного процесса подтверждается и с учетом морфологического развития поверхностного слоя.

На примере реакции электроокисления муравьиной кислоты в водных сернокислых растворах подтверждена определяющая роль процессов рекристаллизации в кинетике каталитических процессов на анодно-модифицированных сплавах с нанопористым поверхностным слоем. Выявлен эффект повышенной каталитической активности высокоразвитого поверхностного слоя в отношении реакции электроокисления муравьиной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки Российской Федерации в рамках Государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг. (проект № 675).

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИГЕРМАНИДЕ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛОМ И ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2015 А. И. Костров, М. М. Кузьминых, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: lexus_3000@mail.ru, тел.: 8 (342) 2396468

Реакция электрохимического выделения водорода (р. в.в.) относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых зависит от природы и структуры материала электрода [1]. Исследование новых электродных материалов (силициды, германиды переходных металлов [2], тройные соединения $CeCu_2Ge_2$ [3] и др.) в качестве электрокатализаторов р.в.в., изучение механизма и кинетики р.в.в. на этих материалах, научно обоснованный поиск путей повышения их активности в р. в.в. является актуальной задачей.

В данной работе методами поляризационных и импедансных измерений исследованы катодное поведение дигерманида железа в сернокислом и щелочном электролитах, активность $FeGe_2$ в реакции выделения водорода, влияние модифицирования поверхности сплава на скорость р. в.в.

Катодные потенциостатические кривые $FeGe_2$-электрода (немодифицированного и модифицированного анодным травлением в 0,5 М H_2SO_4, 1,0 М NaOH и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С) в растворах 0,5 М H_2SO_4 и 1,0 М NaOH приведены на рис. 1.

Установлено, что в сернокислом электролите дигерманид железа относится к материалам с низким перенапряжением выделения водорода, в щелочном электролите — к материалам со средним перенапряжением выделения водорода. В растворе серной кислоты модифицирование поверхности $FeGe_2$-электрода анодным травлением в 0,5 М H_2SO_4 и 1,0 М NaOH повышает перенапряжение выделения водорода, модифицирование химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С снижает. В растворе гидроксида натрия предварительная обработка поверхности $FeGe_2$ при этих же условиях вызывает уменьшение перенапряжения выделения водорода.

Спектры импеданса немодифицированного $FeGe_2$-электрода в 0,5 М H_2SO_4 во всем исследованном диапазоне потенциалов состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей и описываются эквивалентной электрической схемой для двухстадийного процесса, осложненного адсорбцией интермедиата ($H_{адс}$). После анодного и химического травления в щелочном электролите вид спектров импеданса дигерманида железа не изменяется. Анодное травление $FeGe_2$ в растворе серной кислоты приводит к появлению на графиках импеданса в низкочастотной области дополнительной емкостной дуги, связанной, вероятно, с абсорбцией водорода материалом и его диффузией вглубь электрода.

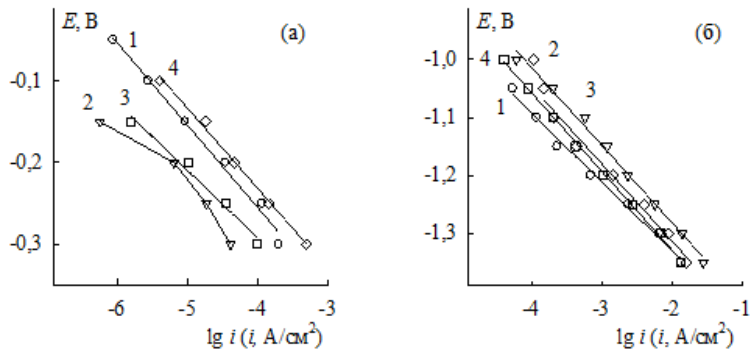


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые $FeGe_2$ в 0,5 М H_2SO_4 (а) и 1,0 М NaOH (б):
1 — без модифицирования; *2* — анодное травление в 0,5 М H_2SO_4; *3* — анодное травление в 1,0 М NaOH; *4* — химическое травление в 5,0 М NaOH при 70 °С

Спектры импеданса немодифицированного $FeGe_2$-электрода в растворе 1,0 М NaOH при невысоких катодных поляризациях ($E > -1{,}2$ В) представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром, при $E < -1{,}2$ В — сочетание емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах. Так как наклон поляризационной кривой во всем исследованном диапазоне потенциалов не изменяется, можно полагать, что при $E > -1{,}2$ В индуктивность на спектрах импеданса также имеется, но она не обнаруживается в измеряемом диапазоне частот и могла бы проявиться при более низких частотах ($f < 0{,}01$ Гц). Наличие индуктивной дуги на графиках импеданса свидетельствует о том, что р. в.в. протекает по маршруту разряд — электрохимическая десорбция, так как индуктивность не может появиться в случае маршрута разряд — рекомбинация [4]. Для моделирования р. в.в. на $FeGe_2$-электроде в щелочном электролите использована эквивалентная схема, как в сернокислом электролите, но в схеме для описания адсорбции интермедиата вместо *RC*-цепочки применяется *RL*-цепочка. Модифицирование рабочей поверхности $FeGe_2$ анодным травлением в 0,5 М H_2SO_4 и 1,0 М NaOH оказывает слабое влияние на вид спектров импеданса. Химическое травление приводит к появлению на графиках импеданса в области высоких частот дополнительной емкостной полуокружности, обусловленной наводораживанием материала электрода.

На основе результатов поляризационных и импедансных измерений сделано заключение, что р. в.в. на дигерманиде железа в растворе серной кислоты, предположительно, протекает по маршруту разряд — электрохимическая десорбция (может иметь место двухмаршрутный механизм) с замедленной стадией разряда, в растворе гидроксида натрия — по маршруту разряд — электрохимическая десорбция с замедленной стадией разряда.

Измерения дифференциальной емкости и исследование элементного состава поверхностного слоя $FeGe_2$ показали, что изменение механизма и кинетики реакции выделения водорода на дигерманиде железа вследствие модифицирования обусловлено действием двух факторов: развитием поверхности и изменением состава поверхностного слоя электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И.* Наводораживание металлов в электролитах. Москва: Машиностроение, 1993. 244 с.

2. *Шеин А. Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.

3. *Шеин А. Б., Кичигин В. И.* Кинетика катодного выделения водорода на $CeCu_2Ge_2$-электроде в кислых и щелочных растворах // Вестник Пермского университета. Химия. 2014. № 3. С. 14—24.

4. *Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б.* Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 239 с.

ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОТРИАЗОЛА

© 2015 А. А. Кружилин, Н. П. Андреева, М. О. Агафонкина, Ю. И. Кузнецов, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет
e-mail: chocd261@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208433

Гетероциклические органические соединения класса азолов находят широкое применение в качестве ингибиторов коррозии [1]. В частности, незамещенный аминотриазол ингибирует кислотную коррозию железа и других металлов, а также в комплексе с производными аммиака — сероводородную коррозию черных металлов [2, 3]. Известны системы, пассивирующие медь и ее сплавы в нейтральных средах. К их числу относят 1,2,3–бензотриазол, а также 3-амино-1,2,4-триазол [4], однако последний не обеспечивает эффективной защиты меди и ее сплавов от коррозии при концентрациях ингибитора ниже 0.1 ммоль/л.

Получен ряд 5-замещенных 3-амино-1,2,4-триазолов, обеспечивающих снижение скорости коррозии меди и ее сплавов при низких концентрациях. Для 3-амино-1,2,4-триазола, 5-пентил-3-амино-1,2,4-триазола и 5-меркаптопентил-3-амино-1,2,4-триазола (рис. 1) проведены электрохимические исследования в боратном буфере в присутствии активирующей добавки 0.01 моль/л NaCl с различным содержанием ингибитора. В результате получили ряд анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 2 — рис. 4), показывающих влияние введения гидрофобного заместителя в структуру молекулы на эффективность исследуемых ингибиторов коррозии.

Установлено, что 5-пентиламинотриазол **2** в сравнении с незамещенным аминотриазолом **1** уже при концентрации 0.001 ммоль/л снижает токи активного растворения в 15 раз более эффективно. При этом самопроизвольная пассивация меди без изменения потенциала питтингообразования происходит в интервале концентрации от 0.001 ммоль/л до 0.5 ммоль/л, а при увеличении содержания ингибитора до 10 ммоль/л потенциал питтингообразования увеличивается до 0.96 В.

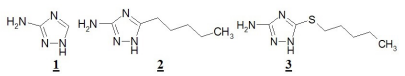


Рис. 1. Образцы аминотриазолов: **1.** 3-амино-1,2,4-триазол, **2.** 5-пентил-3-амино-1,2,4-триазол, **3.** 5-меркаптопентил-3-амино-1,2,4-триазол

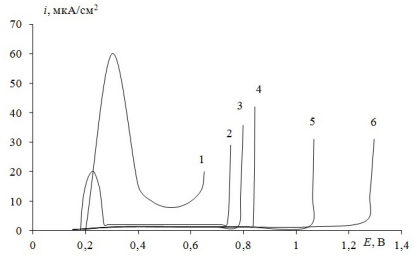


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буфере (pH 7.4), содержащем 0.01 моль/л NaCl без (1) и с добавкой 3-амино-1,2,4-триазола **1** (в ммоль/л): 2—0.25, 3—1.5, 4—5.0, 5—10.0, 6—20.0

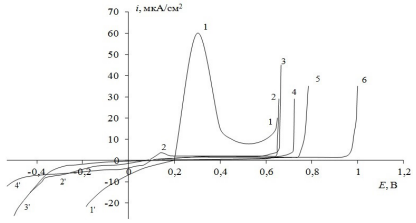


Рис. 3. Анодные (1—6) и катодные (1'-4') поляризационные кривые меди в боратном буфере (pH 7.4), содержащем 0.01 моль/л NaCl без (1,1') и с добавкой пентил-3-амино-1,2,4-триазола (в ммоль/л): 2,2' — 0.001, 3,3' — 0.5, 4,4' — 2.5, 5—4.5, 6—10.0

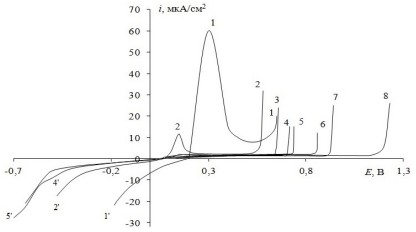


Рис. 4. Анодные (1—8) и катодные (1',2,'4',5') поляризационные кривые меди в боратном буфере (pH 7.4), содержащем 0.01 моль/л NaCl без (1,1') и с добавкой 5-пентилмеркапто-3-амино-1,2,4-триазола (в ммоль/л): 2,2' — 0.001, 3—0.005, 4,4' — 0.01, 5,5' — 1.5, 6—2.5, 7—4.5, 8—10.0

Похожая тенденция наблюдается для 5-меркаптопентиламинотриазола **3**. Токи активного растворения снижаются при концентрации 0.001 ммоль/л, а уже при содержании ингибитора 0.005 ммоль/л происходит самопроизвольная пассивация без изменения потенциала питтингообразования, в то время как при концентрации 10 ммоль/л наблюдается сдвиг последнего до значения 1,2 В, т. е. пассивная область потенциалов расширяется в большей степени, чем в присутствии других ингибиторов.

Таким образом, результаты электрохимических испытаний свидетельствуют о том, что разрабатываемые производные аминотриазола могут быть использованы в качестве эффективных ингибиторов коррозии меди и её сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П.* Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227—242.

2. *Schapira J., et al.* Patent FR, no 2656630. 1991.

3. *Кузнецов Ю. И. и др.* Патент РФ. № 2539132. 2015.

4. *Es-Salah K., et al.* Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu30Ni alloy in 3 % NaCl in presence of ammoniac // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 2771—2778.

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2015 Д. С. Кузнецов, Я. Г. Авдеев, М. В. Тюрина, М. А. Чекулаев

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН ФГБОУ ВПО «Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского»
e-mail: DimSonN82@yandex.ru, тел.: 8 (495) 3349555, факс: 8 (495) 3348590

Растворы серной кислоты являются агрессивной средой, где хромоникелевые нержавеющие стали оказываются коррозионно нестойкими. Они устойчивы к коррозии только в очень разбавленных растворах H_2SO_4. Традиционным способом повышения коррозионной стойкости таких сталей в сернокислых растворах является их легирование 2—3 % Mo (в отдельных случаях до 5—6 %). Хромоникелевые стали в H_2SO_4 можно запассивировать добавкой в раствор окислителя (например, HNO_3), значительно расширив область концентраций и температур, при которых металл коррозионностоек. Для пассивации и повышения стойкости стали в H_2SO_4 используют и анодную защиту [1].

Альтернативным способом защиты хромоникелевых сталей в растворах H_2SO_4 является применение органических ингибиторов коррозии. Ранее нами отмечалось [2], что создание смесевых ингибиторов является перспективным направлением противокоррозионной защиты различных сталей в агрессивных кислых средах. Например, на основе замещенных триазолов были созданы ингибиторные составы, позволяющие защищать в растворах серной кислоты низкоуглеродистую сталь даже в условиях высокотемпературной коррозии (до 200 °C) [3].

Представляется целесообразным на основе замещенного триазола (ингибитор ИФХАН-92) создать серию смесевых ингибиторов, позволяющий защищать хромоникелевую нержавеющую сталь 12Х18Н10Т, в растворах H_2SO_4 с широким температурным диапазоном (до 100 °C). В качестве добавок к ингибитору ИФХАН-92 нами исследованы KI, KBr и KCNS, повышающие защитное действие триазолов при коррозии низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот.

Коррозия хромоникелевой стали 12Х18Н10Т в 2,0 М H_2SO_4 (t = 20÷100 °C) изучена с применением весового, потенциометрического и поляризационных методов. Показана низкая коррозионная стойкость этого металла в растворах H_2SO_4, особенно при температурах близких к 100 °C. Эффективной защиты стали в сернокислых растворах можно добиться используя в качестве ингибиторов коррозии смеси производного триазола — ИФХАН-92 с KI (мольное соотношение компонентов 1:1), KBr (1:9) и KCNS (4:1). Среди исследованных композиций ИФХАН-92, несмотря на антагонизм действия ее компонентов, наиболее высокие коэффициенты торможения коррозии обеспечивает эквимолярная смесь с KI. Для этой ингибиторной композиции уменьшение ее содержания в растворе до 0,005 ÷ 0,025 мМ (в зависимости от температуры) существенно не снижает защитного действия. Смесевые ингибиторы на основе замещенного триазола обеспечивают защиту металла в растворе кислоты, как минимум, в течение 8 ч. Поскольку для композиций ИФХАН-92 с KI, KBr и KCNS значения температурного максимум коэффициента торможения коррозии стали лежат при температурах близких к 80 °C, их следует отнести к так называемым «высокотемпературным ингибиторам кислотной коррозии». Наличие в растворе добавок исследуемых ингибиторов существенно увеличивают долю диффузионного контроля в коррозионном процессе, на что указывает снижение в их присутствии эффективных энергии активации с 60 ± 1 до 35 ± 2 кДж/моль [4].

Коррозии стали в фоновых растворах кислоты, а также в присутствии исследуемых ингибиторов протекает в области активного растворения металла. Отмечена корреляция между свободным потенциалом коррозии стали ($E_{кор}$) в растворе кислоты с ингибитором и его защитным эффектом (γ): чем выше γ ингибитора, тем более положительный потенциал стали. Замедление коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т в растворах H_2SO_4 композициями на основе ИФХАН-92 является следствием сильного торможения ими электродных реакций металла в широком диапазоне температур (до 100 °C). Наибольшее торможение электродных реакций нержавеющей стали обеспечивается смесью ИФХАН-92 и KI, что определяет ее максимальную эффективность в подавлении коррозии металла. Заметное влияние на характер электродных реакций нержавеющей стали в фоновых и ингибированных растворах кислоты оказывает селективное растворение компонентов поверхности металла [4].

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 14—43—03037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы: Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1993. С. 173—194.

2. *Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И.* Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133—1145.

3. *Avdeev Ya. G., Luchkin A. Yu.* Effect of IFKhAN-92 inhibitor on electrode reactions and corrosion of mild steels in hydrochloric and sulfuric acid solutions // Int. J. of Corrosion and Scale Inhibition. 2013. V. 2. № 1. P. 53—66.

4. *Avdeev Ya. G., Kuznetsov D. S., Tyurina M. V., Chekulaev M. A.* Protection of chromium-nickel steel in sulfuric acid solution by a substituted triazole // Int. J. of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4. № 2. P. 146—161.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНОВ ГЛИЦИНА И А-АЛАНИНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

© 2015 Н. Е. Кулешова, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская

Воронежский государственный университет
e-mail: elena173.68@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208538

Целью настоящей работы является сопоставление кинетических характеристик процессов электроокисления глицина и α-аланина на золотом электроде в щелочной среде для оценки влияния структуры аминокислоты на закономерности электроокисления.

Исследования проведены с использованием методов линейной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода, а также кулонометрических измерений, дополненных фотометрическим определением концентрации аминокислоты в растворе.

Известно, что в системе Au|OH^-, H_2O электроокисление золота идет через стадию адсорбции OH — ионов, которая сопровождается частичным переносом заряда с последующим образованием моно- и бирадикалов адсорбированного кислорода, а также фазового оксида или гидроксида Au(III). Состав продуктов зависит от величины анодного потенциала. На вольтамперограмме, полученной на Au-электроде в фоновом электролите, регистрируется четыре анодных максимума тока.

На анодных вольтамперограммах процессов окисления анионов глицина и α-аланина на золоте, как и для *i, E(t)*-зависимости в фоновом электролите, также имеются четыре максимума. Введение в систему Au|OH^-, H_2O анионов как глицина, так и аланина приводит к изменению положения первых трех анодных максимумов тока, по сравнению с аналогичными, полученными в растворе фонового электролита. При этом потенциал четвертого максимума, связанный с образованием фазового оксида золота, практически не меняется, что косвенно свидетельствует о неизменной природе процессов, протекающих в этой области при введении в реакционную систему анионов обеих аминокислот. Отметим, что амплитуды максимумов полученных для аланина больше чем для глицина. При этом если потенциалы первого и второго анодных пиков для анионов обеих аминокислот практически совпадают, составляя в среднем 135 ± 10 мВ и 510 ± 10 мВ соответственно, то третий анодный максимум электроокисления α-Ala^- регистрируется при 790 ± 10 мВ, что на 100 мВ положительнее, чем для глицина. Резонно предположить, что разница связана с различной природой участвующих в данных процессах продуктов. Методом вращающегося дискового электрода показано, что появление анодных максимумов не связано с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов реакции.

Кулонометрически установлено, что деструкция как анионов Gly^-, так и α-Ala^- осуществляется лишь в области потенциалов второго и третьего пиков и протекает с участием адсорбированных OH — ионов и продуктов их электроокисления. При этом в брутто-реакциях окисления аниона аланина в области потенциалов второго и третьего максимума тока должны участвовать соответственно 4 и 8 электронов, тогда как электроокисление аниона глицина в области

третьего максимума сопровождается потерей 6 электронов.

Количественную обработку результатов проводили в рамках теории линейной вольтамперометрии для гетерогенной Red-Ox реакции, не осложненной диффузией, но сопровождаемой недиссоциативной заместительной соадсорбцией реагента и продукта. Оказалось, что при постоянной концентрации анионов обеих аминокислот последовательное увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту амплитуды всех трех максимумов тока и смещению их потенциалов в область анодных значений. Зависимости $i_a^m - v$ линейны и с учетом погрешности экстраполируются в начало координат. Это указывает на то, что стадия переноса заряда осложнена адсорбционным накоплением на электроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов, причем не исключено, что одновременно.

Вывод об обратимом или необратимом характере процесса сделан по анализу влияния v на потенциал максимума. Установлено, что потенциал первого максимума в растворах, содержащих анионы обеих аминокислот практически инвариантен к скорости сканирования потенциала, что указывает на квазиравновесность соответствующей электродной реакции. Положение второго анодного максимума, наблюдаемого в растворе α-Ala^- и в растворе Gly^- при v> 0.04 В/с, изменяется. Наклоны соответствующих $E^m, \lg v$-зависимостей близки, составляя 0,067±0,007 и 0,072±0,009 В. Это свидетельствует об участии в необратимом процессе электроокисления двух электронов, поскольку при β=0,5 теоретическое значение $dE^m / d\lg v$ должно быть равно 0,059 В. То же характерно и для процессов, протекающих в области третьего анодного максимума, однако, если для глицина количество участвующих электронов при этом не меняется, то для α-Ala^- в анодном процессе должны участвовать уже три электрона, поскольку величина наклона $dE^m / d\lg v$ составляет 0,030± 0,009 В. Тот факт, что влияние v на потенциал максимума для второго и третьего пиков возникает практически при одном и том же значении скорости сканирования косвенно указывает: продукты одной реакции являются исходными веществами для другой, а, значит, процессы в области потенциалов этих максимумов являются стадиями одной реакции.

Наряду со скоростью сканирования потенциала, на амплитуду и положение максимумов оказывают влияние концентрации анионов аминокислот и гидроксильных ионов. С ростом концентрации анионов обеих аминокислот амплитуды первых трех анодных максимумов растут. Увеличение концентрации фонового электролита также приводит к росту амплитуды и разблагораживанию потенциалов максимумов. Зависимости lgi^m-$lgc_{АК^-}$ как и $\lg i^m, \lg c_{OH^-}$ оказались линейными, причем с наклоном существенно меньшем 1. На наш взгляд, полученный результат подтверждает: окисление анионов обеих аминокислот идет именно из адсорбированного состояния, при этом в разных стадиях этого процесса принимают участие адсорбированные ионы гидроксила или продукты их анодного превращения. Сложнее влияние концентрации анионов аминокислот на потенциалы анодных максимумов. Положение первого и третьего максимума для аланина, а также первого и второго для глицина практически инвариантно к изменению концентрации анионов аминокислот. Второй анодный максимум в реакции окисления α-Ala^- облагораживается с ростом концентрации аниона, как и третий максимум в случае окисления Gly^-, но лишь при c_{Gly^-}->0.07 М. Показательно, что наклоны соответствующих $dE^m / d\lg c_{АК^-}$ зависимостей равны 0,115 ± 0,010 В в случае глицина и 0,050 ± 0,009 В для α-аналина, что отвечает лимитирующей стадии с участием одного и двух электронов соответственно. Наконец, сам факт изменения потенциала максимума с концентрацией электроактивного вещества указывает на неленгмюровский характер адсорбции всех участников процесса электроокисления.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования РФ в рамках госзаказа вузам на 2014—2016 г, проект № 675.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2015 Д. А. Легкая, Н. Д. Соловьева

Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»
e-mail: tep@techn.sstu.ru, тел.: 8 (8453) 953553, факс: 8 (8453) 953553

Дофазовое осаждение — режим электроосаждения металлов, с помощью которого можно изменять поверхность и каталитические свойства подложки привлекает внимание различных исследовательских групп. Теоретический интерес связан с его практическим значением для химии поверхности, электрокристаллизации и электрокатализа. Несмотря на то, что электрохимическое никелирование является одним из наиболее распространенных процессов гальванотехники, данные об изучении его дофазового осаждения малочисленны [1—3]. В данном исследовании было изучено влияние предварительного дофазового осаждения никеля на кинетику последующего наращивания осадка в потенциостатическом режиме.

Цель настоящей работы состояла: в изучении кинетики процесса электроосаждения никеля из сульфатного электролита никелирования с добавкой РАДО при проведении предварительного дофазового осаждения.

Дофазовое осаждение и наращивание никеля проводилось из электролитов состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 140 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 70 г/л, H_3BO_3 25г/л (состав 1) и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 140 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 70 г/л, H_3BO_3 25г/л, РАДО 2 мл/л (состав 2) при 25 °С. Потенциал дофазового осаждения составлял –0,45, —0,50, —0,55 В (измерения проводились относительно хлорид серебряного электрода сравнения). Длительность дофазового осаждения менялась от 1 до 5 минут. Наращивание толщины покрытия до 15 мкм проводилось при потенциале –1,35 В.

Установлено, что содержание никеля в поверхностных слоях стали при поляризации электрода в режиме дофазового осаждения зависит от потенциала электрода, состава электролита и времени поляризации (таблица 1). Наибольшее количество никеля наблюдается при потенциале –0,45 В при длительности поляризации не более 3 минут в электролите без добавки РАДО (0,70—0,79 %).

Изменение состава поверхности рабочего электрода после дофазового осаждения сказывается на скорости последующего электрохимического наращивания слоя никеля (рис. 1) наблюдается увеличение скорости электровосстановления никеля на модифицированной поверхности.

Таблица 1. Количество Ni в поверхностном слое стального электрода, полученное при потенциале поляризации –0,45 В относительно н.х.с.э.с. в исследуемых электролитах

Состав электролита	Время, мин	Количество никеля, %
Состав 1	1	0,79
	3	0,70
	5	0,22
Состав 2	1	0,22
	3	0,14
	5	0

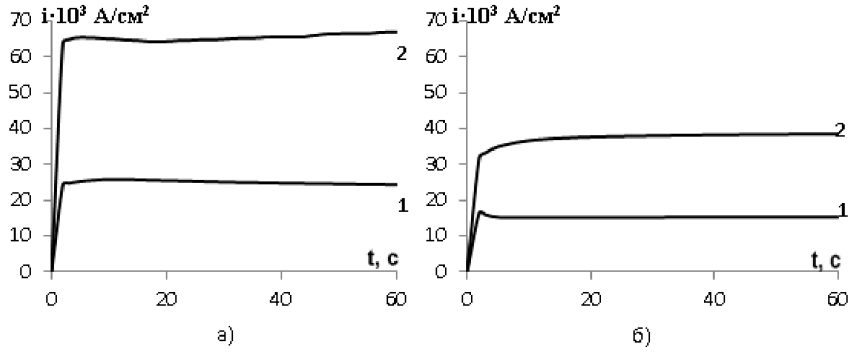


Рис. 1. *i*, *E*-кривые электровосстановления никеля на сталь из электролита состава:
а) состав 1; *б*) состав 2 при 25 °С без дофазового осаждения, (1), с предварительным дофазовым осаждением (*2*)

Анализ начальных участков *i*, *t* кривых электровосстановления никеля (1—2 с) в координатах $i,1/\sqrt{t}$ показал, что зависимости не экстраполируются в начало координат при потенциале поляризации –1,35 В. Это может свидетельствовать о преобладании адсорбционных процессов на межфазной границе: адсорбции разряжающихся гидратированных ионов никеля, гидроксидных соединений никеля, присутствующего поверхностноактивного вещества, а также атомов водорода

Исходя из представлений об адсорбции указанных частиц, был проведен расчет величины адсорбции (Γ_E) при использовании зависимости $\ln i$, t по уравнению:

$$\Gamma_E = \frac{i_{t=0}}{F(\Delta \ln i/\Delta t)\cdot n}$$

где i_t=0 определялась путем экстраполяции $i,\sqrt{t}$ -кривых на ось плотности тока при t= 0 С. Результаты расчета Γ_E приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения величины адсорбции Γ_E для процессов электровосстановления никеля на стальном электроде из исследуемых электролитов при t = 25 °С

$\Gamma_E \cdot 10^4$, моль/см²		
Состав электролита никелирования	Без предварительного дофазового осаждения	С предварительным дофазовым осаждением
Состав 1	3,6	5,4
Состав 2	3,2	2,9

При заданных условиях величина адсорбции катионоактивных частиц возрастает на модифицированной поверхности, увеличивается и выход по току с 91 % до 93 %. В присутствии добавки РАДО Γ_E несколько снижается на электроде с предварительным дофазовым осаждением.

Таким образом, установлено влияние предварительного дофазового осаждения на скорость электроосаждения никеля из сульфатного электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Shafei. A. A.* Study of Nickel UPD at a Polycrystalline Pt Electrode and it's Influence on HCOOH Oxidation in Acidic and Nearly Neutral Media // J. of Electroanalytical Chemistry 1998. P. 81—89.

2. *Obradović M. D.* Comparative Potentiodynamic Study of Nickel and Hydrogen Underpotential Deposition at Polycrystalline Platinum Electrode in Weak Acid and Neutral Solutions // Materials Science Forum. 2005. V. 494. P. 241—246.

3. *Kolb D. M.* Underpotential Deposition of Metals and Work Function Differences // Electroanalyttcal Chemtstry and Interfacial Electrochemistry. 1974. V. 54. P. 25—38.

ВОДОРОДНЫЙ ЗОНД С ДАТЧИКОМ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

© 2015 А. П. Макаров[1], В. И. Вигдорович[2]

[1]НУЦ «Контроль и диагностика», г. Москва
[2]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов
e-mail: vits 21@mail.ru

Представлена модернизированная конструкция водородного зонда, ранее разработанная ДОАО «ЦКБН» ОАО Газпром, путем приложения растягивающей нагрузки к его чувствительному трубчатому элементу и использованием тензометического датчика для контроля величины растягивающих напряжений (рисунок)

Конструкция водородного зонда с датчиком растягивающих напряжений состоит из расположенного в корпусе 14, датчика зонда 25, жёстко связанного с силовым поршнем 15, который под давлением среды 22, перемещается вертикально, растягивая датчик зонда 25. Таким образом, в датчике зонда 25 и жёстко соединённом с ним корпусе тензопреобразователя. 20 возникают растягивающие напряжения, а в обойме датчика зонда 23 — сжимающие. Для компенсации давления среды с целью достижения расчётной величины растягивающего напряжения, снижается часть нагрузки, создаваемой силовым поршнем 15, за счет противодавления создающегося компенсирующим поршнем 12, передаваемого через сжимаемую кремнийорганическую жидкость 13.

Величина нагрузки на датчик зонда 24 рассчитывается по показаниям тензодатчика тензопреобразователя и регулируется при перемещении нажимной гайки 11.

Изменение интенсивности движения потока диффузионно-подвижного водорода, сквозь стенку датчика зонда за рассматриваемый период, определяется временем повышения давления молизованного водорода, по показанию манометра 1.

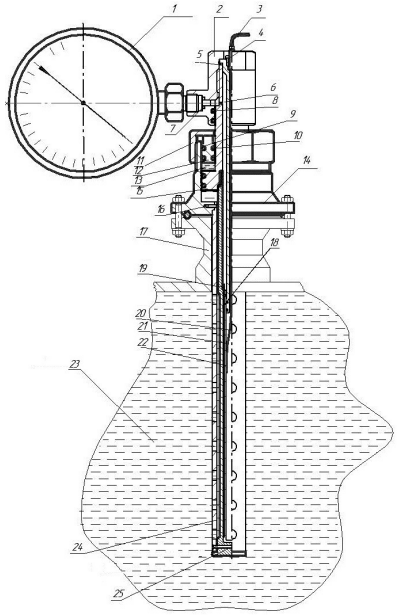


Рис. Водородный зонд с датчиком растягивающих напряжений для контроля сероводородной коррозии стали:

1 — манометр; *2* — штуцер; *3* — вывод тензорезистора; *4* — грундбукса; *5* — прокладка; *6* — канал для водорода; *7* — прокладка; *8* — уплотнение; *9* — уплотнение; *10* — уплотнение; *11* — нажимная гайка; *12* — компенсирующий поршень; *13* — кремнийорганическая жидкость; *14* — корпус; *15* — силовой поршень; *16* — штифт; *17* — штуцер оборудования; *18* — паяное соединение; *19* — вывод от тензодатчика; *20* — корпус тензопреобразователя; *21* — тензодатчик; *22* — исследуемая среда; *23* — обойма; *24* — датчик зонда; *25* заклёпка

Водородный зонд устанавливается на стенках оборудования (сосудов, насосов, компрессоров и др.) и трубопроводов, эксплуатируемых под избыточным давлением сероводородсодержащих сред. Датчик зонда 25 изготавливается из стали той же марки, что и контролируемое им оборудование.

Уровень растягивающих напряжений, создаваемый в датчике зонда 25, задается равным расчетному уровню напряжений в стенках контролируемого оборудования. Или, если требуется произвести ускоренные испытания, то уровень растягивающих напряжений может быть увеличен до 0,8 $\sigma_{0,2}$, или выше.

В начальный период испытаний, манометр водородного зонда 1 не показывает избыточного давления. В процессе эксплуатации, вследствие коррозии, давление, регистрируемое манометром зонда 1, будет повышаться, что требуется фиксировать во времени. Зависимость характера кривой давление -время, показывает изменение характера коррозионного процесса.

Если защита объекта от коррозии осуществляется путем периодической подачи в систему ингибиторов коррозии, то по показаниям манометра водородного зонда 1 возможно определить защитный эффект и время последействия этих ингибиторов.

Расчет скорости коррозии проводится, исходя из предположения, что коррозия равномерна.

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ IB- И IIIB ПОДГРУППЫ $Me_n@C60$ (N = 1—3)

© 2015 Д. А. Мачнев, И. В. Нечаев, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: nechaev_iv@chem.vsu.ru

Молекулы фуллеренов способны заключать внутри углеродного каркаса атомы, молекулы и ионы. Образующиеся при этом эндоэдральные производные вида $X_m@C_n$ обладают уникальными свойствами, дающими возможность использовать данные структуры в таких областях как ЯМР-томография и спинтроника [1]. Среди подобных структур особый интерес вызывают фуллерены, содержащие внутри углеродной клетки один или несколько атомов металла. В данной работе представлены результаты DFT-моделирования эндофуллеренов $Me_n@C_{60}$ (n = 1—3) металлов IB- и IIIB подгрупп.

Рассчитаны структуры изомеров $Me_n@C_{60}$.Установлено, что помещение атомов IB металлов в C_{60} энергетически невыгодно, в то время как IIIB металлы образуют термодинамически устойчивые эндофуллерены. Рассчитанные ИК спектры эндофуллеренов отличаются от ИК спектра пустого C_{60}, который представлен четырьмя линиями. Помещение атомов металла внутрь фуллерена приводит к понижению симметрии и появлению в ИК спектре линий различной интенсивности в диапазоне 30—1600 см$^{-1}$. При этом проявляются колебания, запрещённые по симметрии для фуллерена C_{60}.

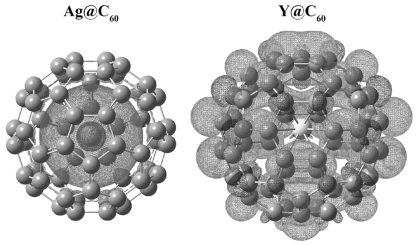


Рис. 1. Изоповерхности спиновой плотности $Ag@C_{60}$ и $Y@C_{60}$

Инкапсулированные атомы IB подгруппы оттягивают на себя часть электронной плотности с углеродного каркаса, приобретая отрицательный заряд. Металлы IIIB подгруппы, напротив, существуют внутри фуллерена в виде катионов. Аналогично лантаноидам, атомы Sc, Y и La переносят значительную часть спи-

новой плотности на углеродный каркас, что делает соответствующие эндофуллерены перспективными кандидатами для использования в ЯМР томографии и спинтронике. В эндофуллеренах IB подгруппы спиновая плотность сосредоточена на атомах металлов (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harneit W., et al.* Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes // Physica status solidi (b). 2002. V. 233. P. 453—461.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ИНЖЕКЦИИ И ЭКСТРАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ГОМОГЕННЫХ СПЛАВАХ Cu-Pd И Ag-Pd

© 2015 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, И. П. Бередина

Воронежский государственный университет
e-mail: mnb@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208538

Гомогенные палладийсодержащие сплавы используются как электродные материалы в электрокатализе органических соединений и электровосстановлении водорода. При очистке водорода для целей водородной энергетики особо перспективны тонкослойные мембраны, изготовленные из сплавов систем Cu-Pd и Ag-Pd. Однако роль химического состава в кинетике процесса наводороживания сплавов Cu-Pd и Ag-Pd удобнее изучать на компактных образцах, режим термообработки которых изначально обеспечивает сохранение структуры твердого α-раствора (ГЦК решетка) во всем интервале концентраций. Задача данной работы: определение концентрационной зависимости констант скоростей фазограничных процессов катодной инжекции адсорбированного (H_{ads}) и анодной экстракции абсорбированного ($\overline{H}_{abs}$) атомарного водорода, а также параметров его твердофазной диффузии в компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах (X_{Pd} = 30 ÷100 ат. %).

Эксперименты выполнены в деаэрированных аргоном растворах 0,1М H_2SO_4 (ос.ч.). Использованы методы линейной вольтамперометрии, ступенчатой потенциостатической многоцикловой хроноамперометрии и хронопотенциометрии отключения постоянного тока.

Для электродов с содержанием палладия более 30 ат. % наводороживание (при катодной поляризации) и экстракция водорода (при анодной) лимитируется твердофазной диффузией H в металлической фазе. При этом стадия разряда/ионизации $H^+ + e^- \rightarrow H$ не является равновесной, а протекает с конечной скоростью. Введение Cu и Ag в палладии приводит к заметному торможению как электрохимической стадии, так и диффузионной.

Проведено моделирование процессов инжекции и экстракции H в гомогенных бинарных сплавах в условиях потенциостатического контроля с учетом, что часть генерируемого в стадии Фольмера атомарного водорода абсорбируется металлической фазой. Рассмотрение процессов в условиях твердофазно-диффузионной и фазограничной кинетики приводит к асимптотическим выражениям катодных и анодных хроноамперограмм. Рассчитаны диффузионная водородопроницаемость образцов $K_D = D^{1/2} \times c_{\overline{H}}$, где D — коэффициент диффузии $\overline{H}$ в металле, $c_{\overline{H}}$ — концентрация атомарного водорода; найдены константы скоростей процессов внедрения $\vec{k}$, ионизации $\overleftarrow{k}$ и константа межфазного равновесия $K = \vec{k} / \overleftarrow{k}$. Значения этих параметров, а также $c_{\overline{H}}$ снижаются при переходе от Pd к его сплавам с Ag и Cu пока $X_{Pd} \geq 40$ ат. %. Влияние природы неблагородного компонента на характеристики наводороживания Pd достаточно слабое. По данным нестационарных электрохимических методов, эффект наводороживания практически не выявляется в сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd, содержащих мене 30 ат. % Pd.

По данным качественного анализа хроноамперограмм процесса инжекции, вклад атомарного водорода, необратимо сорбированного стоками различной природы, не превышает 9—12 %.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ПРОЦЕССОВ КАТОДНОЙ ИНЖЕКЦИИ И АНОДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА НА СПЛАВЕ Cu47Pd: РОЛЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА

© 2015 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, Ю. И. Боброва

Воронежский государственный университет
e-mail: mnb@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208538

Основным способом глубокой (до 99,9999 %) очистки водорода является фильтрация селективными мембранами из сплавов на основе палладия. Перспективным с точки зрения водородной проницаемости, является сплав Pd-Cu, атомное упорядочение которого для интервала 30—55 ат. % Pd может приводить к превращению ГцК решетки неупорядоченного твёрдого раствора (α-фаза) в ОЦК решетку (β-фаза, решетка типа CsCl), обладающую повышенной водородной проницаемостью [1]. Цель данной работы — определение параметров внедрения и эмиссии атомарного водорода на пленочных электродах Cu47Pd различного фазового состава.

В качестве электродов использовались тонкослойные металлические сплавы Cu47Pd, полученных методом магнетронного напыления в вакууме [2]. Толщина исследуемых образцов составляла от 1,9 до 8,4 мкм. Металлические мембраны конденсировали на подложки из SiO_2, температура $T_п$ которых изменялась в интервале 300—700 К. Варьируя величину $T_п$ и скорость конденсации получали пленочные образцы разного фазового состава и структуры. Электрохимические исследования проводились с использованием графитового электрода, на который с помощью токопроводящего клея наносились металлические пленки. Эксперименты выполнены в деаэрированных аргоном растворах 0,1М H_2SO_4 (ос.ч.) методами линейной вольтамперометрии и ступенчатой потенциостатической многоцикловой катодной хроноамперометрии [3].

Поскольку данные пленки характеризуются столбчатой структурой, причем размер зерна заметно увеличивается при переходе от внутренней поверхности пленки (при ее конденсации) к внешней, исследования проводили на двух сторонах поверхности.

Установлено, что катодная инжекция H в пленку сплава Cu47Pd различного фазового состава осуществлялась в пленку в режиме смешанной кинетики и определялась как диффузионным переносом H, так и стадией его внедрения. Последовательное увеличение доли β-фазы сплава Cu-Pd приводит к снижению коэффициента диффузии водорода, при нерегулярном изменении его концентрации в приповерхностном слое пленки. Коэффициент диффузионной проницаемости $K_D = D_H^{1/2} \cdot Dc_{\overline{H}}$ в целом следует за изменениями величины $\Delta c_{\overline{H}}$. В сплавах одного и того же фазового состава значения D_H практически не зависят от структурного состояния пленки. То же характерно для $\cdot \Delta c_{\overline{H}}$ и K_D, если доля β-фазы $X_b > 35$ %. На сплавах с $X_\beta < 35$ % значения D_H и $\Delta c_{\overline{H}}$ заметно выше в пленках с мелкокристаллической структурой.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / Под. ред. *А. И. Алефельд, И. Фелькль*. Т. 2. 1981. С. 2752.

2. *Иевлев В. М., Солнцев К. А., Максименко А. А. и др.* Образование тонкой фольги упорядоченного твердого раствора Pd-Cu с кристаллической решеткой типа CsCl в процессе магнетронного распыления // Доклады РАН. 2014. Т. 457. № 6. С. 676—679.

3. *McKibben R., Sharp R. M.., Harrington D. A., et al.* A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes — I. Theory // Acta metal. 1987. V. 35. No. 1. P. 253—262.

ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЕ НА ЖЕЛЕЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH

© 2015 **Н. Г. Нафикова[1], С. А. Калужина[2], М. В. Петрова[2]**

[1]ООО «СИБУР Инновации»
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: nng2110@mail.ru, тел.: 8 (473) 208538, факс: 8 (473) 208610

Железо является одним из основных компонентов конструкционных материалов, используемых в промышленных средах различных, как по анионному составу, так и по pH. [1—3]. Надежность такого оборудования зависит от возможности пассивации последних и их устойчивости к локальным разрушениям под влиянием присутствующих в жидкой фазе агрессивных анионов, которые действуют крайне специфично. В связи с этим, в настоящей работе рассмотрены особенности локальной активации железа в нейтральных и слабощелочных водных растворах, содержащих перхлорат-ионы.

Для системного решения данной задачи использовали комплекс физико-химических методов (электрохимических, микроскопических (микроскоп МИМ-7, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV (СЭМ)), рентгеноспектральный микроанализ (РСМ)). Эксперименты осуществляли на стационарном электроде из железа (0,013 % С) в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха при температуре 20±2 °С в водном растворе перхлората натрия (pH = 6,4) и боратном буферном растворе (pH = 8,4). Концентрация активирующей добавки (в виде $NaClO_4$) варьировала в диапазоне C=(1,0—5,0)×10^{-2} М, скорость сканирования потенциала — v_p = 4 и 10 мВ/с соответственно.

Полученные вольтамперограммы (рис.1), показали, что состав пассивирующего слоя на железе в исследуемых системах имеет оксидно-гидроксидную природу и не претерпевает изменений в зависимости от концентрации активирующей добавки, в силу постоянства потенциалов анодных пиков: EA1 = ((–0,470) ÷ (–0,350)) В, EA2 = (0,180 ÷ 0,245) В. Вместе с тем, устойчивость пассивного состояния в боратно-перхлоратных системах выше, вследствие стабилизации пассивной пленки адсорбированными на поверхности оксидно- боратными комплексами [3] EA3 = (0,640 ÷ 0,660) В.

Схема образования пассивного слоя на железе в исследуемых системах может быть представлена следующим образом:

$$Fe - Fe(OH)_2 - Fe_3O_4 - \gamma Fe_2O_3$$

- для водных перхлоратных растворов;

$$Fe - Fe(OH)_2 - Fe_3O_4 - \gamma Fe_2O_3$$
$$\searrow$$
$$FeOHB_4O_7$$

- для боратно-перхлоратных систем [3].

Вместе с тем, по совокупным данным хроноамперометрии и микроскопии (СЭМ/РСМ) было показано, что ClO_4^--ионы локально активируют поверхность железа. При этом активирующая способность ClO_4^--ионов в водных средах проявляется при E < 0,300 В, а в боратных растворах — при E > 0,300 В. Одновременно потенциал локальной активации ($E_{ЛА}$) в обоих случаях проявляет тенденцию к разблагораживаю с ростом C_{ClO4^-}, но его местоположение существенно меняется в зависимости от природы анионного состава раствора (рис. 2). Так, в водных растворах при введении ClO_4^--ионов $E_{ЛА}$ = (–0,050) ÷ (–0,160) В, а боратных системах сложного состава добавка ClO_4^--ионов смещает область локальной активации в зону достаточно положительных потенциалов $E_{ЛА}$=1,36÷1,31В, что подтверждает в последнем случае увеличение стойкости пассивного металла в присутствие борат-ионов.

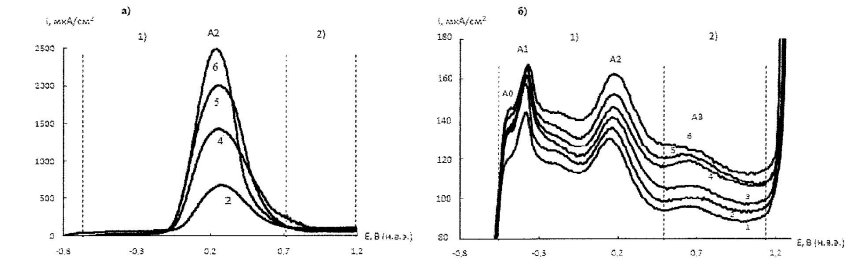


Рис. 1. Анодные участки вольтамперограмм железа в а) х М NaClO4 (pH = 6,4) и б) 0,2 М H3BO3 + + 0,05 М Na2B4O7 + х М NaClO4 (pH = 8,4) (х: 1—0 × 10—2; 2—1 × 10—2; 3—2 × 10—2; 4—3 × 10–; 5—4 × 10—2; 6—5 × 10—2. A1, A2, A3 — анодные пики, 1) — область активно-пассивного перехода; 2) — зона пассивности

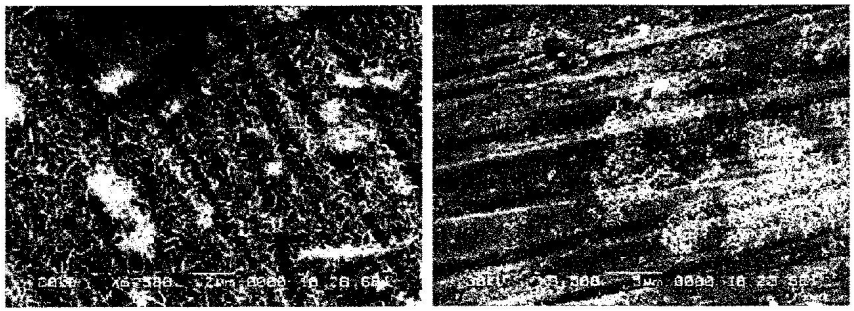


Рис 2. Микрофотографии поверхности железа после хроноамперометрических измерений: а) в 5 × 10^{-2} М $NaClO_4$ при $E_{ЛА}$ = –0,160 В, б) в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$ + 5 × 10^{-2} М $NaClO_4$ при $E_{ЛА}$ = 1,310 В. Увеличение ×6500

Зависимость $E_{ЛА} = f(\lg C_{ClO4^-})$ является линейной, а наклоны соответствующих прямых составляют b = 0,15 и 0,08 В. Использование формально-кинетического метода даёт порядок реакции по ClO_{4-}^- — ионам n_{ClO4^-} = 0,4 и 0,6 соответственно. Последнее свидетельствует о сложном (предположительно адсорбционном) механизме активирующего действия ClO_4^- — ионов при депассивации железа в анализируемых системах. Согласно

последнему ClO_4^- — ионы из-за их высокой адсорбционной способности [2] вытесняют с поверхности металла пассивирующие частицы (борат- и гидроксид-ионы) и при осложнении восстановления защитного слоя необратимо депассивируют поверхность железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaluzhina S. A., Nafikova N. G.* Passive state of iron in weak-basic borate solution. September 1—5, 2013. Estoril, Portugal EUROCORR. 2013.

2. *Сухотин А. М.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 390 с.

3. *Кузнецов Ю. И., Гарманов М. Е.* Влияние анионов на кинетику анодного растворения и начальных стадий пассивации железа в нейтральных растворах. Бораты // Электрохимия. Т. XXIII. № 3. С. 381—387

ОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ОЧАГОВ КОРРОЗИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2015 Т. А. Ненашева, А. И. Маршаков

ФАНО России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: tnenasheva@inbox.ru, тел./факс: 8 (495) 3349805

Коррозионное растрескивание под напряжением внешней стенки трубопроводов высокого давления является одной из основных причин их аварийного разрушения. Начальной стадией КРН трубной стал и может быть образование локальных очагов коррозии, которые служат концентраторами механических напряжений. Колебания потенциала внешней стенки трубопровода возможны при нестабильной работе средств ЭХЗ, а также в результате суточных и сезонных изменений уровня грунтовых вод и их химического состава.

Целью данной работы является изучение процесса возникновения локальных очагов коррозии при знакопеременной поляризации трубной стали Х70, в том числе, в условиях постоянных и переменных механических напряжений металла.

Опыты проводили на образцах из стали Х70. Коррозионно-механические испытания проводились в установке, создающей постоянное или переменное напряжение (0,15 Гц) путем 4-точечного изгиба образца. В качестве фонового рабочего электролита использовали смесь боратного буфера с pH 6,7 и раствора NS4. Все исследования проводили при комнатной температуре (20 ± 2 °C). Фото поверхности электрода были получены с помощью металлографического микроскопа Neophot-2 и микроанализатора Camebax SX50.

Было показано, что одним из возможных путей образования локальных очагов коррозии на поверхности трубных сталей в электролите с pH, близким к нейтральному, является знакопеременная поляризация металла (чередование периодов достаточно продолжительной (несколько часов) катодной и кратковременной (несколько минут) анодной поляризации металла).

При постоянном механическом напряжениях металла в растворе, не содержащим промотор наводороживания скорость локального растворения стали растет с числом циклов ступени потенциала.

Введение в раствор NS4 сульфида (промотора наводороживания металла) ускоряет локальную коррозию стали.

При переменной механической нагрузке образца, в зонах пластической деформации металла, питтинги приобретают эллипсообразную форму, объединяются и, в конечном итоге, образуют протяженную трещину.

Совместное действие циклической знакопеременной поляризации и механической нагрузки приводит к образованию микротрещин на трубной стали. Пластическая деформация металла ускоряет процесс слияния локальных очагов коррозии и образования протяженной трещины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 14-03-00421-а.

ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ/ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$/C

© 2015 С. А. Новикова[1], С. А. Ярославцев[2], В. С. Русаков[2], А. А. Чеканников[3], Т. Л. Кулова[3], А. М. Скундин[3], А. Б. Ярославцев[1,2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
[3]Институт физической химии и электрохимии им. А. М. Фрумкина РАН,
e-mail: novikova@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 9522487, факс: 8 (495) 9541279

Двойной фосфат лития-железа со структурой оливина рассматриваются в качестве перспективного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой теоретической емкости, низкой себестоимости, безопасности и практически постоянному рабочему потенциалу (3.5 В). Недостатком этого материала, ограничивающим его применение в устройствах, требующих высокой пиковой мощности, является низкая электропроводность. Для увеличения электронной проводимости используется такой подход, как нанесение углеродного покрытия. Увеличение ионной проводимости этого материала достигается за счет уменьшения размеров частиц материала, а также путем изо- или гетеровалентного допирования [1, 2].

Данная работа направлена на исследование проводимости и процессов интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития в катодных материалах на основе $LiFePO_4$, допированных марганцем.

Установлено, что образцы с низким содержанием марганца $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ (x=0.1, 0.2) характеризуются повышенными значениями проводимости. Процессы электрохимической деинтеркаляции/интеркаляции лития в $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ (x=0.1—0.3) протекают в 2 ступени, соответствующие последовательному окислению/восстановлению ионов железа и марганца. Образцы $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ /C (x=0.1, 0.2) проявляют повышенную зарядную и разрядную емкость в том числе при высоких плотностях тока (разрядная емкость $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$/C составила 142 и 55 мАч/г при токе 20 и 1600 мА/г соответственно).

При этом в $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$ переход $Mn^{2+}\leftrightarrow Mn^{3+}$ протекает через формирование твердых растворов при постоянном изменении потенциала. Для состава $LiFe_{0.7}Mn_{0.3}PO_4$ таким же образом протекает процесс окисления и восстановления ионов железа. По данным мессбауэровской спектроскопии распределение марганца в $LiFe^{III}_{1-y}Mn_yPO_4$ является упорядоченным: в окружении железа находится не более одного катиона марганца. Кроме того сочетание данных мессбауэровской спектроскопии и ретгенофазового анализа свидетельствует о том, что в области существования твердых растворов в $Li_yFe_{0.7}Mn_{0.3}PO_4$ формируются области с неоднородным содержанием двух и трехвалентных ионов марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-0188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* $LiFe_{1-x}M^{II}_xPO_4$/C (M^{II} = Co, Ni, Mg) as cathode ma-

terials for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 180—186.

2. *Kapaev R., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* Conductivity and electrochemical behavior of $Li_{1-x}Fe_{1-2x}(M^{II}M^{III})_xPO_4$ with olivine structure J Solid State Electrochem // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2793—2801.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ: ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

© 2015 И. Н. Новомлинский, В. Й. Гебретсадик, С. В. Беленов, В. Е. Гутерман, В. А. Волочаев, Н. В. Лянгузов, Л. М. Скибина

Южный федеральный университет
e-mail: novomlinskij@rambler.ru, тел.: +7 (863) 2975151, факс: +7 (863) 2975151

Изучение морфологии электролитических осадков платины, полученных на дисперсных углеродных материалах, представляет существенный интерес с точки зрения разработки технологичной методики изготовления Pt/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов. При электроосаждении металлов в качестве носителей используются, металлические и неметаллические материалы, характеризующиеся высокой адгезией к покрытию [1,2]. В последнее время заметно вырос интерес к формированию металлических осадков на поверхности различных дисперсных носителей, к числу которых можно отнести и порошковые углеродные материалы (углеродные сажи, углеродные нанотрубки и т. д.) [3]. Ключевыми проблемами, которые необходимо решить для успешной реализации подобной технологии, являются нахождение эффективных способов управления морфологией осадка и обеспечение равномерного распределения частиц Pt по поверхности носителя.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование начальных стадий процесса формирования-роста и морфологических характеристик электролитических осадков платины и некоторых других металлов, полученных при их электроосаждении на поверхность частиц саж Vulcan-XC-72 и Timrex HSAG300. Важно было оценить влияние условий электроосаждения, а также добавок ПАВ на размер и пространственное распределение металлических частиц, значения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) в полученных образцах Pt/C.

Для получения наночастиц платины на закрепленном на электроде пористом слое углеродного носителя использовали как водный, так и водно-этиленгликолевые электролиты, содержащие 5мМ H_2PtCl_6 в 1М H_2SO_4. Ранее нами было показано, что использование водно-органического растворителя в процессе формирования массива наночастиц Pt на углеродном носителе оказывает влияние на микроструктуру осадка [4—5]. Процесс электроосаждения платины проводили как при постоянном, так и при импульсном токе. Сила тока и время электролиза варьировали для определения оптимальных условий. В качестве поверхностно-активных добавок исследовали цитрат натрия, Nafion, поливинилпиралидон (PVDF), лауретсульфат натрия (SLES). Электроосаждение Cu, Sn и Ag на незакрепленных микрочастицах углеродного носителя проводили методом know-how из водных или водно-спиртовых растворов с высокой концентрацией солей соответствующих металлов.

Показано, что введение в электролит поверхностно-активных веществ оказывает влияние на морфологию электролитического осадка платины: например, если при осаждении из водного раствора формируются сферические агломераты Pt диаметром 120—180 нм (рис. 1a), то в среде вода — этиленгликоль их размер

в 2—3 раза меньше, а сами частицы имеют хлопьевидную форму (рис. 1b). При добавлении цитрата натрия частицы Pt хорошо окристаллизованы (рис. 1c), при этом их размер (около 100 нм) меньше, чем для частиц Pt, полученных из водного раствора. Добавка Nafion оказывает схожее с цитратом, но менее выраженное влияние на морфологию осадка Pt (рис. 1d). В свою очередь, морфология осадков платины оказывает влияние на ЭХАП. Среди полученных материалов наибольшее значение ЭХАП (около 30 м^2/г Pt) продемонстрировал материал полученный из электролита с добавкой 0,01 % Nafion. Следует подчеркнуть, что частицы Pt осаждаются на поверхности закрепленного слоя углеродного носителя, но не в глубине пористого слоя. Это явление снижает эффективность осадка при использовании Pt/C в качестве электрокатализатора. Необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава электролита и условий электроосаждения, позволяющие формировать осадок наночастиц Pt во всем объеме пористого углеродного слоя.

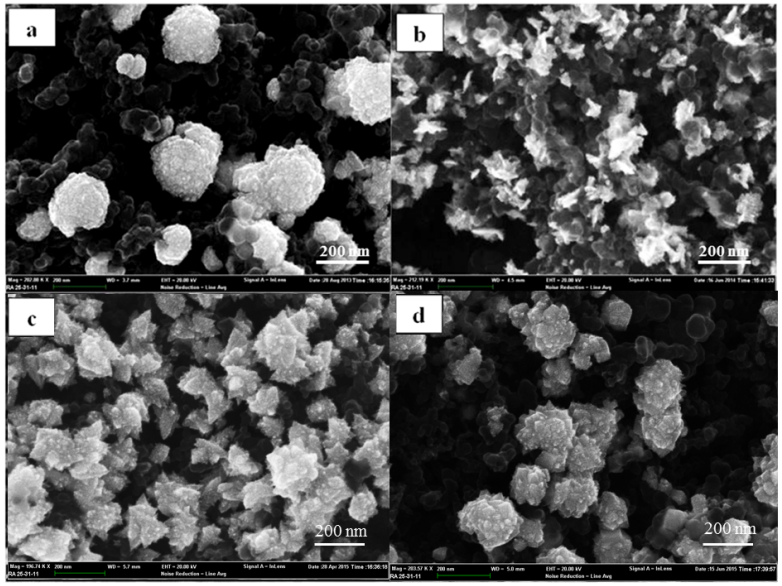


Рис. 1. СЭМ изображения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном (a) и водно-этиленгликолевом растворе (b), в водном растворе с добавкой 0,01 М цитрата натрия (c) и 0,01 % Nafion (d)

Оригинальный метод электроосаждения металлов на углеродный носитель, диспергированный в объёме раствора, позволил получить материалы, содержащие медь (CuO/C), олово ($Sn(OH)_2$/C) и Ag. Преимуществом этого метода является более равномерное распределение частиц металлов или их оксидов по отдельным микрочастицам углерода, а не на поверхности слоя углеродного носителя. Оптимизация состава и морфологии осадка, может быть достигнута разными способами, в том числе посредством введения в раствор ПАВ. Часть результатов исследования опубликована в [6, 7].

Работа выполнена при поддержке ЮФУ (грант № 213.01—2014/005ВГ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гамбург Ю. Д.* Электрокристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус, 1997. 384 с.

2. *Милчев А.* Электрокристаллизация: зародышеобразование и рост нанокластеров на поверхности твердых тел // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 669—697.

3. *Antolini E.* Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. V. 88. P. 1—24.

4. *Гутерман В. Е., Беленов С. В., и др.* Боргидридный синтез Pt/C и PtxNi/C электрокатализаторов: влияние состава водно — органического растворителя на состав и структуру материалов // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. С. 552—559.

5. *Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., et al.* Catalytic Activity of Carbon Supported Pt/C Nano-Electrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is not Always Beneficient // The Journal of Physical Chemistry. 2011. V. 115 pp. 5429—5434.

6. *Yohannes W., Belenov S. V., Guterman V. E., et al.* Effect of ethylene glycol on the electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid // J Appl Electrochem. 2015. V 45. pp 623—633.

7. *Беленов С. В., Гебретсадик В. Й., Гутерман В. Е. и др.* Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности электролитических осадков платины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 1. С. 37—49.

ИМПЕДАНС ПАССИВНЫХ FeSi- и CoSi-ЭЛЕКТРОДОВ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2015 В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: vikpant@mail.ru, тел.: 8 (342) 2396468

Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов переходных металлов неоднозначно. Роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов зависит от многих факторов: природы металла и концентрации кремния в соединении, pH и состава среды и др. [1].

Обзор литературных данных [2—4], посвященных исследованию анодного поведения металлов группы железа и кремния в щелочном электролите, показал, что в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности силицидов железа, кобальта и никеля металлическим компонентом и формирования пассивирующих пленок, состоящих преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металлов (возможно небольшое содержание продуктов окисления кремния).

В настоящей работе методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетика и механизмы анодного окисления моносилицидов железа и кобальта при потенциалах пассивного состояния в щелочном растворе и определены основные характеристики формирующихся на их поверхности пассивных пленок.

Анодные потенциостатические кривые моносилицида железа в (0,1—0,5) M NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения; в (1,0—5,0) M NaOH на lg*i*, *E*-кривых области пассивации предшествуют два пика. Поляризационные кривые моносилицида кобальта в растворах NaOH различной концентрации имеют два участка роста и последующего спада *i* с *E*. Близость потенциалов характерных участков на lg*i*, *E*-кривых FeSi и CoSi к равновесным потенциалам реакций превращения соответствующих металлов указывает на то, что анодное поведение силицидов железа и кобальта в щелочном электролите определяется преимущественно металлическим компонентом. Уменьшение времени достижения стационарного потенциала коррозии FeSi- и CoSi-электродов с ростом концентрации NaOH также свидетельствует о селективном растворении кремния из поверхностного слоя силицидов (растворение кремния усиливается с увеличением pH электролита) и, следовательно, об обогащении поверхности силицидов металлом и продуктами его окисления. Первый участок роста плотности тока с потенциалом на поляризационной кривой FeSi, по-видимому, обусловлен окислением Fe до $Fe(OH)_2$, второй участок — окислением $Fe(OH)_2$ до FeOOH. Анодные пики на lg*i*, *E*-кривых CoSi связаны, вероятно, с окислением Co до $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ до $Co(OH)_3$. В то же время некоторые результаты свидетельствуют о влиянии кремния на поведение силицидов. Последнее проявляется в том, что анодная стойкость FeSi и CoSi значительно превышает стойкость соответствующих индивидуальных компонентов. Это объясняется не только меньшим количеством поверхностных атомов металлов в силицидах, но и большей прочностью связей Me-Si по сравнению со связями Me-Me, а также возможным содержанием в составе пленок на поверхности силицидов небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Спектры импеданса FeSi-электрода в (0,1—2,0) M NaOH при потенциалах от *E* коррозии до *E* выделения кислорода и спектры импеданса CoSi-электрода в (0,1—5,0) M NaOH при потенциалах от *E* коррозии до *E* второго анодного пика представляют однотипные кривые, состоящие из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и почти вертикальной прямой при низких частотах (НЧ). Подобный вид графиков импеданса отвечает пассивному состоянию электрода, то есть пассивация силицидов железа и кобальта в щелочном электролите достигается уже при потенциале коррозии. ВЧ-полуокружность описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки; НЧ-прямая соответствует наличию емкости, которая описывает накопление вещества в пассивирующей пленке.

Диаметр ВЧ-полуокружности *R* на спектрах импеданса FeSi и CoSi с повышением концентрации электролита уменьшается. Однако, несмотря на значительные различия величины *R* для силицидов железа и кобальта в растворах NaOH различной концентрации произведения $i \cdot R$ для всех изученных растворов ложатся на одну общую зависимость. Последнее указывает на то, что характер процессов пассивации FeSi-электрода в (0,1—2,0) M NaOH во всем исследованном диапазоне потенциалов и CoSi-электрода в (0,1—5,0) M NaOH одинаков.

На основе значений емкости, рассчитанной из НЧ-прямой на спектрах импеданса, были оценены величины производной $d\delta/dE$ (δ — толщина пленки). Для силицида железа в первой пассивной области величина $d\delta/dE$ варьирует в диапазоне (4,9—5,4) нм/В, во второй пассивной области эта производная равна (3,0—6,4) нм/В. Для силицида кобальта в (0,1—5,0) M NaOH величина $d\delta/dE$ составляет (1,4—3,6) нм/В. С ростом поляризации электродов производная $d\delta/dE$ уменьшается, с повышением концентрации щелочного электролита увеличивается. Несмотря на более высокие значения $d\delta/dE$ для силицидов в растворах с более высокой концентрацией NaOH, величина *i* на FeSi- и CoSi-электродах в этих растворах выше. По-видимому, в более концентрированных растворах щелочи пассивирующая пленка на FeSi и CoSi обладает менее высокими барьерными свойствами, чем в более разбавленных растворах.

В растворе 5,0 M NaOH в области потенциалов до второго анодного пика спектры импеданса FeSi-электрода состоят из двух перекрывающихся емкостных ВЧ-дуг и НЧ-прямой с наклоном ~ 45° и удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, отвечающей образованию пленки $Fe(OH)_2$ по механизму растворения-преципитации. При более высоких потенциалах вид спектров импеданса FeSi и характер их изменения с *E* не отличаются от поведения силицида в (0,1—2,0) M NaOH.

Спектры импеданса силицида кобальта в области потенциалов окисления $Co(OH)_2$ до $Co(OH)_3$ состоят из ВЧ-полуокружности и двух наклонных плавно переходящих друг в друга НЧ-прямых. Образование $Co(OH)_3$ на силициде кобальта включает диффузионную

стадию. Об этом свидетельствует наличие на графиках импеданса при промежуточных частотах прямолинейного участка с наклоном, близким к 45°. Импеданс диффузии описывает перенос OH^--ионов в пассивирующей пленке $Co(OH)_2$ к границе силицид/пленка, где происходит образование $Co(OH)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шеин А. Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.

2. *Есипенко Ю. Ю., Сухотин А. М.* ЯГР-спектры пассивирующих пленок на железном электроде в щелочных растворах // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 3. С. 364—371.

3. *Тикканен М., Туоминен Т.* Анодное поведение кобальта // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 492—503.

4. *Изидинов С. О., Винников Ю. Я.* Эллипсометрическое исследование пассивации и кинетика полной фотоактивации пассивного кремния n-типа в концентрированной щелочи // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 3. С. 414—419.

ВЛИЯНИЕ ТИОКАРБАМИДА И ФОРМАМИДИН ДИСУЛЬФИДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 Т. П. Петрова, Е. Е. Стародубец, А. М. Шапник

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: estarodubets@yandex.ru, тел.: 8 (904) 7631963

В настоящей работе изучены механизм электрорастворения висмута в водном растворе тиокарбамида (ТК) на фоне серной кислоты и влияние на этот процесс реакции окисления-восстановления формамидин дисульфида (ФДС), который является продуктом окисления ТК.

Установлено, что существенную роль на анодное растворение висмута оказывает концентрация ТК в растворе. В интервале концентраций ТК 0,001…0,5 М при сканировании потенциала из анодной в катодную область на циклических вольтамперограммах, записанных при скорости развертки потенциала менее 0,2 В/с при $E \approx 0{,}4\ldots0{,}3$ В (Ag/AgCl), наблюдается осцилляция тока (рис. 1). Причины возникновения осцилляций связаны с образованием оксидной пленки на поверхности висмутового электрода и с дальнейшем ее разрыхлением в результате формирования растворимых тиокарбамидных комплексов. Растворение поверхностной пленки при большей концентрации ТК приводит к исчезновению осцилляций на ЦВА. Из тафелевских зависимостей определены кинетические параметры анодного растворения висмута, а именно тафелевские наклоны (b_a) и плотность тока обмена (j_o). Значения b_a позволяют считать, что, независимо от объемной концентрации ТК, скоростьопределяющей стадией в суммарном трех электронном процессе является стадия потери первого электрона. Плотность тока обмена с ростом концентрации ТК уменьшается.

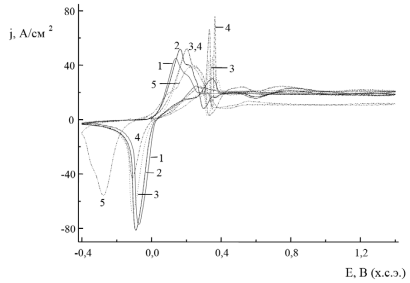


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы висмутового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 при различной концентрации ТК, М: 0 (1) 0,001 (2); 0,01 (3); 0,05 (4); 0,5 (5). $V = 0{,}05$ В/с

Исследования поведения висмута в растворах, содержащих ФДС, показали взаимно противоположное влияние ТК и ФДС на величину катодного пика: ток пика уменьшается с увеличением концентрации ТК и увеличивается с ростом концентрации ФДС (рис. 2). Взаимно противоположное влияние ТК и ФДС на величину катодного пика позволяет предположить, что на висмутовом электроде, в отличие от Au и Pt электродов [1—4], в изученной области потенциалов ТК не окисляется до ФДС. Увеличение катодного тока пика в присутствии ФДС может быть связано с его участием в катодном процессе, а именно с протеканием двух конкурирующих реакций: с катодным превращением ФДС в ТК

$$2\ S{=}C(NH_2)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [(HN)(H_2N)CS\text{-}SC(NH_2)(NH)] + 2H^+ + 2e^-$$

и разрядом ионов висмута (III).

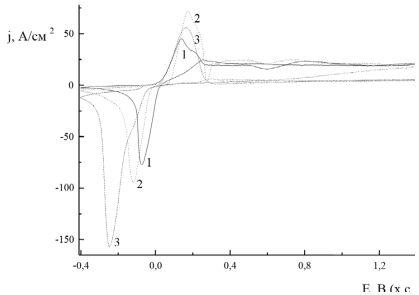


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы висмутового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 при различной концентрации ФДС, М: 0 (1) 0,01 (2); 0,05 (3). $V = 0{,}05$ В/с

На участие ФДС в процессе ионизации висмута указывают: увеличение анодного тока пика по сравнению с чистой серной кислотой, смещение потенциала анодного пика, а также значение стационарного потенциала висмутового электрода, которое с ростом концентрации ФДС в растворе смещается к более отрицательным величинам. Обращают на себя внимание отсутствие осцилляций при обратном сканировании потенциала при концентрации ФДС от 0,01 до 0,05 М, а также факт, что, как и случае с растворами ТК, осцилляция тока появляется на ЦВА при определенной скорости развертки потенциала и концентрации ФДС. Из этого можно сделать вывод, что ФДС участвует в формировании и разрыхлении анодной пленки, образующейся на поверхности электрода.

Для выяснения возможности включения тиокарбамида или продуктов его деструкции в анодную пленку был использован рентгенофлуоресцентный метод анализа. Для получения рентгенофлуоресцентных спектров висмутовый электрод длительно поляризовали (2 ч.) в растворе 0,5 М ТК при постоянном анодном потенциале. При потенциалах положительнее потенциала анодного пика (0,180 В) поверхность висмута покрывается золотисто-желтой пленкой. Это позволяет предположить, что в растворах, содержащих ТК, анодный заряд расходуется не только на образование оксидной пленки согласно уравнению реакции:

$$2Bi + 3H_2O \rightarrow Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e^-,$$

но и на растворение висмута с формированием растворимых желтых тиокарбамидных комплексов висмута. При длительной анодной поляризации при потенциале пассивации ($E \approx 0{,}270$ В) формируется пористая оксидная пленка, которая впитывает и удерживает окрашенные комплексы висмута на своей поверхности, благодаря чему поверхность висмута окрашивается в золотисто-желтый цвет. Спектральный анализ показал в этом случае наличие серы в поверхностном слое электрода, причем толщина серосодержащего слоя при более анодном потенциале увеличивается. Пленка легко растворяется в растворе азотной кислоты. При поляризации электрода при потенциале полной пассивации ($E = 0{,}350$ В) сера в составе электрода не обнаружена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang H., Ritchie I. M., La Brooy R. S.* The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon // Hydrometallurgy. 2004. V. 72. No. 3—4. P. 291—301.

2. *Tian M., Conway B. E.* Effects of Thiourea on Anodic Dissolution of Au and Surface Oxidation Behaviour in aq $HClO_4$ Studied by Means of an EQCN // J. of Applied Electrochemistry. 2004. V. 34. № 5. P. 533—543.

3. *Bolzan A. E., Piatti R. C.V., Arvia A. J.* Electrochemical processes at gold | thiourea-containing aqueous acid solution interfaces // J. of Electroanalytical Chemistry. 2003. V. 552. P. 19—34.

4. *Garćia G., Rodŕiguez J. L., Lacconi G. I., Pastor E.* Adsorption and oxidation pathways of thiourea at polycrystalline platinum electrodes // J. of Electroanalytical Chemistry. 2006. V. 588. No. 2. P. 169—178.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

© 2015 В. И. Кичигин, И. В. Петухов, М. А. Пермякова, С. С. Мушинский, А. М. Минкин, Д. И. Шевцов

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: Petukhov-309@yandex.ru, тел. 8 (342) 2396789

Исследован процесс электроосаждения из сульфитного электролита золочения Technigold 25ES и некоторые свойства покрытий. Данный электролит находит применение для электроосаждения золота в микроэлектронике и интегральной оптике.

Процесс электроосаждения проводили в стационарном и импульсном режимах при плотностях тока от 1,5 до 3 мА/см^2 (при использовании импульсного режима указана средняя плотность тока) при температуре 50—55 °С в условиях интенсивного перемешивания. При этом осаждались сглаженные, блестящие, мягкие покрытия (микротвердость по Виккерсу — 0,88±0,10 ГПа). Шероховатость покрытий (R_a) при толщине ~8 мкм, осажденных при плотности тока 1,5 мА/см^2 как в импульсном (2 мс — импульс, 2 мс — пауза), так и постояннотоковом режимах составляла 9—12 нм. Шероховатость подложки, на которую, производилось осаждение покрытий, составляла 5—7 нм.

Покрытия характеризовались внутренними напряжениями сжатия, которые определяли методом гибкого катода. Величины внутренних напряжений покрытий, осаждаемых как в импульсном, так и постояннотоковом режимах, были близки и изменялись в пределах от –21 до –24 МПа. Увеличение плотности тока с 2 до 4 мА/см^2 приводило к снижению внутренних напряжений в 1,5 раза, что, вероятно, обусловлено снижением концентрации примесей в покрытиях и уменьшением размера кристаллитов. Следует отметить, что в течение 2—3 суток после осаждения покрытий происходила заметная релаксация внутренних напряжений.

Электрохимические исследования проводили методом поляризационных кривых и импедансной спектроскопии. Измерения электрохимического импеданса (Solartron 1255/1287; 10 кГц — 0,01 Гц; 10 точек на декаду; амплитуда переменного сигнала — 10 и 5 мВ) проведены в сульфитном электролите золочения при 55 °С. Рабочий электрод — стационарный или вращающийся дисковый платиновый электрод диаметром 3 мм, на поверхность которого электрохимически осажден слой золота толщиной 1 мкм.

По величине поляризационного сопротивления (не зависящего от вращения электрода) при равновесном потенциале определена плотность тока обмена ($7,5 \times 10^{-7}$ А/см^2). На графиках импеданса в тафелевской области имеется емкостная полуокружность при высоких и средних частотах и индуктивная полуокружность при низких частотах. При более высоких катодных поляризациях на графиках импеданса имеются две хорошо разделенные емкостные дуги и одна индуктивная. Результаты импедансных измерений можно описать в рамках модели [1, 2], согласно которой осаждение металла на местах роста происходит через одноэлектронную реакцию (в данном случае $[Au(SO_3)_2^{3-}] + e = Au + 2SO_3^{2-}$). Зародыши образуются во времени и пространстве случайно и создают последовательные монослои со средней скоростью нуклеации *V*. Рост двумерных зародышей происходит путем продвижения их границ с определенной скоростью *V*, пропорциональной плотности тока. При наложении переменного сигнала проявляются два релаксационных процесса: один обусловлен замедленностью нуклеации, другой является результатом продвижения границ кристаллических зародышей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cachet C., Epelboin I., Keddam M., Wiart R.* The Ag/Ag$^+$ system: an impedance model for nucleation and growth // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 100. P. 745—757.

2. *Wiart R.* Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. No. 10. P. 1587—1593.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni-P и Ni-P-TiO_2 ПОКРЫТИЯХ

© 2015 И. В. Петухов, И. Р. Субакова, В. И. Кичигин, Е. В. Тарасенко

Пермский государственный национальный исследовательский университет
e-mail: Petukhov-309@yandex.ru, тел.: 8 (342) 2396789

Исследованы свойства и электрохимическое поведение в реакции выделения водорода (РВВ) Ni-P-покрытий (содержание фосфора ~6 мас. %) и композиционных покрытий Ni-P-TiO_2 на их основе с содержанием дисперсных частиц ~5 мас. %. Покрытия получали методом химического осаждения.

Для электрохимических исследований использовали метод поляризационных кривых и метод импедансной спектроскопии.

Установлено, что Ni-P покрытия имеют высокие внутренние напряжения, характеризуются высокой активностью в реакции выделения водорода. Включения частиц TiO_2 в Ni-P покрытия повышает их микротвердость и шероховатость. Исследуемые покрытия характеризуются высокой активностью в РВВ в 0,5М растворе H_2SO_4, поскольку в ходе катодной поляризации из-за растворения поверхностного слоя изменяется состав поверхности и резко увеличивается ее шероховатость.

РВВ в 0,5 М растворе H_2SO_4 на исследуемых покрытиях протекает по механизму Фольмера-Гейровского с учетом реакции абсорбции водорода, протекающей в кинетическом режиме. Замедленной стадией является стадия электрохимической десорбции. Включение частиц TiO_2 в Ni-P покрытия, вероятно, приводит к снижению скорости абсорбции водорода и практически не влияет на кинетику электрохимических стадий РВВ.

В 1 М растворе КОН РВВ на Ni-P покрытиях также протекает по механизму Фольмера-Гейеровского с замедленной стадией электрохимической десорбции. В случае Ni-P-TiO_2 покрытий в РВВ, протекающей по механизму Фольмера-Гейеровского, вероятно, следует учитывать процесс абсорбции водорода.

Включение частиц TiO_2 в Ni-P покрытия снижает тафелевские наклоны катодных кривых, как в кислых, так и в щелочных растворах и увеличивает скорость РВВ при сопоставимых потенциалах.

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ КЕРАМИКУ

© 2015 С. В. Пешков, О. Н. Пахомов, О. В. Марченко

ОАО «НИИЭТ», г. Воронеж

Повышенное внимание к процессу осаждения золота в технологии производства корпусов СВЧ-транзисторов определяется высокими требованиями, предъявляемыми к толщине, структуре, плотности, чистоте поверхности и качеству адгезии золотого покрытия [1]. Являясь функциональным покрытием кристаллодержателя, важной задачей является определение основных факторов, влияющих на получение качественного золотого покрытия. В качестве кристаллодержателя используется керамическая подложка на основе оксида берилия с осажденным на него тугоплавким металлом (молибден) сверху которого нанесен слой никеля.

Измерение толщины никелевого покрытия на керамических образцах проводилось рентгено-флюоресцентным методом (неразрушающий контроль) с помощью толщиномера X-STRATA, созданной программы по эталонному образцу (образец с толщиной слоя никеля 1 мкм на молибденовой подложке) и процедуры микрофокусировки в заданной точке поверхности. Содержание фосфора в никелевом покрытии керамики определялось рентгено-спектральным микроанализом. Основные параметры керамических образцов представлены в табл. 1. С целью контроля качества никелевого слоя для керамических образцов с толщиной никеля более 2,00—2,20 мкм проводилась термическая обработка (отжиг) в вакуумной печи в среде формир-газа при температуре 850 °С.

Таблица 1. Содержание фосфора в никелевом покрытии керамики определенное для образцов с разной толщиной слоя никеля

№	Толщина Ni — покрытия, мкм	Содержание фосфора, масс. %
1	0,55—0,90	9,64±0,42
2	1,14—1,58	9,99±1,07
3	1,48—1,87	9,45±2,51
4	1,65—2,20	9,83±0,30
5	1,88—2,64	9,21±1,76
6	2,07—2,87	10,88±0,56
7	2,23—2,77	9,40±0,23
8	2,52—3,68	10,05±0,27
9	3,23—3,84	7,52±0,15

Перед золочением керамические образцы проходят обезжиривание в щелочном растворе и травление в растворе соляной кислоты. По результатам измерений толщины до и после процессов обезжиривания и травления показано, что происходит уменьшение исходной толщины никелевого слоя не более чем на 0,10—0,15 мкм для всех типов толщин. Незначительное уменьшение толщины свидетельствует о том, что в растворе соляной кислоты происходит удаление всех окисленных форм никеля (поверхностных оксидов и возможных гидроксидов никеля), при этом сам никелевый слой (металлический никель Ni^0) растворению не подвергается. Экспериментально установлено, что для не

отожженных образцов процесс травления завершается через ~(3,0—4,0) минуты для средней толщины никеля (~1,40—1,90 мкм) и ~(6,0—7,0) минут для самых тонких слоев никеля (~0,70—1,40 мкм). Для образцов отожженной керамики оптимальное время травления составляет от 2,0 до 4,0 минут вне зависимости от толщины вплоть до толщин 3,5 мкм. Причиной такого поведения предварительно отожженной керамики является стуктурирование и уплотнение поверхностного никелевого слоя при отжиге в среде формир-газа. Кроме того, в среде формир-газа происходит восстановление поверхностных оксидов атомарным водородом до металлического (Ni^0) состояния, что подтверждает экспериментальное (меньшее в сравнение с не отожженной керамикой) время травления.

Гальваническое осаждение золота на подготовленный никелевый слой керамических образцов проводилось в фосфатном электролите следующего состава: калий дицианоаурат — 8—12 г/л; аммоний фосфорнокислый однозамещённый — 20—40 г/л; аммоний фосфорнокислый двухзамещённый — 40—80 г/л; свинец углекислый — 0,03 г/л. Температура электролита 70±5 °С. Катодная плотность тока — 0,4 А/дм^2 [2]. Толщина золотого покрытия на керамических образцах определенная гравиметрическим методом и с помощью толщиномера X-STRATA находится в интервале 2,10±0,2 мкм. Адгезия электроосажденного золотого покрытия устанавливалась посредством контрольного отжига керамических образцов с последующим микроскопическим анализом. Основными факторами, обеспечивающими качественную адгезию золота является наличие никелевого покрытия оптимальной толщины ~(1,0—2,0 мкм), стуктурирование и уплотнение поверхностного никелевого слоя посредством отжига керамических образцов в формир-газе и выбор оптимального времени травления в зависимости от толщины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Асессоров В. В., Бражникова Т. И., Кожевников В. А., Марченко О. В., Пахомов О. Н.* Корпус полупроводникового прибора. Патент РФ. № 2405229. H01L23/02. 2010. ФГУП «Научно-исследовательский институт электронной техники».

2. *Крючатов В. И.* Способ изготовления микрополосковых СВЧ-интегральных схем. Патент РФ. № 2341048. H05K3/18. 2008. ФГУП «Федеральный НПЦ «Радиоэлектроника» им. В. И. Шимко».

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

© 2015 А. А. Попова, Л. Ж. Паланджянц

Майкопский государственный технологический университет
e-mail: ang.popova@gmail.com, тел.: 8 (8772) 523217

Протекание тока, распределение потенциала и изменение емкости в двойном электрическом слое на границе металла с электролитом имеют значительное влияние на электрохимические процессы, применяющиеся во многих технологических и биологических системах [1]. Однако емкостные измерения в неводных средах встречают значительные затруднения вследствие образования с большой скоростью на поверхности металлических электродов оксидных пленок. Спиртовые растворители, являясь структурными аналогами воды, позволяют получить ценную информацию о природе пассивирующих слоев не только в органических, но и в водных средах, расширить возможности прогнозирования адсорбционных процессов

на поверхности переходных металлов при анодной поляризации.

Анализ экспериментальных *C, E*-кривых, полученных в нейтральных спиртовых растворах при анодной поляризации [2], показывает, что с потенциалом емкость меняется немонотонно. Зависимости *C, E* имеют минимум в области критического потенциала перехода поляризуемой системы в устойчивое пассивное состояние. Минимальное значение емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции диполей растворителя на поверхности электрода и смещается в область отрицательных потенциалов с увеличением адсорбционной способности спирта в ряду метанол — этанол — н-пропанол — н-бутанол.

В настоящей работе исследовали возможность описания зависимости $C(E, \theta)$ с помощью поверхности (E, θ, C) и зависимость вида данной поверхности от адсорбционных параметров.

Для описания адсорбционных процессов на границе раздела электрод/раствор использовали теорию адсорбции А. Н. Фрумкина с привлечением модели Алексеева-Попова-Колотыркина [3,4]. Установлено, что вид полученной поверхности определяется параметром межмолекулярного взаимодействия a, $C_{\theta=0}$, зависящими от природы растворителя. Параметр a, величина которого задается квадратичным или кубическим многочленом, определяет количество, высоту и ширину пиков.

Подтверждено, что теория адсорбции А. Н. Фрумкина с привлечением модели Алексеева-Попова-Колотыркина удовлетворительно описывает адсорбционные процессы на электродах из d-металлов в спиртовых растворах электролитов. Предложенный подход уточняет характер изучаемого приближения и возможности прогнозирования параметров и сечения поверхности (E, θ, C) в спиртовых средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попова А. А.* Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2006. 184 с.

2. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41.

3. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2009. № 1. С. 32—35.

4. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 386.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ d-МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАОВ

© 2015 А. А. Попова

Майкопский государственный технологический университет
e-mail: ang.popova@gmail.com, тел.: 8 (8772) 523217

Органические и смешанные среды широко используются в электрохимических производствах, при этом сведения о механизме электрохимического поведения переходных металлов в присутствии ПАВ в неводных и смешанных средах весьма ограничены.

В настоящей работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ ряда ароматических полиаминов с общей формулой СПЗ $C_6H_4NHCOHNC(CO_2R)_2$, где R = $–CH_3$ (добавка ***1***); $-C_2H_5$ (добавка ***2***) на электрохимическое поведение никеля и титана в водно-диметилформамидных растворах 0,1 М перхлората лития поляризационными и импедансным методами.

Частотный спектр импеданса (диаграмма Найквиста) для всех исследованных систем представляла собой две дуги, пересекающиеся в емкостной полуплоскости. Характеристики эквивалентной схемы, соответствующей экспериментальным данным с коэффициентом корреляции r=0,980—0,999 в исследуемой среде как без добавки, так и в присутствии ПАОВ, приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что добавление ПАОВ увеличивает сопротивление переносу заряда в анодной реакции R_1, по-видимому, вследствие усиления адсорбционного взаимодействия молекул ПАОВ с активными центрами на поверхности металла с ростом длины УВ радикала. Об этом же свидетельствует нечувствительность сопротивления R_2, не связанного с адсорбцией, к смене добавки.

Таблица 1. Значения параметров эквивалентной электрохимической схемы в системе Me/H_2O+ДМФА+0,1 М $LiClO_4$+ПАВ (Me = Ni, Ti), $C_{ПАВ}=10^{-2}$ М

Элементы эквивалентной схемы	Ni			Ti		
	без добавки	добавка ***1***	добавка ***2***	без добавки	добавка ***1***	добавка ***2***
R_1, Ом	85	280	310	314	420	516
R_2, Ом	1,70	1,83	1,85	1,90	1,98	2,00
R_D, кОм	2,53	4,18	4,50	3,13	4,64	6,42
R_s, Ом	0,90	1,30	1,36	0,83	1,28	1,36
R_a, Ом	0,60	2,30	4,20	0,82	3,10	4,90
C_a, мкФ	408	491	588	830	903	847
C_{dl}, мкФ	150	48	27	175	29	12

Сопротивление электролита R_s незначительно увеличивается при введении ПАОВ как на Ni, так и на Ti. Этот факт, а также рост сопротивления массопереноса R_D характеризует наличие в системе транспортных ограничений как в жидкой, так и в твердой фазе. Наличие в эквивалентной схеме элементов C_a и R_a, описывающих адсорбцию промежуточных частиц, позволяет предполагать их участие в электрохимической стадии анодного процесса.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

© 2015 А. А. Попова

Майкопский государственный технологический университет
e-mail: ang.popova@gmail.com, тел.: 8 (8772) 523217

Среди химических способов окисления фурфурола наиболее перспективными и хорошо разработанными являются пероксидные методы [1, 2]. При пероксидном окислении фурфурола возможно проведение значительного числа параллельных и последовательных реакций, как катализируемых соединениями переходных металлов, так и в отсутствие катализаторов данного типа, приводящих к образованию важнейших карбонильных соединений, карбоновых кислот и их продуктов.

Присоединение гидропероксида в данных реакциях происходит обратимо по карбонильной группе фурфурола и протекает по различным направлениям в зависимости от кислотности среды. В кислых средах (pH<4) высокая концентрация протонов обеспечивает образование карбкатиона в результате про-

тонирования карбонильного кислорода в молекуле исходного альдегида. В результате последующей нуклеофильной атаки со стороны гидропероксида данный интермедиат превращается в гидроксифурилметилгидропероксид, способный к взаимодействию с субстратом, приводящему к образованию разнообразных пероксидов фурфурола, из которых в результате дальнейших превращений образуются фураноны различного состава, легко окисляющихся до янтарной, малеиновой или фумаровой кислот. Возможно также получение яблочной, винной, малоновой, щавелевой и других кислот.

Подщелачивание водной реакционной среды до pH ≈ 7 сдвигает равновесные направления окисления фурфурола в сторону продукта пероксидного окисления фурил-2-карбоновой кислоты, а в водно-органических рабочих средах приводит к образованию фурил-2-формиата. Присутствие катализирующих окисление добавок соединений переходных металлов способствует образованию из этих соединений продуктов гидроксилирования. Дальнейшее увеличение pH не приводит к изменению направления окисления субстрата и появлению новых альтернативных возможностей для синтеза продуктов окисления.

Электроокисление органических соединений широко используется для получения востребованных продуктов, синтез которых бестоковыми методами неосуществим, затруднен или опасен [3, 4]. Электрохимическими методами можно получить важнейшие производные фурфурола, проводя анодный процесс в системе ROH-$C_5H_4O_2$-электролит/Me [5—9]. Использование в качестве рабочих анодов платины и d-металлов VI группы Периодической системы, обладающих высокой каталитической активностью [10], в том числе при поляризации анодным током, позволило предположить, что в результате электроокисления фурфурола в водных и водно-органических растворах электролитов могут быть получены продукты, соответствующие бестоковым методам синтеза или отличные от них.

В настоящей работе исследовано анодное окисление системы ROH-$C_5H_4O_2$-$LiClO_4$/Me, где Me=Pt, W с целью проведения сравнительного анализа кинетики, механизма и продуктов электроокисления системы в зависимости от природы металла и условий поляризации.

Установлено, что фурфурол вследствие наличия нескольких реакционных центров обладает высокой реакционной способностью и проявляет электрохимическую активность как на платиновом, так и на вольфрамовом электродах в спиртовых, апротонных и смешанных средах. Скорость электроокисления зависит от скорости сканирования потенциала и концентрации фурфурола в исследуемой системе.

Согласно хроматографическим данным, преобладающим продуктом превращения фурфурола в результате поляризации в системе ROH-$C_5H_4O_2$-электролит/Me является 2-диэтоксиметилфуран. В случае спиртовых растворителей это можно объяснить образованием адсорбционного комплекса на поверхности металла с участием фурфурола, диполей растворителя и алкоксильных радикалов [3], являющихся интермедиатами окислительных процессов. В результате их атаки карбонильной группы фурфурола, активированной в комплексе, происходит образование ацеталя 2-диэтоксиметилфурана с выделением воды, приводящей к торможению анодного процесса и усилению диффузионной составляющей контроля.

В результате электроокисления на платине получены разнообразные продукты в зависимости от pH среды и режима поляризации, вплоть до лактонов различного строения.

Добавление в водные и водно-органические смеси различного состава, содержащие 1 М фурфурола, 0,1 М бифталата лития приводит к формированию на электроде проводящей пленки, основу которой составляет полифурфурол.

Морфологию поверхности платинового электрода, покрытого полимерной пленкой, исследовали методом СЭМ. Полученные данные свидетельствуют о том, что формирование полимерной пленки на поверхности платинового электрода приводит к уменьшению размера зерна и выравниванию рельефа поверхности по сравнению с образцами, поляризованными в исследуемых системах

в отсутствие фурфурола. При этом размер зерна остается в пределах нанодиапазона.

Структура пленки определяется условиями и временем поляризации. Увеличение времени поляризации приводит к формированию пленок большей толщины с большей адгезией и шероховатостью.

Таким образом, анодное окисление в органических средах на платиновых и вольфрамовых анодах перспективно для получения разнообразных производных фурфурола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Badovskaya L. A., Povarova L. V.* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2009. V. 45. No. 9. P. 1023—1034.

2. *Бадовская Л. А., Дедикова Т. Г., Кожина Н. Д. и др.* // Успехи современного естествознания. 2007. № 11. С. 45—46.

3. *Есида К.* Электроокисление в органической химии. М.: Мир, 1987.

4. *Томилов А. П., Турыгин В. В., Каабак Л. В.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 10. С. 1164—1181.

5. *Попова А. А., Бадовская Л. А.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2010. № 5. С. 56—60.

6. *Попова А. А.* // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2010. № 2. С. 24—30.

7. *Попова А. А.* // Материалы V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010». Воронеж, 2010. С. 150—151.

8. *Попова А. А.* // Материалы VI Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах -ФАГРАН-2012». Воронеж, 2012. С. 106—108.

9. *Попова А. А.* // Материалы V Международной конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново-Плес, 2013. С. 155.

10. *Попова А. А.* Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2006. 184 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

© 2015 А. В. Попова, А. С. Соляникова, М. Ю. Чайка, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет
e-mail: krav280937@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208—538

Электрохимические двойнослойные конденсаторы (суперконденсаторы) используют в устройствах импульсной техники в качестве накопителей электрической энергии, а в технике синусоидальных токов — как реактивные элементы, оказывающие сопротивление переменному току практически без потерь энергии [1]. По своим характеристикам суперконденсаторы занимают промежуточное положение между аккумуляторами и электролитическими конденсаторами. Накопление электрической энергии в суперконденсаторах происходит посредством адсорбции заряженных ионов из объема электролита на высокоразвитой поверхности электродов [2].

Цель работы заключалась в исследовании микро- и микромезопористого активных углей в качестве основного компонента электродов электрохимических двойнослойных конденсаторов. Исследованы углеродные электроды электрохимических конденсаторов на основе активных углей различной структуры: микро-мезопористого активного угля Energ2 P2 (удельная площадь поверхности $S_{уд.}$=1742 м²/г) и микропористого активного угля Energ2 V2 ($S_{уд.}$=1822 м²/г). Для обеспечения электрического контакта между частицами активного угля использовали электропроводящую добавку — технический углерод CH 210. Для придания электродному

материалу необходимых механических свойств вводили полимерное связующее Ф-4Д (водная суспензия фторопласта). Исследования проводили в водном (3М растворе H_2SO_4) и неводном растворах электролита (1М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората $TEABF_4$ в ацетонитриле) в трехэлектродной ячейке. Вольтамперные испытания выполняли с использованием потенциостата Elins P-8, для переменнотоковых исследований применяли импедансметр Elins Z-500P.

Полученные вольтамперные кривые имеют прямоугольную форму, характерную для обратимых процессов заряда и разряда двойного электрического слоя. Однако при высоких скоростях развертки потенциала наблюдается резкое отклонение формы кривых от прямоугольной, что происходит из-за присутствия в активном угле значительной доли микропор и затрудненности транспорта ионов электролита в поровое пространство. На основе полученных вольтамперограмм рассчитывали удельную емкость (табл. 1).

Таблица 1. Удельная емкость композитных электродов на основе углеродных материалов Energ2 P2 и Energ2 V2 в 3 М H_2SO_4 и 1 М $TEABF_4$ при скорости развертки потенциала 5—100 мВ/с

Углеродный материал		Удельная емкость $C_{уд}$, Ф/г при скорости развертки потенциала ν, мВ/с				
		5	10	20	50	100
H_2SO_4	Energ2 P2	118±6	112±5	104±4	89±5	72±4
	Energ2 V2	112±4	104±4	93±5	71±8	46±9
$TEABF_4$	Energ2 P2	80±5	72±5	55±4	28±6	11±5
	Energ2 V2	75±4	63±3	46±3	18±4	6±4

Видно, что в водном растворе электролита значения удельных емкостей выше вследствие малости ионов. В растворе органического электролита с увеличением скорости развертки потенциала емкость снижается более резко, чем в растворе серной кислоты, что обусловлено большим размером сольватированного иона $(C_2H_5)_4N^+$ и затрудненностью его транспорта в микропоры (рис. 1).

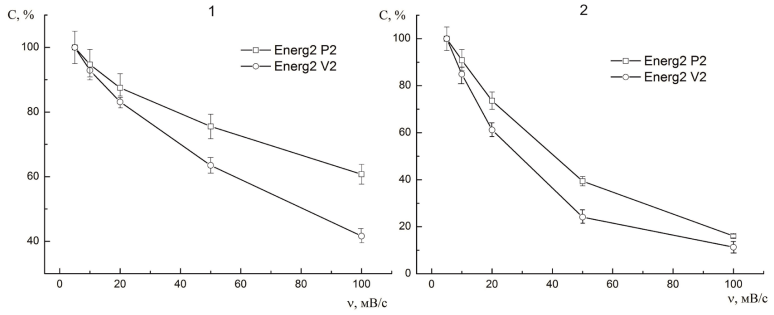


Рис. 1. Зависимость относительной емкости от скорости развертки потенциала: 1 — в 3 М H_2SO_4; 2—1 М $TEABF_4$.

Переменно-токовые измерения проводили в диапазоне частот от 10^5 Гц до 1.4×10^{-2} Гц с амплитудой 10 мВ. В водном растворе электролита структура активного угля слабо влияет на процесс заряжения двойного электрического слоя вследствие малости размеров ионов электролита (емкостно-частотные зависимости для Energ2 P2 и Energ2 V2 почти не различаются). В растворе органической соли $TEABF_4$ размеры ионов больше, и процесс формирования двойного электрического слоя существенно зависит от структуры угля. Активный уголь Energ2 P2 имеет микро-мезопористую структуру, что обусловливает большее значение емкости по сравнению с Energ2 V2. Для этого угля спад емкости наступает позже (при $\log f = -0.5$). Микропористый активный уголь Energ2 V2 имеет меньшую емкость и спад емкости происходит уже при $\log f = -1$ [3].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00935_а, 2013—2015) и Министерства образования и науки России (проект № 675, 2014—2016 гг. Воронежский государственный университет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М.* Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. № 4. С. 14—28.

2. *Candelaria S. L., Shaob Y., Zhouc W., et al.* Nanostructured carbon for energy storage and conversion // Nano Energy. 2012. V. 1. Is. 2. P. 195—220.

3. *Соляникова А. С., Чайка М. Ю., Боряк А. В. и др.* Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 5. С. 470—479.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2015 И. В. Протасова[1], Ю. И. Марыгина[1], А. С. Горлов[2], Л. А. Недобежкина[3]

[1]Воронежский государственный университет, [2]ОАО «Воронежаква»
[3]ОАО «Концерн «Созвездие»
e-mail: protasova@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208538

Задача понимания кинетики анодного поведения цинка в растворах щелочей остается актуальной продолжительное время. Многочисленные исследования проводились в растворах разного состава, в разных гидродинамических условиях и, в основном, были обусловлены использованием цинка в электрохимических источниках тока и как добавки, повышающей коррозионную стойкость сплавов [1]. Результаты исследований привели к появлению различных подходов к объяснению наблюдаемых явлений, однако авторы сходятся во мнении о конечных продуктах анодного процесса на цинке в щелочах. Кинетические закономерностей анодных процессов на цинке в щелочах, продуктов его окисления и состояние поверхности электрода наглядно иллюстрирует анодная поляризационная кривая, сохраняющая свою форму в растворах разной концентрации. Характер зависимости свидетельствует о сложном механизме анодного процесса на цинке в щелочи, обусловленном стадийностью электродной реакции, затруднениями на стадии диффузионного отвода продуктов от поверхности электрода, фазообразованием и массопереносом в твердой фазе [1].

В данном исследовании поставлена задача оценить кинетические закономерности парциальных реакций анодного процесса в деаэрированных растворах 0,2—2 М растворах NaOH с помощью стационарного цинкового электрода и вращающегося дискового Zn-электрода с графитовым кольцом (ВДЭсК).

Скорости парциальных процессов (iпасс, iакт, iхим) оценивали двумя способами: кулонометрически на основе результатов титриметического анализа растворимых продуктов окисления цинка и на основе кулонометрического анализа многоциклических хроноамперограмм диска и кольца при раз-

ных потенциалах по методике, предложенной в работе [2]. Для изучения кинетики парциальных реакций анодного окисления цинка из собственной фазы были выбраны потенциалы, отвечающие области активного растворения — восходящей ветви анодной кривой, пика и области пассивности.

Анализ раствора на ионы цинка, проведенный в растворах разных концентраций показал, что анодное растворение цинка в щелочном растворе сопровождается отрицательным дифференц-эффектом (ОДЭ), величина которого зависит от потенциала поляризации и концентрации NaOH. Зависимость отрицательного ОДЭ от поляризации имеет характер суммарной анодной поляризационной кривой и определяется состоянием поверхности электрода. Состояние поверхности электрода определяет и зависимость отрицательного ОДЭ от концентрации раствора. При потенциалах предпика величина отрицательного ОДЭ растет с ростом концентрации щелочи, а при потенциалах пика и пассивации уменьшается.

Кулонометрический анализ многоциклических хроноамперограмм диска и кольца в растворах разной концентрации позволил получить кинетические зависимости скоростей пассивации, активного и химического растворения при малых временах (до 200 с) протекания процесса.

Так, в 0,2 М NaOH при потенциалах восходящей ветви анодной поляризационной кривой преобладает процесс пассивации, протекающий со значительно большей скоростью в сравнении с активным и химическим растворением. Увеличение потенциалов до области независимости скорости анодного окисления от поляризации (область пассивного состояния цинка), приводит к снижению скоростей всех парциальных процессов. Скорости активного растворения и пассивации становятся равными в пределах погрешности измерений, однако все же превышают скорость химического растворения.

Увеличение концентрации NaOH приводит к увеличению скоростей всех парциальных процессов и изменению их соотношений при разных потенциалах поляризации в сравнении с 0,2 М раствором, однако при потенциалах, отвечающих области независимости скорости анодного для всех концентраций процесс пассивации определяет скорость суммарного процесса.

При потенциалах предпика в 1 М и 2 М NaOH скорость химического растворения превышает скорости активного растворения и пассивации. Вклад химического растворения тем выше, чем больше концентрация, а скорость процесса пассивации при этих потенциалах в растворе снижается до нуля в пределах погрешности опыта.

Анализ кинетических закономерностей парциальных процессов анодного окисления цинка позволяет объяснить характер изменения скорости процесса анодного окисления цинкового электрода в щелочном растворе

Так в сильно щелочных растворах (1М и 2М NaOH) при малом смещении потенциала в анодную область скорость химического растворения сравнительно велика и определяет количество образующихся растворимых продуктов окисления цинка. Скорость химического растворения сохраняет свое значение практически на всей области потенциалов. В начальный период доля поверхности электрода, подвергающаяся пассивации мала и уменьшается с увеличением концентрации раствора. При дальнейшей поляризации доля поверхности электрода занятая активными центрами, на которых протекает пассивация, растет, а доля центров активного растворения цинка уменьшается, и скорость суммарного процесса снижается. При достижении критического соотношения концентраций таких центров (потенциал пика), скорость суммарного процесса перестает зависеть от поляризации, и растворение цинка протекает из пассивного состояния с постоянной скоростью.

Уменьшение концентрации раствора до 0,2 М сопровождается уменьшением скоростей всех парциальных реакций, изменяя соотношение скоростей в области предпика в пользу активного растворения. Химическое растворение с образованием растворимых соединений в этом растворе затруднено. Характер зависимостей скоростей всех парциальных процессов от потенциала поляризации идентичен: максимумы токов отвечают потенциалу пик.

Результаты исследования позволяют сделать вывод, что причиной сложного характера анодных зависимостей на цинке в растворах щелочей является изменение соотношения скоростей парциальных реакций анодного окисления цинка с поляризацией, что в свою очередь, связано изменением состояния электрохимически активной поверхности электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang X. G.* Corrosion and Electrochemistry of Zinc // New York: Plenum Press, 1996. 475 p.

2. *Кудряшов Д. А.* Анодное формирование и свойства нанопленки оксида Ag(I) на поли-, монокристаллах серебра и Ag, Au- сплавах. Дис. … канд. хим. наук. Воронеж, 2008. 193 с.

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В БОРАТНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 А. А. Рыбкина, А. И. Маршаков, Л. Б. Максаева, М. А. Петрунин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: aa_rybkina@mail.ru, тел./факс +7 (495) 334 98 05

Скорость перехода металла в пассивное состояние определяет возможность появления и дальнейший рост таких видов локальных очагов коррозии как питтинг и коррозионная трещина. Прежде всего, это относится к развитию коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) металлов и сплавов. В случае, когда ведущим процессом КРН является локальное растворение металла, рост трещины определяется количеством электричества, прошедшим за время между разрывами пассивной пленки, и, следовательно, зависит от скорости пассивации ювенильной поверхности металла. Как правило, наибольшие скорости коррозионного растрескивания сталей наблюдаются при потенциалах активно-пассивного перехода, но было показано, что рост трещины в малолегированной (трубной) стали в нейтральных средах может происходить по механизму локального растворения и при более отрицательных потенциалах [1].

Наводороживание железа может частично восстановить пассивную пленку при положительных потенциалах, изменив ее химический состав и структуру, а также значительно ускорить анодное растворение металла при потенциалах предпассивации [2]. Очевидно, что последний эффект также должен быть связан с восстановлением оксидов железа, образующих первичную пассивную пленку.

Однако до настоящего времени изучению поверхностного слоя, образующегося при потенциалах предпассивации железа, уделялось мало внимания; в частности, практически отсутствуют данные о толщине и кинетике роста первичной пассивной пленки. По-видимому, это связано с тем, что при данных потенциалах формирование пассивирующего слоя происходит при одновременном интенсивном растворении металла. Такая же проблема возникает и при изучении начальных стадий роста оксидной пленки при более положительных потенциалах, в области пассивности железа.

Применение *in situ* метода кварцевого резонатора (электрохимическое нановзвешивание на кварцевом кристалле EQCN) позволяет определить вклад параллельных реакций в суммарный анодный процесс. Цель настоящей работы — изучить методом кварцевого резонатора формирование первичного пассивирующего слоя на железе в нейтральных боратных растворах. Кроме того, представляло интерес проследить влияние на этот процесс промотора наводороживания железа (тиоцианат ионов), поскольку ранее было показано, что абсорбированный атомарный водород ускоряет растворение металла при потенциалах его предпассивации.

Гравиметрические измерения *in situ* проводились с помощью кварцевого резонатора со слоем железа (QC-10-FeB, Elchema) и площадью рабочей поверхности S = 0,196 см^2. Регистрация частоты сигнала осуществлялась приборным комплексом Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance EQCN-700, а электрохимические измерения — потенциостатом IPC — Pro MF. Подробно методика представлена в работе [3]. Опыты проводили в деаэрированных аргоном боратных буферных растворах (0,4М H_3BO_3 + х мл 0,1М $Na_2B_4O_7$*10 H_2O) с pH 6.7 и 7.4.

Совместное применение *in situ* метода кварцевого резонатора и импульсной хроноамперометрии позволило изучить начальный период роста пассивной пленки на железе в боратных растворах. Получены зависимости толщины поверхностного слоя от времени при потенциалах пассивности (раствор с pH 7.4, E = 0 В) и предпассивности (раствор с pH 6.7, E = –0,3 и –0,4 В) металла. Толщина пленки при потенциалах пассивности, измеренная с учетом площади «истинной» поверхности электрода (около1 нм), удовлетворительно совпадает с толщиной оксидного слоя, который образуется на металлургическом металле. При потенциалах предпассивации железа в боратном буфере (pH 6,7) происходит образование первичной пассивной пленки, средняя толщина которой при менее отрицательных (–0,3 В) потенциалах достигает нескольких монослоев оксидных/гидроксидных соединений, а при более отрицательных (–0,4 В) — не превышает монослоя.

В начальный период зависимости толщины пассивного слоя от времени линейны в логарифмических координатах с наклоном, не зависящим от значения потенциала (рис. 1). Следовательно, при потенциалах пассивности и предпассивности железа рост первичной пленки описывается одним и тем же кинетическим уравнением. В соответствии с этим, время формирования барьерного слоя наименьшей толщины составляет 2—3 с при потенциале пассивности (E = 0 В), а при потенциалах предпассивности металла сплошной слой оксидных/гидроксидных соединений Fe(2+) не образуется.

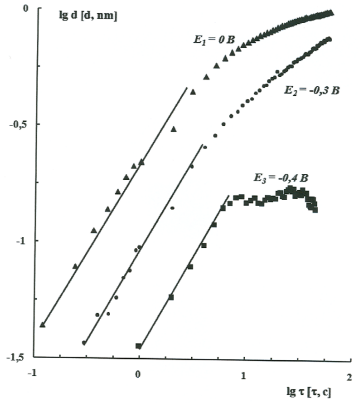


Рис. 1. Изменение толщин пассивного слоя от времени при различных потенциалах в растворе с pH 7.4 (***1***) и pH 6.7(***2, 3***)

На транзиентах анодного тока выдены участки, отвечающие разным стадиям формирования оксидно/гидроксидного слоя. Это позволило объяснить полученные ранее данные [2], показывающие неоднозначное влияние атомарного водорода на скорость растворения наводороженного железа в различные интервалы времени. Показано, что промотор наводороживания металла предупреждает образование первичной пассивной пленки, ускоряя растворение железа при потенциале предпассивации. При этом на поверхности электрода образуется относительно толстый (не менее 2 нм) слой, который не оказывает тормозящего эффекта на растворение металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 14-03-00421.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малкин А. И., Маршаков А. И., Арабей А. Б.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 1.

2. *Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Малеева М. А., Рыбкин А. А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 297.

3. *Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Максаева Л. Б., Петрунин М. А., Назаров А. П.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. В печати.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 М. Ю. Санина[1], С. А. Калужина[2], Н. Г. Нафикова[3], И. О. Курочкина[2], О. В. Блощицына[1], О. В. Беспалова[1]

[1]Воронежский государственный педагогический университет
[2]Воронежский государственный университет
[3]ООО «СИБУР Инновации»
e-mail: smaria@mail.ru, тел.: 8 (473) 554540

Нефте- и газопромысловые системы широко используют сплавы на основе железа, которые нередко подвергаются действию щелочных коррозионных сред, содержащих гидрокарбонат-ионы. Ситуация во многих случаях осложняется наличием в системе, наряду с последними, неорганических ионов-активаторов, способных вызывать локальные разрушения поверхности металлоконструкции, снижая её общие эксплуатационные характеристики. В связи с этим, целью настоящей работы было изучение коррозионного поведения железа в гидрокарбонатном растворе определённой концентрации и в той же среде, выбранной как фоновой с добавками серии неорганических ионов-активаторов.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде из железа в классической двухэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха, при температуре 20±2 °С в гидрокарбонатном (фоновом) растворе $C(NaHCO_3)$ = 7,5 × 10^{-2} М (pH = 8,4) с использованием хронопотенциометрии, оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного микроанализа (РСМ). Концентрация активирующей добавки в виде NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4, $NaNO_3$ варьировала в диапазоне $C(NaCl)$ = 7,5 × 10^{-4} М, $C(NaBr)$ = 2,0 × 10^{-3} М, $C(NaI)$ = 4,0 × 10^{-3} М, $C(Na_2SO_4)$ = 7,5 × 10^{-3} М, $C(NaNO_3)$ = 5,0 × 10^{-2} М. pH рабочих электролитов в каждом эксперименте контролировали до и после опыта.

Исследование процесса свободной коррозии железа в рабочих электролитах показало, что в гидрокарбонатном растворе металл самопассивируется, о чем свидетельствует облагораживание его коррозионного потенциала ($E_{кор.}$) в течение 12 часов (табл. 1). При этом процесс пассивации может быть обусловлен образованием оксидно-гидроксидной пленки [1—3], а отмеченное во времени облагораживание $E_{кор.}$ связано и с изменением pH (табл. 1) из-за процессов гидролиза раствора, что создает дополнительные благоприятные условия для образования карбонатов [3] в виде кластеров на поверхности пассивирующей пленки [2].

В гидрокарбонатно-галогенидных средах, несмотря на аналогичное фону изменение $E_{кор.}$ (табл. 1), микроскопически на поверхности электрода обнаруживаются локальные поражения в виде питтингов (ПТ) (рис. 1). Вероятно, в этих системах, наряду с формированием гидроксидно-карбонатных пленок, возможно существование промежуточных растворимых комплексов [1, 3] типа $(Fe(OH)Hal)_{адс.}$ При этом, процесс питтингообразования оказывается развит слабо, большая часть поверхности металла остается пассивной, а образующиеся ПТ либо генерируют малые токи, либо являются закрытыми. Наблюдаемая экспериментально стабилизация поверхности металла, вероятно, связана еще и с увеличением pH системы (табл. 1), которое происходит по отмеченным выше причинам. Степень поражения поверхности убывает в ряду $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$, что является подтверждением факта высокой активирующей способности хлорид-ионов.

Из рассмотренных кислородсодержащих анионов наибольшую активность показали SO_4^{2-} -ионы, в присутствии которых в длительном эксперименте коррозионный потенциал железа ведет себя так же, как и при добавке галогенид-ионов (рис. 1), а на поверхности металла обнаруживаются ПТ (рис. 1).

Возможно, такое поведение железа связано, как показано выше, с изменением pH и, в то же время, с высокой адсорбционной способностью SO_4^{2-} -ионов [1], которые взаимодействуют с веществом пассивной пленки, разрушая ее, вплоть до металла за счет образования растворимых комплексов типа $[Fe(OH)SO_4]_{адс.}$, что и приводит к возникновению питтингов.

В присутствии NO_3^- -ионов хронопотенциограмма железа ведет себя неоднозначно и характеризуется начальным разблагораживанием $E_{кор.}$ (в течение 24 час.) и последующим его облагораживанием (табл. 1). Однако в этом случае не достигается зона потенциалов, где возможно развитие ПТ на поверхности металла (рис. 1), и железо подвергается равномерному растворению.

Таблица 1. Значения коррозионного потенциала железного электрода в исследованных средах и pH растворов

Состав раствора		Время экспозиции					
		τ = 0 ч	τ = 2 ч	τ = 12 ч	τ = 24 ч	τ = 48 ч	τ = 72 ч
$7{,}5 \times 10^{-2}$ M $NaHCO_3$	$E_{кор.}$, мВ	-60	45	80	35	25	10
	pH	8,4	8,4	9,7	9,3	9,2	9,1
$7{,}5 \times 10^{-2}$M $NaHCO_3$ + $+ 7{,}5 \times 10^{-4}$ M NaCl	$E_{кор.}$, мВ	-20	35	65	60	65	75
	pH	8,4	8,4	8,5	9,0	9,6	9,6
$7{,}5 \times 10^{-2}$M $NaHCO_3$ + $+ 2{,}0 \times 10^{-3}$ M NaBr	$E_{кор.}$, мВ	-70	10	30	65	70	75
	pH	8,4	8,4	9,2	9,3	9,4	9,4
$7{,}5 \times 10^{-2}$M $NaHCO_3$ + $+ 4{,}0 \times 10^{-3}$ M NaI	$E_{кор.}$, мВ	-60	35	65	50	50	55
	pH	8,4	8,3	9,1	9,4	9,3	9,3
$7{,}5 \times 10^{-2}$M $NaHCO_3$ + $+ 7{,}5 \times 10^{-3}$ M Na_2SO_4	$E_{кор.}$, мВ	-70	10	30	65	70	100
	pH	8,4	8,4	9,4	9,5	9,7	9,7
$7{,}5 \times 10^{-2}$M $NaHCO_3$ + $+ 5{,}0 \times 10^{-2}$ M $NaNO_3$	$E_{кор.}$, мВ	-50	-530	-450	-440	-320	-185
	pH	8,4	8,4	9,3	9,2	9,4	9,4

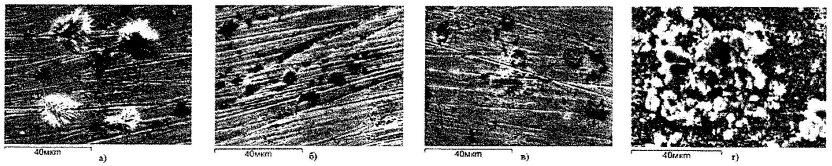


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности железа после выдержки в течение 72 ч в растворах: а) 7,5 × 10—2M NaHCO3 + 7,5 × 10—4 M NaCl; б) 7,5 × 10—2M NaHCO3 + 2,0 × 10—3 M NaBr, в) 7,5 × 10—2M NaHCO3 + 7,5 × 10—3 M Na2SO4, г) 7,5 × 10—2M NaHCO3 + 5,0 × 10—2 M NaNO3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сухотин А. М.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.

2. *Калужина С. А., Зибер И. В.* Новые подходы к решению проблемы локальной депассивации меди и железа в гидрокарбонатных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8—13.

3. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Справ. изд. под ред. А. М. Сухотина, В. М. Беренблит. Л.: Химия, 1988. 360 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ С АЛАНИНОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2015 Л. В. Сапронова, Н. В. Соцкая

Воронежский государственный университет
e-mail: lynatikk@gmail.com, тел.:8 (473) 2208538

Цель работы состояла в исследовании закономерностей электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих $NiCl_2$ и одну из органических кислот (аланин (HAla) и уксусную кислоту (HAc)). Выбранные органические кислоты отличаются природой функциональных групп, что значительно влияет на состав и прочность образуемых ими комплексов с ионами никеля.

В результате анализа диагностических критериев метода линейной вольтамперометрии предложен возможный механизм процесса восстановления ионов никеля из растворов с исследуемыми органическими кислотами, согласно которому процесс является необратимым и протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен стадиями адсорбции, предшествующей химической реакции с участием всех комплексов, присутствующих в растворе. В целом, схема процесса может быть представлена на рис. 1.

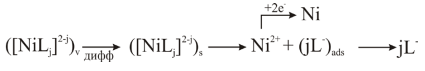


Рис. 1. Схема процесса электроосаждения никеля из растворов с органическими кислотами; *j* — число лигандов в комплексе, изменяется от 0 до 3 в зависимости от органической кислоты и ее концентрации в электролите никелирования

Параллельно с процессом электроосаждения никеля протекает реакция выделения водорода (РВВ). Вклад РВВ в процесс электроосаждения металла сильнее всего проявляется в растворах с уксусной кислотой и составляет ~16 %, что в 15 раз меньше, чем в растворах с аминокислотой. Согласно термодинамическому анализу ионных равновесий в исследуемых системах, выделение водорода может осуществляться из протонированных форм органических кислот (HAla, HAc). Стоит отметить, что величина парциального тока электроосаждения никеля в растворе с аланином ниже, чем в уксуснокислом электролите, что может быть связано с высокой концентрацией свободных ионов $[Ni^{2+}]$ в растворах с HAc и маленькой прочностью существующих комплексов. Кроме того для электролитов с карбоновой кислотой характерно некоторое критическое значение потенциала, при превышении которого выход металла по току резко падает (до 10 % и ниже), а затем меняется довольно слабо (рис. 2). Не смотря на высокое значение буферной емкости в уксуснокислых растворах, максимальная величина pH гидратообразования в них меньше, чем в аланинатных электролитах. При $E > -1.14$ В происходит значительное подщелачивание прикатодного пространства, в результате чего pH прикатодного слоя может превышать $pH_{гидр}^{max}$ (HAc)=8.37. Наблюдается выпадение гидроксидов никеля, которые могут включаться в катодный осадок и ухудшать его качество.

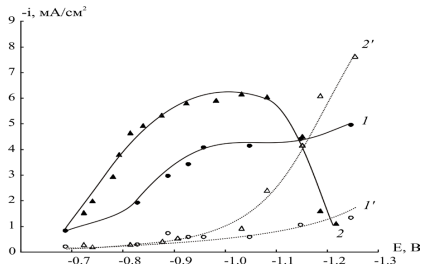


Рис. 2. Зависимости плотностей парциальных токов осаждения никеля (*1, 2*) и выделения водорода (*1', 2'*) от заданного потенциала для электролитов никелирования с аланином (*1, 1'*) и уксусной кислотой (*2, 2'*)

Исследование выполнено при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект 675).

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© 2015 А. М. Семилетов, А. А. Чиркунов

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
e-mail: semal1990@mail.ru

Одним из приоритетных направлений в ингибировании атмосферной коррозии является создание на поверхности металла сверхтонких защитных пленок, которые, несмотря на малую толщину, позволяют перевести металл в пассивное состояние, обеспечивая его высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических соединений, которая может играть основную роль. В этом отношении весьма привлекательны не только высшие аминокислоты, карбоксилаты или алкилфосфонаты, но и экологически безопасные триалкоксисиланы (ТАС) или их аминопроизводные. Интерес к ТАС также связан и с их способностью формировать (из паровой фазы или из водных растворов) самоорганизующиеся слои на поверхности металлов, что в некоторых случаях позволяет существенно повысить коррозионную устойчивость металлов во влажной атмосфере.

В настоящей работе проведена оценка защитной способности пленок формируемых ТАС на поверхности металлов. Водные растворы аминосиланов относительно стабильны и способны пассивировать низкоуглеродистую сталь (Ст 3) в хлоридсодержащем боратном буфере, формируя на её поверхности тончайшие адсорбционные или хемосорбционные слои. Результаты эллипсометрических измерений позволяют объяснить высокую пассивирующую способность аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (АЭАПТС): он прочно адсорбируется в нейтральном боратном буфере как на восстановленной, так и на окисленной поверхности стали, о чем свидетельствуют высокие значения свободной энергии адсорбции. Исследована возможность получения защитных наноразмерных пленок ингибиторов коррозии (ИК) на стали, техническом магнии (Мг-90) и алюминиевых сплавах (Д16, АМг6 и АД31) для защиты от атмосферной коррозии. В качестве ИК были исследованы натриевые соли высших карбоновых кислот и их смеси с алкоксисиланами. Эффективность защиты металлов проводилась электрохимическими измерениями и коррозионными испытаниями в условиях влажной атмосферы. Показана принципиальная возможность использования ингибиторов карбоксилатного типа и алкоксисиланов для модифицирования поверхности металлов с целью создания тончайших защитных слоёв. Существенную роль при этом играют условия формирования пассивирующих пленок (потенциал металла, температура, концентрация раствора, последовательность обработки поверхности разными соединениями). Так, обработка в растворе смесевого ингибитора (алкилкарбоксилат и алкоксисилан) позволяет увеличить время до появления первых коррозионных поражений на алюминиевых сплавах до 120 ч, а на стали до 400 ч. Показано, что варьируя состав раствора ингибитора и условия его адсорбции можно изменять структуру защитной пленки, добиться увеличения адсорбции компонентов и, как следствие, повышения защиты металла.

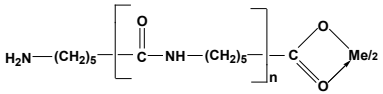
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ И КООРДИНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТАМОВ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ, МИКРОСТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2015 Л. М.Скибина[1], А. И. Соколенко[2], Е. И. Бурдина[1]

[1]Южный Федеральный университет
[2]Донской государственный технический университет
e-mail: skibina@sfedu.ru, тел.: 8 (863) 2975267, факс: 8-(863) 2975151

Одним из условий улучшения триботехнических, пластических и противоизносных свойств гальванических осадков является соосаждение металла с органическими добавками и формирование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В ряде случаев включение органических соединений в состав катодных осадков приводит к значительному улучшению их микроструктуры и физико-механических характеристик. Особый интерес представляет соосаждение металла с мономером, способным к электрохимической полимеризации и формированию металлполимерных покрытий.

Ранее [1] было отмечено, что катионы двухвалентных металлов с лактамами образуют соединения состава 1:2, простейшие из которых, по-видимому, имеют структуру с координацией металла по концевым карбонильным группам олиго- и полимерных продуктов электрополимеризации е-капролактама **(КПЛ)**:



В работе [1] было показано, что в комплексах лактамов с ионами переходных металлов структура комплекса и координационное число могут различаться в зависимости от природы катиона. Кроме того, известно, что энергия образования комплекса, как правило, возрастает с увеличением координационного числа. Таким образом, можно ожидать, что наиболее устойчивыми будут комплексы с максимально возможным координационным числом.

Проведенные нами расчеты координационных чисел показали, что в сульфатных электролитах кадмирования N-метилпирролидон (**N-МП**) образует устойчивые комплексы металл — лиганд состава 1:4 [2]. Методами компьютерного моделирования и квантовохимических расчетов установлено, что формирующиеся в объеме сульфатного электролита термодинамически устойчивые комплексы Cd(II) помимо четырех молекул N-МП содержат четыре молекулы воды, которые обеспечивают дополнительную стабилизацию комплекса за счет образования водородных связей между лигандами. Электрохимические измерения свидетельствуют о преимущественном участии в электродной реакции формирующихся в растворе комплексов Cd^{2+}, разряду которых предшествует их замедленная диссоциация. Затруднение процесса электровосстановления ионов Cd^{2+} из комплексных электролитов приводит к улучшению структуры и качества катодных осадков.

Замена молекул N-МП на молекулы КПЛ приводит к изменению кинетики катодного процесса: анализ данных хронопотенциометрии совместно с емкостными измерениями показал, что при $c_L^0 < 0{,}1$ моль/л в разряде из адсорбированного состояния участвуют комплексы Cd^{2+} с КПЛ в условиях преимущественной адсорбции на катоде молекул добавки. Была отмечена высокая адсорбционная активность КПЛ на поверхности кадмия при потенциалах его электровосстановления. При $c_L^0 > 0{,}1$ моль/л, наряду с адсорбционными явлениями на границе раздела фаз, усиливаются процессы комплексообразования в объеме электролита.

Сравнение 3D-сканов поверхности чистого кадмия и образовавшегося в присутствии КПЛ металлполимера позволяет заметить существенные изменения в структуре

осадков — размерах зерен и однородности поверхности. В случае металлического осадка ярко выражены крупные зерна, обусловленные неравномерностью подложки. При изменении состава пленки происходит слияние островков металла и полимера, что приводит к образованию сплошного сглаженного слоя. Размер зерна уменьшается с 2,01 до 1,08 мкм, что способствует формированию более плотного слоя на поверхности электрода. Это является подтверждением образования нового металлполимерного материала в ходе процесса электроосаждения из раствора, содержащего КПЛ.

Варьирование состава электролита и условий электроосаждения сказывается не только на кинетике осаждения, но также на составе и свойствах металлполимерных пленок. Данные химического анализа показали, что капролактам включается в состав покрытий, что способствует улучшению их антифрикционных свойств. Даже при малом содержании КПЛ в покрытии (3 %) коэффициент трения уменьшается в два раза по сравнению с покрытиями чистого металла.

Металлполимерные покрытия представляют собой гетерогенную систему, состоящую из полимерной среды и высокодисперсной металлической фазы [3]. Особенностями таких покрытий является то, что частицы металла не вносятся в среду полимера извне, а формируются непосредственно в ней. Это обусловливает возможность хемосорбционного взаимодействия между полярными группами макромолекул и активной поверхностью частиц металла. Таким образом, в определенных условиях металл и полимеры способны образовывать химические соединения. При этом формирующиеся покрытия характеризуются более высокими коррозионной стойкостью и микротвердостью, лучшей адгезией к основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кукаленко С. С, Бовыкин Б. А., Шестакова С. И. и др.* Металлсодержащие комплексы лактамов, имидазолов, бензимидазолов и их биологическая активность // Успехи химии. 1985. Т. 54. Вып. 7, С. 1152—1174.

2. *Скибина Л. М., Дороган И. В., Бумбер А. А. и др*. Влияние комплексообразования ионов кадмия с N-метилпирролидоном на кинетику их электровосстановления в сульфатном электролите // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 2. С. 138—145.

3. *Мазурицкий М. И., Дуймакаев Ш. И., Скибина Л. М.* Методы РЭМ и РСФА для исследования и контроля морфологии поверхности металлополимерных пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 8. С. 38—45.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОТРИАЗОЛА ПРИ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ В ГИДРОКАРБОНАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 Е. А. Скрыпникова[1], С. А. Калужина[2]

[1]Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж)
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: kaluzhina@vmail.ru, тел.: 8 (473) 2208538

В настоящей работе предпринята попытка оценить ингибирующее действие бензотриазола (БТАН) на питтинговую коррозию (ПК) меди в гидрокарбонатно-хлоридных растворах и установить его эффективность в зависимости от гидродинамических условий.

Эксперименты осуществлялись в специально сконструированной ячейке на стационарном (⊥) СДЭ и вращающемся (⊥) (ВДЭ) (ω=200 об/мин) дисковых медных (Cu 99,99 %) электродах в 0.1M $NaHCO_3$ + + 0.01M NaCl фоновом электролите с добавками БТАН в диапазоне концентраций ($10^{-6}\div10^{-2}$M) при 20 °C. Для получения корректных данных использовали комплекс физико-химических методов (среди которых — электрохимические методы (инверсионная и циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия). Контроль за состоянием поверхности меди до и после эксперимента проводили на микроскопах МБС-2 (при увеличении ×7) и МИМ-7 (при увеличении ×500).

Результаты исследования показали, что в фоновом электролите на СДЭ из меди анодная поляризационная кривая (АПК) имеет два пика (А1 и А2), которым отвечают следующие соединения: Cu_2O, CuCl, CuO, $Cu(OH)_2$. Одновременно было установлено, что медь в данной системе подвергается ПК. Последнее подтверждается хроноамперометрическими данными и результатами микроскопических наблюдений, согласно которым на поверхности электрода после снятия АПК фиксируется множественный мелкий питтинг. Для полной количественной характеристики ПК меди, помимо потенциала питтингообразования $E_{ПО}$=0,350 В, были использованы величины индукционного периода ПО ($\tau_{инд}$), и стойкости к ПО ($\Delta E_{ПО}= E_{ПО}-E_{i=0}$), которые в анализируемой системе оказались соответственно равными $\tau_{инд}$ = 10 с и $\Delta E_{ПО}$ = 0,600 В.

АПК, полученная на ВДЭ из меди в фоновом электролите имеет форму, отличную от аналогичной кривой на СДЭ: на ней отсутствуют пики и наблюдается лишь небольшая область задержки тока. Как известно, перемешивание раствора повышает стойкость меди к локальной депассивации, что объясняется равномерным доступом анионов-активаторов к поверхности электрода, более глубокой пассивацией и более легким отводом продуктов коррозии от поверхности металла. ВДЭ в фоновом электролите также подвергается ПК, но количественные характеристики ПК в этом случае оказались соответственно равными $E_{ПО}$=0,450 В, $\Delta E_{ПО}$=0,390 В и $\tau_{инд}$=50 с.

Введение С(БТАН)=1 × 10^{-6}М в систему с неподвижным электродом не влияет на $E_{ПО}$, но индукционный период возрастает до 100 С. Независимость $E_{ПО}$ от $C_{БТАН,}$ вероятно, связана со специфической адсорбцией ингибитора, а уменьшение скорости процесса при этом может быть обусловлено снижением этой адсорбции по мере формирования более плотных полимерных слоев бензотриазолата меди, что приводит к сокращению числа питтингов. Известно, что эффективность ингибиторов коррозии обычно определяется по величине коэффициента защиты *Z* [1], который в условиях ЛА определяется соотношением:

$$Z=(1-\tau_{инд}^{0}/\tau_{инд}^{инг})\cdot100\ \%\ , \qquad (1)$$

где $(1/\tau_{инд})_0$ и $(1/\tau_{инд})_{инг}$ скорость ЛА в отсутствии и в присутствии ингибитора.

Полученная величина *Z* составила ~90 % для указанной выше концентрации БТАН. Дальнейшее увеличение добавки ингибитора в систему со СДЭ сопровождается полной защитой меди от ПК, что подтверждается вольамперометрическими и хроноамперометрическими измерениями. Следует отметить, что наименьшая добавка С(БТАН)=1 × 10^{-6} М с ВДЭ из меди (*w*=200об/мин) полностью подавляет ПК, что подтверждается результатами всего использованного комплекса методов. Отсюда следует, что полная защита ВДЭ наблюдается при концентрации в 10 раз меньшей, чем для СДЭ из меди. Это может быть связано с тем, что, как было указано ранее, вращение стабилизирует систему и в связи с этим медь переходит в устойчивое пассивное состояние при меньшей добавке ингибитора.

Обратимся к рассмотрению механизма протекающих в анализируемых системах процессов. Как было установлено ранее [2] ПК меди в фоновом растворе происходит по адсорбционно-пенетрационному механизму с участием в качестве активирующей частицы малорастворимого монохлорида меди CuCl. Данный механизм соответствует теориям Т. Окада и Ю. И. Кузнецова [3, 4]. Однако при наличии в электролите агрессивных ионов (Cl^-) и ингибитора (БТАН), последние как более сильные нуклеофилы преимущественно адсорбируются на наиболее электрофильных, т. е. на наиболее опасных для

ПК участках пассивной пленки и блокируют их по схеме:

$$[Me(OH)_m]^{z1-m} + L\ Inh \rightarrow$$
$$\rightarrow [Me(OH)_{m-L}Inh]^{z4-m} + L\ OH^- + (z_1 - z_4)\bar{e}$$

Ингибирующее действие БТАН обусловлено его повышенной способностью к адсорбции и образованию на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолата меди [5]. Существование последней было подтверждено и в настоящей работе данными электрохимической импедансометрии, согласно которым емкость ДЭС в присутствии БТАН уменьшается в 5 раз (от 20 мкФ в фоновом электролите до 4 мкФ). Сформировавшаяся пленка [Cu(I)-ВТА] является с одной стороны физическим барьером для агрессивных Cl— ионов, с другой — ингибирует участки анодного растворения меди [5]. В некоторых случаях в нее могут внедряться анионы и координироваться с центрами Cu(I), что также в конечном итоге приводит к стабилизации пленки [6]. Различные концентрационные границы БТАН необходимые для полного подавления ПК на СДЭ и ВДЭ, вероятно, связаны с тем фактом, что защитная полимерная пленка $[Cu(I)\text{-БТА}]_n$ легче формируется на ВДЭ из-за более высокой концентрации O_2, в зоне реакции по сравнению с СДЭ. Это, в конечном счёте, приводит к тому, что вращение электрода стабилизирует систему, толщина пассивного оксидно-гидроксидного слоя на меди уменьшается при параллельной его стабилизации и уменьшению концентрации частиц активатора CuCl в зоне реакции из-за трения при вращении на межфазной границе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М. Химия, 1982. 317 с.

2. *Калужина С. А., Зибер И. В.* Новые подходы к решению проблемы локальной депассивации меди и железа в гидрокарбонатных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8—12.

3. *Okada T.* Halide nuclei theory of pit initiation in passive metals // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. No. 2. P. 241—247.

4. *Кузнецов Ю. И., Рылкина М. В.* О депассивации меди неорганическими анионами в нейтральных средах // Защита металлов. 1991. Т..27. № .3. С. 395—402.

5. *Tromans D., Ru-hong Sun* Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solution.s // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. No. 11. P. 3235—3244.

6. *Stewart K. L., Zhang J., Li S., Carter P. W. and Gewirth A. A.* Anion Effects on Cu–benzotriazole Film Formation Implications for CMP // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. No. 1. P. D57-D63.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ И СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДВОЙНОГО СЛОЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРАХ

© 2015 А. С. Соляникова, А. В. Попова, М. Ю. Чайка, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет
e-mail: krav280937@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208—538

Накопление энергии в электрохимических двойнослойных конденсаторах осуществляется за счет заряжения двойного электрического слоя (ДЭС), формирующегося на высокоразвитой поверхности углеродного электрода. Для увеличения удельной емкости электрода применяют функциональную модификацию (функционализация поверхности), которая позволяет увеличить емкость за счет протекания обратимых фарадеевских процессов с участием поверхностных функциональных групп. Также проводят увеличение удельной площади поверхности электрода путем постсинтетической обработки углеродного материала активаторами (KOH, NaOH).

В рамках данной работы были исследованы оба способа.

Целью первого этапа работы было определить вклад фарадеевских процессов с участием поверхностных функциональных групп в удельную емкость электрода электрохимического конденсатора. Была проведена окислительная обработка активного угля (АУ) Norit DLC Supra 30 (удельная площадь поверхности 1900 $м^2/г$) азотной кислотой в присутствии мочевины. Мочевина позволяет снизить количество побочных продуктов, образующихся в результате деструкции углеродного каркаса. Эффективность окислительной обработки подтверждали методом обратного кондуктометрического титрования (метод Боэма [1]), который показал, что в результате окисления АУ в 7 раз увеличилось содержание гидроксильных поверхностных групп по сравнению с исходным АУ, а количество карбоксильных групп осталось неизменным.

Сравнительные электрохимические испытания исходного и окисленного АУ выполнены в стандартной трехэлектродной ячейке в 3 М растворе H_2SO_4. Рабочий электрод состоял из исследуемого активного угля Norit DLC Supra 30, электропроводящего технического углерода СН210 и полимерного связующего Ф-4Д (суспензия политетрафторэтилена. Вольтамперограммы исходного АУ имеют прямоугольную форму, что указывает на накопление электрической энергии в ДЭС. На вольтамперограммах, полученных на окисленном АУ, наблюдается пик в области потенциалов 0.6—0.7 В (рис. 1), который указывает на протекание фарадеевского процесса с участием поверхностных гидроксильных групп. Необходимо отметить, что при скорости развертки 5 мВ/с электрод из окисленного активного угля имеет удельную емкость 143.8 Ф/г, а исходный — 114.4 Ф/г. Когда скорость развертки потенциала увеличивается до 15—100 мВ/с, вольтамперограммы для электродов из обоих исследуемых материалов изменяют свою форму из-за ограничений транспорта ионов электролита в микропоры [2]. Удельная емкость окисленного АУ снижается на 64 % (по сравнению с 38 % для исходного), пик на вольтамперограммах исчезает (фарадеевского процесса нет), а структура, разрушенная окислительной обработкой, не позволяет эффективно сформировать ДЭС [3].

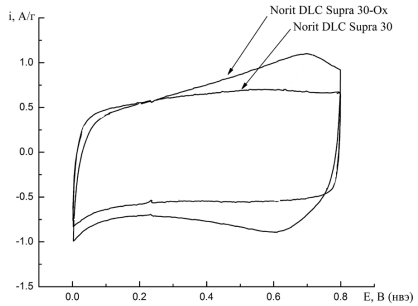


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые при скорости развертки потенциала 5 мВ/с

Целью второго этапа работы было выявить влияние структурного фактора на удельную емкость углеродного электрода. В качестве объекта исследования был выбран темплатный мезопористый углеродный материал (МУМ) Carbon 23, обладающий упорядоченной структурой. Химическое травление поверхности МУМ проводилось в расплаве KOH и NaOH при массовом соотношении KOH/C и NaOH/C, равном 2, 4, 6. Несмотря на близость свойств гидроксида калия и гидроксида натрия, активность взаимодействия каждого активирующего агента с углеродной фазой существенно различается: KOH при активации интеркалирует между углеродными слоями, в то время как NaOH реагирует с наиболее энергонасыщенными участками поверхности [4, 5]. Причем, травление в расплаве NaOH протекает термодинамически менее полно, чем в расплаве KOH. Изготовление рабочего электрода, рабочая ячейка идентичны использованным в предыдущем эксперименте. Электрохимические исследования проводились в 3 М растворе H_2SO_4 и 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле.

Обнаружено, что при активации углеродных материалов с использованием KOH образуется большее количество микропор, чем с

NaOH. Для всех образцов наблюдается увеличение удельной емкости в водном и неводном электролите с ростом количества активатора. Максимальная удельная емкость 160 Ф/г в 3 М водном растворе H_2SO_4 обнаружена для активированного МУМ Carbon 19 (соотношение масс m(KOH)/m(МУМ)=6), при этом по сравнению с исходным МУМ удельная емкость в результате активации увеличилась на 76 %.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00935_а, 2013—2015) и Министерства образования и науки России (проект № 675, 2014—2016 гг. Воронежский государственный университет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петренко Д. Б.* Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // Электронный журн. Вестник Московского государственного областного университета. Химия. 2012. № 1. С. 157—160.

2. *Соляникова А. С., Чайка М. Ю., Боряк А. В. и др.* Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 5. С. 470—479.

3. *Oda H., Yamashita A., Minoura S., et al.* Modification of oxygen-containing functional droup on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor // Journal Power Sources. 2006. V. 158, Iss. 2. P. 1086—1093.

4. *Roldan S., Villar I., Ruiz V., et al.* Comparison between Electrochemical Capacitors Dased on NaOH- and KOH-Activated Carbons // Energy and Fuels. 2010. V. 24. P. 3422—3428.

5. *Кучеренко В. А., Зубова Т. И.* Образование и термолиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // Журнал общей химии. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 1256—1264.

IN SITU СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО-$Li_4Ti_5O_{12}$/C КОМПОЗИТОВ

© 2015 И. А. Стенина[1], Н. Н. Щетилина[1], Т. Л. Кулова[2], А. М. Скундин[2], А. Б. Ярославцев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: stenina@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 9522487, факс: 8 (495) 9541279

Одним из наиболее перспективных анодных материалов является титанат лития ($Li_4Ti_5O_{12}$) [1]. Улучшения рабочих характеристик электродных материалов можно добиться при переходе к нанокомпозитам с углеродом за счет повышения низкой ионной и электронной проводимости [1, 2]. Целью данной работы являлась разработка методов получения нанокомпозитов $Li_4Ti_5O_{12}$/C и исследование их электрохимических характеристик. Предполагалось, что проведение синтеза в присутствии формирующегося *in situ* углеродного покрытия будет способствовать образованию частиц малого размера и обеспечивать быстрый транспорт лития и электронов по межзеренному пространству.

Полученные нанокомпозиты $Li_4Ti_5O_{12}$/C охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Размер формируемых частиц определяется температурой конечного отжига, увеличиваясь при повышении температуры обработки образцов, а также промежуточной термообработкой и добавлением сахарозы перед финальным прокаливанием в инертной атмосфере. Так, промежуточный отжиг при 400 °C приводит к увеличению размера кристаллов титаната лития почти в 4 раза, хотя размер оксида титана при этом меняется незначительно. При использовании низких температур финального отжига наряду с целевой фазой $Li_4Ti_5O_{12}$ происходит формирование TiO_2 со структурой анатаза. Последний вовлекается в процессы заряда и разряда, повышая электрохимическую емкость образцов, полученных при низкой температуре отжига. Образование углеродного покрытия с хорошими проводящими свойствами наблюдается лишь при температурах финального отжига больше 400 °C и добавлении сахарозы перед последующим отжигом в аргоне. По данным просвечивающей электронной микроскопии с увеличением температуры отжига толщина углеродного покрытия уменьшается и в образцах, полученных при 800 °C, составляет не более 3—7 нм. Синтезированные образцы характеризуются высокой необратимой емкостью в ходе заряда на первом цикле, причем величина необратимой емкости тем выше, чем меньший размер частиц имеют образцы. Форма зарядно-разрядных кривых материалов, полученных при низких температурах финального отжига, заметно отличается от таковых для классического титаната лития тем, что как заряд, так и разряд протекает в существенно более широком диапазоне потенциалов при неуклонном его изменении. Емкость образца, отожженного при 400 °C, оказывается на 7—10 мА ч/г выше, чем при 600 °C. Это, видимо, определяется более легким протеканием процесса в мелкодисперсном образце, отожженном при более низкой температуре. Наиболее высокие значения электрохимической емкости (140 мА·ч/г) для анодных образцов $Li_4Ti_5O_{12}$/C получены лишь после конечного отжига образцов при 800 °C.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант 14-13-01388).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R.* Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 5364—5457.

2. *Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М.* Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. В печати.

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА КАРБИДО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ (ПОЛИАНИЛИН/ПОЛИПИРРОЛ+Fe_3C/WC)

© 2015 А. В. Сюгаев, Н. В. Лялина, С. Ф. Ломаева

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, г. Ижевск
e-mail: syual@mail.ru, тел.: 8 (3412) 216966, факс: 8 (3412) 722529

Карбиды переходных металлов характеризуются высокими электрокаталитическими свойствами, в том числе в реакции выделения водорода из кислых растворов [1]. Наиболее перспективны карбиды металлов, не образующих гидриды, поскольку это ведет к быстрому разрушению материала. Наиболее перспективными являются карбиды таких металлов, как WC, W_2C, Fe_3C, Co_3C, Ni_3C. Ранее было установлено, что среди карбидов металлов подгруппы железа наиболее высокой скоростью выделения водорода характеризуется цементит Fe_3C [2].

Известно, что нанокристаллическое состояние материалов характеризуется большой протяженностью границ зерен. Положение атомов на границах отличается от положения атомов в решетке, поэтому при формировании наноструктуры в материале могут сформироваться атомные группы, являющиеся активными центрами для протекания различных процессов, как следствие, могут повыситься и каталитические свойства. На сегодняшний день влияние нанокристаллического состояния на физико-химические свойства карбидов переходных металлов изучено недостаточно.

Наиболее простым способом формирования нанокристаллического состояния в материалах, а также синтеза неравновесных фаз, является метод механохимического синтеза (измельчения) [3]. Он позволяет получить высокодисперсные порошки в разупрояденном нанокристаллическом состоянии. Именно этот метод был использован нами для получения метастабильных карбидов (Fe_3C, в том числе дополнительно легированный хромом); нанокристаллического WC (механосплавление вольфрама с графитом; разупорядочение готового WC). В результате отжигов были получены крупнокристаллические карбиды, в том числе смешанные сложного состава, например, Fe_3W_3C.

Компактирование карбидных материалов возможно только при повышенных температурах, когда идет спекание частиц. Неравновесные материалы характеризуются низкой термической стабильностью, поскольку нагрев приводит к росту зерна и распаду метастабильной фазы. Чтобы избежать термообработок, в данной работе получение компактированных электродов из нанокристаллических карбидов проводили при комнатной температуре с использованием в качестве связующего проводящих полимеров (полианилин, полипиррол). Скорость выделения водорода на карбидополимерных композитах изучали в кислом сульфатном растворе.

Активность полимеров в реакции выделения водорода является довольно низкой. С ростом содержания карбидной фазы активность композитов возрастает. При получении композитов полимеры взаимодействуют с поверхностью вследствие адгезии и адсорбции, блокируя часть активных центров. Скорость выделения водорода на композитах на основе полипиррола оказалась на порядок ниже, чем в случае полианилина. Наиболее высокими скоростями выделения водорода характеризовались композиты с 40—80 об. % карбидной фазы. Однако, при изучении стабильности свойств (длительные выдержки при высоких катодных потенциалах) установлено, что композиты с 60—80 об. % быстро разрушаются под действием выделяющегося водорода. Высокой стабильностью свойств характеризовались композиты с 40 об. % карбидной фазы, при этом скорость выделения водорода на их поверхности была сравнимой со скоростью выделения водорода на композитах с 60—80 об. % карбидной фазы.

Скорости выделения водорода на композитах с карбидами Fe_3C и WC отличаются незначительно. В случае цементита проведение отжига карбидного порошка отрицательно сказывается на электрокаталитических свойствах композита вследствие рекристаллизации, частичного распада фазы с выделением на поверхности свободного углерода, блокирующего активные центры карбида. Легирование цементита хромом (10 ат. %) не влияет на активность карбида в реакции выделения водорода. Карбид вольфрама в разупорядоченном нанокристаллическом состоянии характеризуется низкой активностью. После высокотемпературного отжига образцов активность WC значительно возрастает. Этот результат свидетельствует о разрушении активных центров при разупорядочении карбида и о том, что катализ водородной реакции идет на атомах решетки карбида, находящихся в равновесных позициях. Особенностью композитов на основе карбида вольфрама является постепенное повышение активности при протекании водородной реакции, причина которого пока не выяснена. Наиболее интересные результаты были получены на композитах со смешанными карбидными фазами состава Fe_3W_3C, для которых скорость водородной реакции оказалась максимальной среди всех исследованных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-96099_р_урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen W. F., Muckermana J. T., Fujita E.* Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts // Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 8896—8909.

2. *Сюгаев А. В., Лялина Н. В., Ломаева С. Ф., Решетников С. М.* Катодное выделение водорода на карбидах триады железа // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 429—434.

3. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. V. 46. P. 1—184.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАРБИДОВ Co_3C И Ni_3C

© 2015 **А. В. Сюгаев, Н. В. Лялина, С. Ф. Ломаева**

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, г. Ижевск
e-mail: syual@mail.ru, тел.: 8 (3412) 216966, факс: 8 (3412) 722529

Карбиды переходных металлов характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, в том числе высокой твердостью, температурой плавления, тепло- и электропроводностью, что делает их перспективными для создания различных функциональных материалов [1]. Они являются активными катализаторами и электрокатализаторами в различных процессах, в том числе в реакциях гидрирования, дегидрирования, катодного выделения водорода, окисления CO, аммиака, процессе Фишера-Тропша и т. п. [2—4]. Карбиды переходных металлов, в том числе карбиды Co_3C и Ni_3C, могут использоваться в топливных элементах [5, 6]. Есть данные об интересных магнитных свойствах этих фаз и материалов на их основе [7]. Карбиды Co_3C и Ni_3C зачастую формируется в качестве побочных продуктов в различных в каталитических процессах [8]. Образование углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе идет через стадию образования и распада наноразмерных частиц Ni_3C [9].

Для описания стабильности свойств перечисленных выше материалов были бы полезны данные по коррозионно-электрохимическим свойствам метастабильных карбидов Co_3C и Ni_3C, которые на сегодняшний день отсутствуют. Эти карбиды имеют положительную теплоту образования [10] и низкую термическую устойчивость [11], что осложняет получение объемных образцов для электрохимических исследований. В данной работе изучены электрохимические характеристики образцов орторомбического Co_3C и гексагонального Ni_3C, полученных методом механохимического синтеза с последующим компактированием.

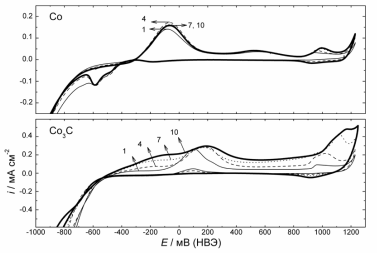


Рис. Циклические поляризационные кривые кобальта и карбида кобальта в боратном растворе pH=7.4, на рисунке указаны номера циклов поляризации

Для обоих карбидов характерно высокое перенапряжение анодной реакции в кислых сульфатных растворов. Порядки анодной реакции по анионам (OH^-, SO_4^{2-}) для карбидов оказались низки — не больше 0.3, следовательно, скорость их анодного окисления слабо зависит от состава концентрации и кислотности раствора. Окисление карбидов сопровождается накоплением на поверхности углерода. В кислом растворе на карбиде никеля не образуется устойчивой пассивной пленки.Скорость водородной реакции для карбида Co_3C оказалась намного больше, чем для Co. Для Ni_3C и Ni скорости водородной реакции сравнимы, что можно объяснить близостью кристаллической структуры карбида и металла.

В нейтральных средах для Co_3C и Co установлено образование оксидных пленок разного состава, что демонстрируется, например, различиями циклических кривых (рисунок).

Если в случае кобальта образуется $Co(OH)_2$, то в случае карбида — оксид Co_3O_4. При высоких анодных потенциалах пассивные пленки обоих образцов окисляются до CoOOH. Окисление карбида сопровождается накоплением на поверхности углерода и является необратимым процессом. Поведение Ni_3C и Ni в нейтральных средах отличается незначительно. РФЭС исследования показали, что оксидные пленки на карбидах значительно тоньше, чем на металлах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-96099_р_урал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toth L. E.* Transition Metal Carbides and Nitrides; Refractory Materials. Academic Press: New York, 1971.

2. *Oyama S. T. (ed.)* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Blackie Academic and Professional: Glasgow, 1996.

3. *Chen W. F., Muckermana J. T., Fujita E.* (2013) Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts // Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 8896—8909.

4. *Kwak G., Woo M. H., Kang S. C., Park H. G., Lee Y. J., Jun K. W., Ha K. S.* In situ monitoring during the transition of cobalt carbide to metal state and its application as Fischer–Tropsch catalyst in slurry phase // J. of Catalysis. 2013. V. 307. P. 27—36.

5. *Ham D. J., Lee J. S.* Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells // Energies. 2009. V. 2. P. 873—899.

6. *Fadil N. A., Saravanan G., Ramesh G. V., Matsumoto F., Yoshikawa H., Ueda S., Tanabe T., Hara T., Ishihara S., Murakami H., Ariga K., Abe H.* Synthesis and electrocatalytic performance of atomically ordered nickel carbide (Ni_3C) nanoparticles // Chemical Communications. 2014. V. 50. P. 6451—6453.

7. *Zhang Y., Chaubey G. S., Rong C., Ding Y., Poudyal N., Tsai P., Zhang Q., Liu J. P.* Controlled synthesis and magnetic properties of hard magnetic Co_xC (x=2,3) nanocrystals // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. V. 323. P. 1495—1500.

8. *Ducreux O., Lynch J., Rebours B., Roy M., Chaumette P.* In situ characterisation of cobalt based fischer-tropsch catalysts: A new approach to the active phase // Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. V. 119. P. 125—130.

9. *Ni L., Kuroda K., Zhou L. — P., Ohta K., Matsuishi K., Nakamura J.* Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis // Carbon. 2009. V. 47. P. 3054—3062.

10. *А.П. Зефиров (под ред.).* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М.: Атомиздат, 1965.

11. *Leng Y., Xie L., Liao F., Zheng J., Li X.* Kinetic and thermodynamics studies on the decompositions of Ni_3C indifferent atmosphere.s // Thermochimica Acta. 2008. V. 473. P. 14—18.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ И КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2015 М. В. Тюрина, Я. Г. Авдеев

ФГБОУ ВПО «Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского»
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: masha-tyurina@mail.ru, тел.: 8 (4842) 576348, факс: 8 (4842) 562159

Ранее нами было показано [1], что введение в растворы H_3PO_4 добавок смеси ингибитора ИФХАН-92, являющегося производным 1,2,4-триазола, с различными серусодержащими соединениями (роданид калия, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-меркаптобензотиазол, тиомочевина и ее производные) позволяет защищать низкоуглеродистую сталь в таких средах. Среди исследованных композиций следует выделить смесь ИФХАН-92 и KCNS, обладающую наиболее высокой эффективностью в торможении коррозии низкоуглеродистой стали. Показано, что на поверхности стали в растворе фосфорной кислоты, содержащей ингибитор ИФХАН-92 и KCNS, формируется защитный слой. Такой слой, хемосорбционно связан с поверхностью металла, состоит из комплексного соединения молекул ИФХАН-92, катионов Fe(II), роданид-анионов и, предположительно, имеет полимерную структуру [2].

Вольтамперометрическим методом изучено влияние этой смеси на электродные реакции низкоуглеродистой стали Ст 3 в 2 М H_3PO_4. Показано, что исследуемая ингибиторная композиция замедляет анодную и катодную реакции стали в растворе H_3PO_4 при температурах до 95 °С. Наблюдается преимущественное торможение такой смесью анодного процесса, на что указывает облагораживание в ее присутствии потенциала коррозии металла в сравнении со значениями, характерными для фоновых растворов кислоты. Индивидуальные компоненты этой смеси — ИФХАН-92 и KCNS не обеспечивают существенного торможения электродных реакций стали (табл. 1).

Параллельно выполненные гравиметрические исследования показали, что эффективное торможение исследуемой композицией электродных реакций позволяет обеспечить эффективную защиту стали Ст 3 от коррозии в 2 М H_3PO_4, как минимум, до 95 °С (рис. 1).

Таблица 1. Значения потенциалов свободной коррозии ($E_{кор}$), плотности катодного и анодного токов ($i_к$ и $i_а$), коэффициенты торможения катодной и анодной реакции ($\gamma_к$ и $\gamma_а$) стального цилиндра в 2 М H_3PO_4 в зависимости от температуры при E = –0,30 и –0,10 В соответственно

Ингибитор	t, °С	$E_{кор}$, В	$i_к$, А/м²	$i_а$, А/м²	$\gamma_к$	$\gamma_а$
-	20	-0,23	20	290	-	-
5 мМ ИФХАН-92		-0,20	3,0	8,7	6,7	33
0,5 мМ KCNS		-0,25	61	339	0,33	0,86
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,17	0,3	0,4	67	725
-	60	-0,23	306	964	-	-
5 мМ ИФХАН-92		-0,24	79	629	3,9	1,5
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,19	5,9	4,5	52	214
-	95	-0,23	945	1273	-	-
5 мМ ИФХАН-92		-0,24	527	1418	1,8	0,90
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,20	232	158	4,1	8,1
* $i_{пр}$ — предельнный ток.						

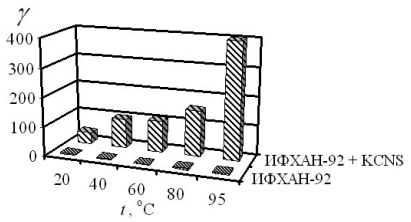


Рис. 1. Коэффициенты торможения коррозии стали Ст 3 в 2 М H_3PO_4 добавкой 5 мМ ИФХАН-92 и ее композицией с 0,5 мМ KCNS

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И. Тюрина М. В.* Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 1 // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 5. С. 22—26.

2. *Авдеев Я. Г., Тюрина М. В., Кузнецов Ю. И., Пронин Ю. Е., Казанский Л. П.* Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2 // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 17—23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОД-СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ СПЛАВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zr_7Ni_{10}

© 2015 А. А. Хренова[1], Е. Ф. Кузнецова[1], Н. А. Медведева[1], Н. Е. Скрябина[1], D. Fruchart[2], А. Л. Габов[1]

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет
[2]Институт Нееля (CNRS)
e-mail: nata-kladova@yandex.ru, 8 (902) 4784311

Среди материалов, которые могут быть использованы в качестве накопителей водорода, особое место занимают интерметаллические соединения, обратимо образующие гидриды при умеренных температурах и давлениях. К таким материалам можно отнести композиции системы TiCr при добавлении ванадия. Для увеличения водородной емкости в данные сплавы вводят добавки на основе сплава Zr_xNi_y, который образует стабильные гидриды при комнатной температуре [1].

Целью настоящей работы являлось исследование водород-сорбционной способности многокомпонентных $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ сплавов модифицированных Zr_7Ni_{10}. Оценку сорбционных свойств осуществляли на образцах сплавов $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ в широком концентрационном интервале по содержанию ванадия (от 0 до 100 % ат.), без добавки и с добавками Zr_7Ni_{10} (4 мас. %), полученных методом дуговой плавки. Электрохимические измерения осуществляли в стандартной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-30I в 1 М растворе КОН в условиях естественной аэрации при температуре 25±1 °С. Процесс электролитического насыщения реализовывали путем поляризации электрода катодным током (i=2 мА/см^2) в течение 1 часа. Экстракцию растворенного водорода проводили при потенциале –0,20 В (н. в.э). Для исследования сорбционной способности сплавов по отношению к водороду использовали метод электрохимической экстракции [1].

В ходе проведенных электрохимических измерений установлено, что для трехкомпонентных композиций $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ максимальное количество водорода на единицу поверхности образца (V_H) характерно для сплава $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$ (рис. 1, кривая 1). Это обстоятельство обуславливает быструю кинетику образования зародышей гидрида, которое начинается на поверхности материала. С увеличением содержания ванадия сорбционная способность сплавов изменяется в соответствии с кинетикой реакции выделения водорода (РВВ) на этих сплавах [3], согласно которой составу $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$ соответствует и относительно высокая скорость РВВ. Благодаря чему композиция с содержанием ванадия 40 ат. % может быть предпочтительна для насыщения сплава водородом электролитическим способом. Отмеченные характеристики, но «вторые» по значению, соответствуют сплаву $(TiCr_{1.8})_{20}V_{80}$.

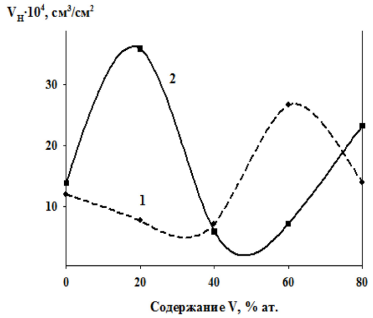


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного водорода, приходящегося на единицу поверхности от содержания ванадия в сплавах состава $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ (кривая 1) и модифицированных Zr_7Ni_{10} (кривая 2)

Введение добавки Zr_7Ni_{10} существенным образом изменяет картину (рис. 1, кривая 2). Максимальные значения V_H наблюдали для сплава $(TiCr_{1.8})_{80}V_{20}$, что, в дальнейшем, существенным образом позволит снизить стоимость получения новых металлогидридов, которые можно применять в удобном для использования интервале температур цикла абсорбция-десорбция с удовлетворительной обратимой емкостью водорода.

Сплавы с минимальным содержанием ванадия, модифицированные Zr_7Ni_{10}, более склонны к сорбции водорода и, следовательно, могут стать хорошими кандидатами для накопителей водорода.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (проект № 14-08-96000_урал_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kwo-hsiung Young and Jean Nei*. The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications // J. of Materials. 2013. P. 574—593.

2. *Крапивный Н. Г.* Применение электрохимической экстракции для изучения наводороживания металлов // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 9. С. 1174—1178.

3. *Габов А. Л., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е.,* Fruchart D. Сорбционная способность сплавов системы $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ в условиях электролитического насыщения водородом // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 22. С. 509—515.

АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2015 Л. Е. Цыганкова[1], А. А. Зверева[1], О. В. Алехина[1], В. И. Кичигин[2]

[1]Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина
e-mail: vits21@mail.ru, тел. 8 (4752) 538636
[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет

Водород является уникальным, высокоэффективным и экологически чистым энергоносителем. Его использование позволит решить целый ряд проблем техногенного загрязнения посредством применения конструкций с нулевой эмиссией, снабженных электродвигателями, работающими на водородных топливных элементах. Однако существует очень серьезная проблема в развитии водородной энергетики — аккумулирование и транспортировка H_2. После открытия углеродных нанотрубок (УНТ) в 1991 г [1] их способность хранить водород привлекла широкое внимание. Известны два вида экспериментальных способов накачки УНТ водородом. Один из них — метод высокого давления, который ведет к физической сорбции молекул водорода между пучками внутритрубного пространства. Другой — электрохимическая накачка УНТ в процессе катодного выделения водорода. По данным ряда исследователей [2, 3], значения емкости хранения очень малы и для ОУНТ и МУНТ находятся в пределах от 0,2 до 3,7 масс. %.

Изучено аккумулирование электролитического водорода в щелочной среде (5 М КОН) многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) с внутренним диаметром 20—60 нм и длиной 2 мкм методами электрохимической диффузионной методики с использованием ячейки Деванатхана, циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. МУНТ были нанесены на стальную мембрану и инкапсулированы слоем электролитического никеля толщиной 10 нм. Выделяющийся при катодной поляризации атомарный водород частично молизуется и удаляется в газовую фазу, частично поглощается нанотрубками, а отчасти диффундирует через мембрану в раствор перманганата, где окисляется. Циклические вольтамперограммы регистрировались в интервале потенциалов –1.2…+0.2 В и характеризовались наличием пика тока в катодной области, соответствующим поглощению водорода нанотрубками при –0.9 В и пиком тока в анодной области, соответствующим окислению поглощенного

водорода при –0.6 В. Емкость хранения водорода в МУНТ, по данным электрохимической диффузионной методики, колеблется в пределах 4.6…6.5 % в зависимости от количества нанотрубок. Данные метода электрохимической импедансной спектроскопии коррелируют с результатами указанных выше методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* Helical microtubules of grafitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56—58.

2. *Nutzenadel C., Zuttel A., Chartouni D., Schlapbach L.* Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V. 2. P. 30—32.

3. *Qin X., Gao X. P., Liu H., Yuan H. T., Yan D. Y., Gong W. L.* Electrochemical hydrogen storage of multiwalled carbon nanotubes // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. V. 3. P. 532—535.

ИНГИБИРУЮЩИЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИНОВ И АМИДОАМИНОВ

© 2015 Л. Е. Цыганкова, Д. О. Чугунов, П. В. Лебедев, А. А. Костякова

Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина
e-mail: vits21@mail.ru, тел. 8 (4752) 538636

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом [1] в высокоминерализованной среде, содержащей 50 г/л NaCl и насыщенной сероводородом (10—200 мг/л), моделирующей пластовые воды в условиях нефтедобычи. В качестве ингибиторов коррозии исследованы: АМДОР ИК-10 — смесь имидазолинов и амидоаминов, полученных при взаимодействии ПЭПА и олеиновой кислоты, и ИНКОРГАЗ 11-ТД — композиция имидазолинов и амидоаминов, полученных на основе диэтилентриамина и смеси нафтеновой и этилгексановой кислот. Исследования бактерицидных свойств ингибиторов проводились в питательной среде Постгейта «Б» [2], содержащей, г/л: NH_4Cl — 1,0; K_2HPO_4—0,5; $MgSO_4 \times 7H_2O$ — 2,0; $CaSO_4$—1; лактат Ca — 2,6; Na_2S — 0,2; $FeSO_4$ (5 %-й раствор в 1 %-й HCl) — 0,5; Na_2CO_3—2. В качестве СРБ использованы сульфатредуцирующие бактерии штаммов Desulfovibrio desulfuricans и Desulfomicrobium в планктонной форме[3]. Защита стали в ингибированных растворах определяется совместным действием пленки продуктов коррозии и ингибитора. Вклад пленки продуктов коррозии в общий защитный эффект превышает вклад ингибитора, но только в его присутствии достигается защитный эффект более 90 %.

Исследуемые ингибиторы в концентрации 100 и 200 мг/л снижают число клеток СРБ особенно интенсивно на 3-й и 4-й дни их жизненного цикла. Обе композиции в тех же концентрациях подавляют также продуцирование сероводорода бактериями на 80—90 %. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий в растворе увеличивает диффузию водорода, образующегося в процессе коррозии, через стальную мембрану. Оба ингибитора вызывают торможение процесса проникновения водорода в металл тем в большей степени, чем выше их концентрация, во всех фазах развития бактерий, и, кроме того, величина коэффициента торможения растет в направлении

лаг-фаза → экспоненциальная фаза → фаза отмирания

Ингибиторы эффективно замедляют парциальные электродные реакции на стали в среде Постгейта, инокулированной сульфатредуцирующими бактериями. Сопоставлено влияние ингибиторов на кинетику парциальных электродных реакций на стали в среде Постгейта, инокулированной СРБ, с их влиянием в присутствии сероводорода такой же концентрации, но введенного химически, в отсутствие СРБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цыганкова Л. Е., Ким Я. Р., Кичигин В. И., Вигдорович В. И.* Исследование ингибирования коррозии и проникновение водорода в сталь в имитатах пластовых вод // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 29—38.

2. *Postgate J. R.* The sulphate reducing bacteria, 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. P. 1208.

3. *Цыганкова Л. Е., Лебедев П. В., Ковынев С. Г., Дубинская Е. В.* Бактерицидное действие ингибитора коррозии ИНКОРГАЗ 11-ТД по отношению к сульфатредуцирующим бактериям // Вестник Тамбовского университета имени Г. Р. Державина. Серия: Естественные и технические науки. 2012. Т. 17. № 4. С. 1138—1142.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ СТ. 3 В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2015 В. В. Чернявина, А. Г. Бережная, О. А. Иващенко, А. С. Свистунова

Южный федеральный университет
e-mail: vchernyavina@yandex.ru, тел.:8 (863) 2184000

Разрушение стальных конструкций, является основной проблемой в нефтегазодобывающей промышленности. Скорость коррозии зависит от агрессивности технологических сред разного состава, присутствия в них растворенных газов и в значительной степени от условий разработки и эксплуатации месторождений [1—2]. Наиболее эффективным и доступным способом защиты от коррозии является применение ингибиторов. Выбор ингибитора определяется их эффективностью и технологичностью. Поскольку требования к ингибиторам растут, разработка и изучение свойств новых универсальных композиций является актуальной [3].

В качестве ингибирующих композиций исследовали смеси следующего состава:

I — оксиэтилированные эфиры фосфорной кислоты — 20 %, полиэтиленполиамины — 7 % в водно-органическом растворе; II — оксиэтилированные эфиры фосфорной кислоты — 20 %, полиэтиленполиамины — 7 %, амины $C_{10}…C_{14}$— 6 % в водно-органическом растворе.

Целью данной работы является исследование эффективности действия композиций при коррозии стали 3 в нейтральных хлоридных средах, посредством гравиметрических испытаний в динамическом режиме и электрохимических измерений. Установлено, что композиции проявляют защитные свойства в нейтральных средах. Эффективность добавки зависит от условий эксперимента и концентрации. По результатам гравиметрических испытаний наилучший защитный эффект при $C > 25$ мг/ л наблюдается для смеси II и составляет 50 %. Однако при $C = 100$ мг/л для композиции I степень защиты составляет 87—90 %, для композиции II около 70 %. Т.е. введение в состав композиции первичных аминов усиливает защитный эффект при низких концентрация, но уступает по эффективности при увеличении концентрации добавки. Анализ электрохимических измерений показывает, что композиция I проявляет слабые защитные свойства. В случае добавки II степень защиты при потенциалах близких к потенциалу коррозии составляет 96 %. По-видимому, в данных условиях введение первичных аминов улучшает адсорбцию компонентов смеси и способствует формированию защитной плёнки.

Таким образом, введение в состав смеси оксиэтилированные эфиры фосфорной кис-

лоты и полиэтиленполиамина первичных аминов приводит к увеличению защитных свойств в нейтральных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саакиян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И. А.* Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с.

2. *Мустафин Ф. М., Быков Л. И., Гумеров А. Г. и др.* Защита трубопроводов от коррозии. Т. 2. СПб.: Недра, 2007. 708 с.

3. *Моисеева Л. С., Гуров С. А., Волошин А. И.* Роль лабораторных исследований в выборе ингибиторов коррозии для защиты нефтепромысловых трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 4. С. 35—41.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ

© 2015 Д. С. Шевцов, И. Д. Зарцын, А. А. Истомин

Воронежский государственный университет
e-mail: shevtshik@mail.ru, тел.: 8 (952) 5541431

Одним из достижений науки о коррозии применительно к железобетонным конструкциям является формирование про-активной стратегии их ремонта и содержания. Данная стратегия основана на раннем обнаружении, с помощью электрохимических методов, участков с высоким риском развития коррозионных процессов с последующей обработкой этих участков гидрофобизаторами глубокого проникновения и мигрирующими ингибиторами коррозии. Вышеуказанные вещества отличаются по глубине проникновения, механизму действия и стоимости.

Коррозия железобетона — сложный физико-химический процесс, включающий проникновение влаги и агрессивных ионов в капиллярно-пористое тело бетона, взаимодействие поровой жидкости с цементным камнем и минеральным заполнителем, коррозию стальной арматуры с участием хлорид-ионов, растрескивание и скалывание защитного слоя под влиянием расклинивающего давления, вызванного продуктами коррозии металла. Поэтому методы прогнозирования и управления жизненным циклом железобетонных конструкций должны основываться на единой физико-химической модели взаимодействия железобетона с окружающей средой.

Первый этап создания данной модели — моделирование и экспериментальное изучение процесса активации стальной арматуры под воздействием хлорид-ионов и влияния на этот процесс гидрофобизаторов глубокого проникновения.

Гидрофобизаторы — это жидкие вещества, обладающие низкой вязкостью и высокой проникающей способностью. После пропитки поверхность бетона становится гидрофобной, и резко возрастает его удельное электрическое сопротивление в условиях контакта с атмосферной влагой.

В ходе проведенных исследований были изучено влияние гидрофобизатора-ингибитора коррозии на основе изобутилтриэтоксисилана (ИБТЭС) $C(CH_3)_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ на закономерности коррозионного процесса стали в бетоне с различным содержанием хлорид-ионов.

Моделирование процесса коррозии производили с применением биметаллического пакетного датчика на трех группах образцов, содержащих различное количество хлоридов, отнесенных к массе цемента: $0_{масс}$%, $0{,}1_{масс}$% и $2{,}35_{масс}$%. Критическое содержание хлоридов составляет $0{,}4_{масс}$% [1].

Измерение электродных потенциалов металлов на поверхности бетона производили в соответствии с [2] методом измерения потенциала полуэлементов. Все значения приведены относительно медно-сульфатного электрода

сравнения. Определение удельного электрического сопротивления бетона производилось на поверхности последнего с использованием датчика Веннера при постоянном токе.

Контрольные опыты на необработанных гидрофобизатором образцах показали, что сталь, помещенная в бетон, изготовленный без добавок хлорид-ионов, находится в пассивном состоянии (плотность тока близка к нулю, потенциалы превышают –350 мВ, удельное электрическое сопротивление более 120 Ом·м). При содержании хлоридов $2{,}35_{масс}$% металл подвергается коррозии с высокой скоростью (плотность тока превышает 10 мкА·см$^{-2}$ [3], потенциалы ниже –500 мВ [4], удельное электрическое сопротивление более 120 Ом·м). Образцы с содержанием хлоридов $0{,}1_{масс}$% находятся в промежуточном состоянии (рис. 1).

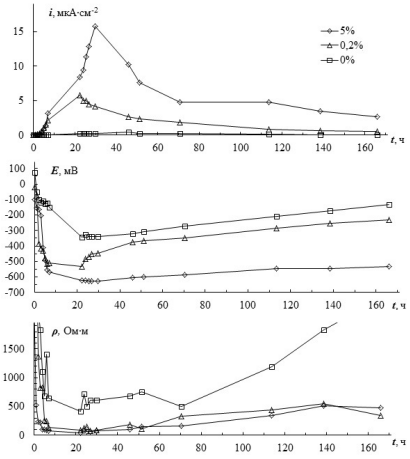


Рис. 1

На начальном этапе после обработки образцов гидрофобизатором (по прошествии 3 суток) наблюдается эффект возрастания тока на всех образцах (рис. 2 (контрольный цикл)). Данный эффект, вероятно, может быть объяснен незавершившимся процессом полимеризации мономеров гидрофобизатора в капиллярно-поровой системе бетона. Далее наблюдается снижение плотности тока (рис. 2 (цикл 1—2)), объясняемый омическим эффектом и снижением количества электролита вблизи рабочей поверхности датчика. Т.о. гидрофобизатор подавляет работу коррозионных микропар, характерных для процесса питтинговой коррозии. Наряду с уменьшением плотности тока наблюдается смещение потенциалов в область более положительных значений и резкое увеличение удельного электрического сопротивления.

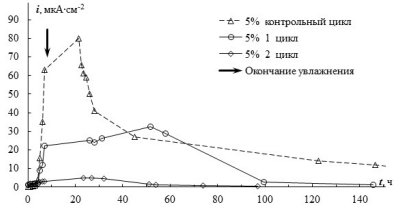


Рис. 2

Это связано с формированием гидрофобной пленки на стенках капилляров бетонной матрицы. При этом происходит изменение параметров смачивания в системе капилляр бетона/вода, изменяется величина угла смачивания Θ с острого, характерного для гидрофильных тел, на тупой, характерного для гидрофобных тел, и, тем самым, изменяется знак капиллярного потенциала $\varphi_к$, пропорционального косинусу угла смачивания [5]. Таким образом, отсутствует возможность проникновения воды в форме жидкости через обработанный гидрофобизатором бетон, однако сохраняется проницаемость для паров воды. Сохранение паропроницаемости — важное свойство для безопасной эксплуатации железобетонных конструкций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования: ГОСТ 31384—2008. М.: Изд-во стандартов, 2009. 65 с.

2. Рекомендации по диагностике активной коррозии арматуры в железобетонных конструкциях мостовых сооружений на автомобильных дорогах методом потенциалов полуэлемента: ОДМ 218.3.001—2010. М., 2010. 20 с.

3. *Alonso C., Andrade C.* Effect of Nitrate as a Corrosion Inhibitor in Contaminated and Chloride-Free Carbonated Mortars // ACI Materials Journal. 1990.V. 87. No. 2. P. 130—137.

4. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM C876—91 (Reapproved 1999), 1999. 6 p.

5. *Лыков А. В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Госиздат Технико-теоретической литературы, 1954. 298 с.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОНА БРОМА НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ КОРРОЗИИ Ni И Al В ПРИСУТСТВИЕ ЗАМЕЩЕННОГО АЗОМЕТИНА

© 2015 С. П. Шпанько, А. С. Бурлов

Южный федеральный университет
e-mail: spsha@mail.ru, тел./факс +7 (863) 2975151

Галоидные ионы оказывают существенное влияние на защитное и остаточное защитное действие органических ингибиторов коррозии металлов. В продолжение ранее проведенных исследований [1, 2], рассмотрено влияние концентрации аниона брома на изменение потенциалов коррозии при адсорбции E и десорбции E_t ингибитора на металлах разного электронного строения — Ni и Al (АД-1).

В качестве ингибитора исследовали производное азометина — 4-метил 2-гидрокси бензилиденанилин, концентрация которого в 1М растворе H_2SO_4 поддерживалась постоянной (0,01 моль/л). Концентрацию KBr варьировали в пределах 0,015 ÷ 0,5 моль/л. Потенциалы коррозии измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения при адсорбции — в ингибированных растворах на чистых электродах, при десорбции — в чистом растворе серной кислоты на ингибированных электродах. Адсорбционную пленку ингибитора на Ni электроды наносили в течение 3 суток, на Al — 24 часа.

Изменение потенциалов десорбции ингибитора с поверхности Ni имеют схожий с Fe вид: в первые минуты опыта потенциалы смещаются в область отрицательных значений, затем в зависимости от C_{KBr} несколько облагораживаются с последующим выходом на постоянные значения, которые на Ni с ростом C_{KBr} увеличиваются (рис. 1). Аналогичные результаты получены на Fe [2]. Потенциалы адсорбции ингибитора на Fe с концентрацией бромида калия закономерно растут [2], на Ni — меняются не монотонно, имея тенденцию к уменьшению.

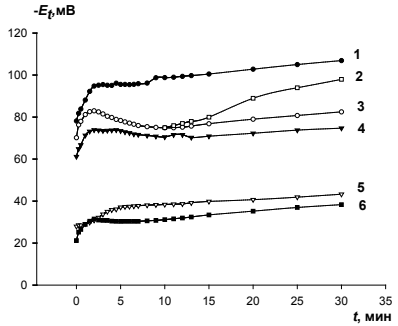


Рис. 1. Зависимости E_t — t при десорбции молекул азометина с поверхности ингибированных Ni электродов, адсорбционные пленки на которых получали из раствора ПАВ+Br^- при $C_{KBr,}$ моль/л: 1—0,015; 2—0,03; 3—0,06; 4—0,125; 5—0,25; 6—0,5.

Зависимость потенциала десорбции ингибитора с поверхности Al от C_{KBr} экстремальная с минимумом при C_{KBr} = 0,125 моль/л. Аналогичная с Zn зависимость наблюдается в пределе C_{KBr} = 0,125÷0,5 моль/л: с ростом C_{KBr} E_t уменьшаются (рис. 2). Зависимость потенциалов адсорбции ингибитора на Al и Zn идентичная: увеличение C_{KBr} приводит к монотонному смещению E в область более отрицательных значений.

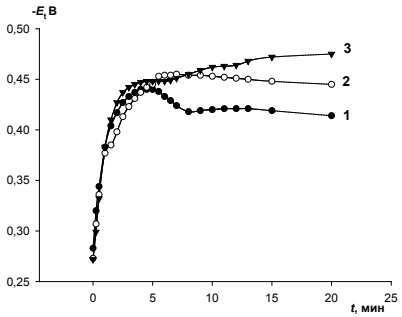


Рис. 2. Зависимости E_t — t при десорбции молекул азометина с поверхности ингибированных Al электродов, адсорбционные пленки на которых получали из раствора ПАВ+Br^- при $C_{KBr,}$ моль/л: 1—0,125; 2—0,25; 3—0,5.

Таким образом, установленные ранее закономерности влияния концентрации галоидного иона на потенциалы адсорбции и десорбции органического ингибитора коррозии металлов разного электронного строения на примере Fe и Zn практически полностью воспроизведены на Ni и Al. Некоторые отличия в электрохимическом поведении, вероятно, связаны с индивидуальными особенностями исследуемых металлов: термодинамической устойчивостью Ni, наличием на поверхности Al плотной, малопористой пленки оксида, а так же склонностью обоих металлов к пассивации в растворе серной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорьев В. П., Шпанько С. П., Плеханова Е. В., Липей В. В., Бурлов А. С.* Изменение бестоковых потенциалов коррозии Fe и Zn при десорбции с их поверхности предварительно адсорбированных ПАВ реакционной серии // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 10. С. 25—29.

2. *Шпанько С. П., Григорьев В. П., Плеханова Е. В., Неретин П. И., Бурлов А. С.* Влияние концентрации галоидных ионов на изменение бестоковых потенциалов коррозии Fe и Zn при десорбции с их поверхности предварительно адсорбированных молекул азометина // Сб. статей молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов». Саратов. 2014. Т. 1. С. 346—350.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОКАТНОГО ЖЕЛЕЗА

© 2015 С. П. Шпанько, Е. Н. Сидоренко, Н. В. Лянгузов, А. Ф. Семенчев, В. А. Анисимова

Южный федеральный университет
e-mail: spsha@mail.ru, тел./факс +7 (863) 2975151

Адсорбционные пленки на поверхности железных образцов получали из раствора серной кислоты, ингибированного гидробромидом гидроксикарбонилфенацил имидазобензимидазолом (ПАВ) и его смесями с хлорид (ПАВ+Cl^-) и бромид (ПАВ+Br^-) анионами, которые вводили в виде калиевых солей. Спустя 24 часа образцы извлекали из ингибированных растворов, промывали в воде и использовали для дальнейшего исследования [1].

О защитных свойствах пленок судили по данным импедансометрии, вольтамперометрии, металлографического и растрового электронного микроскопа.

Чем меньше емкость двойного электрического слоя и зависимость ее от частоты переменного тока, тем менее проницаемые для агрессивной среды, исследуемые защитные пленки [2]. В ходе эксперимента установлено, что ни одна из полученных адсорбционных пленок полностью не изолирует металл от коррозионной среды. Из трех типов пленок наибольшей сплошностью характеризуются пленки, полученные из раствора ПАВ+Br^-, наименьшей —

из раствора, ингибированного только ПАВ. Сплошность пленок, полученных в электролите ПАВ+Cl^-, занимает промежуточное положение.

Наряду с электролитной устойчивостью определяли физические характеристики исследуемых пленок: сопротивление, толщину, структуру.

Для определения статических сопротивлений полученных образцов были сняты их вольтамперные характеристики. От источника питания на схему подавали стабилизированное напряжение и фиксировали ток и напряжение на сопротивлении, последовательно включенном с образцом. Затем рассчитывали сопротивление образца и пленки.

При малых значениях тока (1—2 мА) сопротивления пленок $R_П$ велики и составляют десятки Ом. При увеличении тока $R_П$ резко падают до нескольких Ом и в области токов 100—150 мА остаются практически постоянными. Их значения равны 4.4, 3.4 и 2.7 Ом для пленок, полученных в присутствие бромида, хлорида калия и в модифицированном только органикой электролите, соответственно.

Микрорельеф поверхности ингибированных образцов изучали с помощью металлографического микроскопа отражающего света фирмы Carl Zeiss jena. Пленки представляют локальные объемные наслоения молекул органического соединения кристаллообразной формы, в промежутках между которыми видны небольшие области подложки свободные от пленки или области с пленкой очень малой толщины.

Пленки, полученные в ингибированном электролите, модифицированном бромидом калия, имеют специфический микрорельеф поверхности, состоящий из выпуклостей различной формы, предполагающий образование более сложных полимолекулярных агрегатов.

Определение толщины пленок в разных точках поверхности железа при помощи прибора Микрон 02 подтверждает вывод о получении неравномерных покрытий, средняя и минимальная толщина которых увеличивается в ряду: ПАВ →ПАВ+Cl^- →ПАВ+Br^-.

При более подробном рассмотрении поверхности образцов в растровый электронный микроскоп Zeiss SUPRA 25 при увеличении 1:42000 (рис. 1) видно, что пленка на основе молекул органического соединения неоднородна, она состоит из большого количества каналов диаметром 0,5 ÷1 μк, внутри которых расположены каналы меньших размеров — 0,1÷0,3 μк. Пленки, полученные в присутствие галоидных ионов, более однородны, а концентрация каналов больших диаметров на поверхности железа не велика. По всей поверхности образцов наблюдается структурное упорядочение конгломератов молекул в виде фрагментов, разделенных светлыми прерывистыми линиями. Можно предположить, что, это — границы сложных полимолекулярных образований органической добавки, формирование которых в присутствие аниона брома идет по пути образования кристаллов наименьших размеров с максимально упорядоченной структурой.

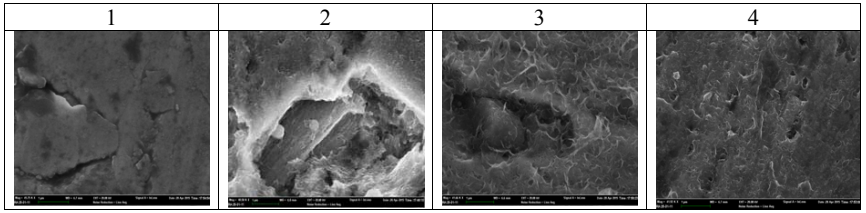


Рис. 1. Адсорбционные пленки, полученные на прокатном железе (1) из ингибированных электролитов: ПАВ (2), ПАВ+Cl^- (3), ПАВ+Br^- (4).

Растровый электронный микроскоп Zeiss SUPRA 25, увеличение 1:42000

Таким образом, адсорбционные пленки представляют неравномерные, полимолекулярные, кристаллообразные наслоения, разной толщины и пористости. Микрорельеф поверхности напрямую связан с составом среды, в которой они получены.

Чем более упорядоченная структура адсорбционного слоя, больше сопротивление и сплошность образовавшихся пленок, меньше концентрация каналов больших диаметров, тем большими защитными свойствами они обладают. Именно такие пленки формируются в ингибированных органическими добавками средах, модифицированных галоидными анионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпанько С. П., Григорьев В. П., Плеханова Е. В., Анисимова В. А.* Ингибирующее и остаточное защитное действие производного бензимидазола при кислотной коррозии железа // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 208—213.

2. *Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ТОКОВЕДУЩЕЙ ОСНОВЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА

© 2015 В. И. Шпекина, Е. А. Савельева, В. А. Коротков, Н. В. Кудряшова

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
e–mail: tep@techn.sstu.ru, тел.: 8 (8453) 953553

Потребность в малоизнашиваемых электродах для электрохимических производств привела к расширению исследований по технологии электрохимического получения диоксида свинца, который привлекает значительное внимание в качестве активного материала в положительной пластине резервного источника тока (РИТ), активируемого хлорной кислотой. Биполярные электроды для такого РИТ получают электроосаждением активных материалов на стальную основу. Наибольшую сложность представляет получение диоксидносвинцового слоя: при электроосаждении диоксида свинца может наблюдаться растворение металлической основы, возникновение напряжений в осадках, все это негативно влияет на адгезию диоксида свинца с основой. Огромное значение имеет выбор материала подложки, особенно для диоксидносвинцового электрода, обладающего высокой пористостью.

В качестве подложки широко используется сталь, которая требует создания на своей поверхности защитного слоя. Можно применять никель, титан. Наибольший интерес представляет титан. Титан при контакте с электроположительным диоксидом свинца покрывается прочной оксидной пленкой, защищающей от действия хлорной кислоты. На титане необходимо создание электропроводного слоя для того, чтобы подавить дальнейшее оксидирование титана и сделать подавляющим процесс образования диоксида свинца при анодном его осаждении. В качестве такого слоя в литературе известны — драгоценные палладий [1], платина [2], а также более дешевая смесь оксидов SnO_2-Sb_2O_3 [3].

Цель работы состоит в том, чтобы получить диоксидносвинцовые электроды с улучшенной стабильностью для биполярных свинцово-кислотных элементов, путем выбора материала токоведущей основы, обеспечивающей наименьшую эффективность коррозионных пар в процессе разряда источника тока.

В качестве материала подложки исследовались сталь 08 КП (Т), никель, обработанный различными способами, титан марки ВТ-1. Вначале на всех материалах сни-

мались потенциостатические кривые (ПДК) в 40 % хлорной кислоте от стационарного потенциала до +2 В (нас. х. с.э.). Коррозионная стойкость подложек оценивалась по ширине пассивационной области от стационарных значений до момента подъема плотности тока на ПДК. Для сравнения ПДК снимались также на платиновом электроде. На стали, независимо от ее предварительной обработки (химическое или электрохимическое оксидирования в различных растворах) ход ПДК одинаков: от стационарного потенциала — 0,25… —0,15 В до –0,1 В наблюдается сначала плавный, а затем более резкий подъем плотности тока, связанный с активным растворением железа. На никелевых электродах токи в активной области ниже, а на титане вплоть до +2 В токи очень низкие, даже ниже, чем на платиновом электроде, что свидетельствует об устойчивости титана в исследуемом растворе.

Далее на всех материалах снимались циклические ПДК в растворе электроосаждения диоксида свинца $Pb(NO_3)_2$—350 г/л. С целью оценки влияния материала подложки на кинетику образования диоксида свинца для активной области на ЦПДК строились кривые в координатах η — lg i. Рассматривалась зависимость величины коэффициента наклона от материала подложки. Полученные кривые показали, что с наибольшими затруднениями процесс идет на электрохимически оксидированной стали и значительно менее затруднен на титане, покрытом коллоидным графитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агуф И. А., Дасоян М. А., Михайлова Н. К.* Токоведущие основы для резервных свинцово-кислотных батарей // Электротехническая промышленность. Сер. «Химические и физические источники тока», 1973. Вып. 7. С. 4—6.

2. *Малевич Д. В., Мазец А. Ф., Дроздович В. Б.* Изучение процессов формирования платино-оксиднотитановых электродов и их электрохимическую стабильность // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 4. С. 583—586.

3. *Didier Devilliers, Barbara Devos, Henri Groult.* Dimensionally Stable PbO_2 Electrodes for Lead Acid Batteries // J. of New Materials for Electrochemical Systems. 2007. No. 10. P. 187—193.

СЕКЦИЯ 2 СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРОВ ПОР И ИХ РАЗМЕРОВ В КРЕМНИИ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2015 Е. Н. Абрамова, А. М. Хорт, А. Г. Яковенко

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
e-mail: overmind11@rambler.ru, тел.: 8 (916) 0437191

В настоящее время пористый кремний нашел широкое применение в различных областях науки и техники. Это обуславливает интерес к выявлению особенностей его формирования. Существует несколько теорий, объясняющих процесс порообразования. Однако при их детальном анализе и сопоставлении возникает целый ряд принципиальных вопросов образования слоев пористого кремния. В том числе требует объяснения тот факт, что контуры пор могут быть различными. Преимущественно они являются квадратоподобными и, в значительно меньшей степени, крестообразными. Наблюдаются также отдельные поры произвольных форм, в том числе и округлых [1—5].

При этом причины, обуславливающие ту или иную форму контура пор, и закономерности формирования их размеров не являлись предметом детальных исследований.

Поэтому целью данной работы являлось выявление факторов, влияющих на образование пор различных конфигураций и обуславливающих их ограниченные радиальные размеры.

Были проведены исследования формы пор, полученных при анодировании монокристаллических пластин кремния *n*-типа с кристаллографической ориентацией {001} в травителе $HF \div H_2O = 15 \div 7$ в гальваностатическом режиме. В результате было установлено, что большое количество пор имеет квадратоподобные контуры. Наблюдалось сравнительно небольшое количество крестообразных пор и отдельные поры, имеющие округлый контур. Ранее нами было доказано, что пористое травление обусловлено действием линейного (анизотропного) иона $(HF_2)^-$. Строение кристаллической решетки кремния также является причиной анизотропии параметров травления. Следовательно, анизотропия системы «травящий ион — кремний» прямым образом влияет на форму внешних контуров пор. Для описания этого влияния было выведено математическое выражение с учетом симметрии поверхности травления:

$$f(\varphi) = R_0 \times (1 - a \times |\mathrm{Sin}(2\varphi)|) \qquad (1)$$

где R_0 отражает линейный размер поры, a — постоянное положительное число, условно характеризующее анизотропию системы «травящий ион-кремний».

Полученные расчетные данные хорошо согласуются с реальными контурами пор, образующихся при травлении кремния.

Другим важным вопросом, не получившим на сегодняшний день объяснения, является ограничение радиальных размеров пор, что обуславливает именно пористое травление. С учетом анизотропии системы «травящий ион — кремний» было установлено, что при одном акте подвода ионов $(HF_2)^-$ только 6,25 % из них могут сразу прореагировать двумя атомами фтора с двумя атомами кремния. На основании данного факта было выведено выражение для площади поперечного сечения поры после n актов травления:

$$S_n = N \times s \times [(1 - A)/A] \qquad (2)$$

где s — площадь, занимаемая одним ионом $(HF_2)^-$ на поверхности пластины, A — вероятность присоединения двух атомов F иона $(HF_2)^-$ к атомам кремния в долях единицы. Она определяется вероятностью перехода ненасыщенной связи. Параметр N с одной стороны зависит от количества ионов $(HF_2)^-$, то есть от плотности тока, с другой — от количества ненасыщенных связей Si-Si на поверхности кремниевой пластины.

Таким образом, представленные выражения описывают закономерности формирования пор на основании рассмотрения анизотропии системы «травящий ион $(HF_2)^-$ — кремний».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G.* Formation and application of porous silicon // Materials Science and Engineering. 2002. R280. P. 1—49

2. *Степанов А. Л., Трифонов А. А., Осин Ю. Н., Валеев В. Ф., Нуждин В. И.* Новая технология формирования пористого кремния имплантацией ионами металла // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 11. С. 119—123.

3. *Surifni Yaakob, Mohamad Abu Bakar, Jamil Ismail, Noor Hana Hanif Abu Bakar, Kamarulazizi Ibrahim.* The formation and morphology of highly doped N-type porous silicon: effect of short etching time at high current density and evidence of simultaneous chemical and electrochemical dissolutions // J. of Physical Science. 2012. V. 22 (2). P. 17—31

4. *Вяткин А. Ф., Гаврилин Е. Ю., Горбатов Ю. Б., Старков В. В., Сироткин В. В.* Формирование двумерных структур фотонных кристаллов в кремнии для ближнего ИК диапазона с использованием остросфокусированных ионных пучков // ФТП. 2004. Т. 46. Вып. 1. С. 35—38.

5. *Абрамова Е. Н., Хорт А. М., Яковенко А. Г., Щвец В. И.* Управление размерностью нанопор и структурой слоев нанопористого кремния в процессе его электролитического травления в растворах фтористоводородной кислоты // Доклады академии наук. 2015. Т. 462. № 1. С. 48—51.

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭО-СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

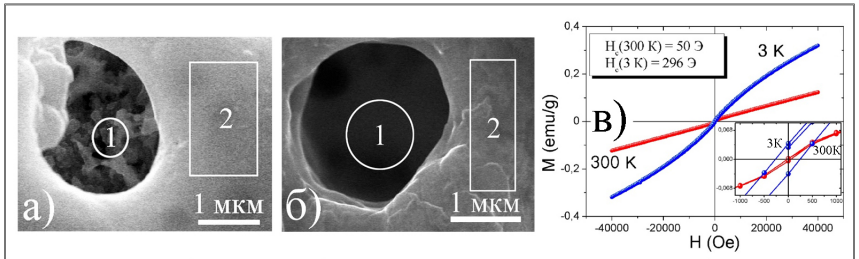
© 2015 **М. В. Адигамова[1], В. С. Руднев[1, 2], И. В. Лукиянчук[1], В. П. Морозова[1]**

[1]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
[2]Дальневосточный федеральный университет
e-mail: adigamova@ich.dvo.ru, тел.: 8 (4232) 759177

Композиции «оксидный слой с ферромагнитными характеристиками/металл», формируемые методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО, образование оксидных слоев в электролитах действием электрических искровых и микродуговых разрядов), перспективны как материалы, защищающие от электромагнитного излучения. В электролит в качестве магнитоактивных прекурсоров вводят либо твердые микро- и наноразмерные частицы Fe°, Co°, Fe_2O_3, либо комплексные соединения Fe(III). В результате действия в прианодной области искровых или микродуговых электрических разрядов при ПЭО частицы из электролита встраиваются в покрытие.

Для формирования ПЭО-покрытий с ферромагнитными характеристиками нами предложено применять подход, связанный с самопроизвольным образованием отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов переходных металлов непосредственно в электролите [1]. Для этого в щелочной электролит состава (моль/л): 0.066M Na_3PO_4 + 0.034M $Na_2B_4O_7$ + 0.006M Na_2WO_4 дополнительно вводили оксалат Fe(III) (электролит PBWFe). В результате гидролиза соли Fe(III) образовывались коллоидные частицы гидроксида железа. Было показано [2, 3], что в этом случае металлы электролита и подложки концентрируется в порах покрытий в составе нано- или микроразмерных кристаллитов, при этом кристаллиты содержат преимущественно восстановленные металлы. Совокупность экспериментальных данных позволяет считать, что магнитные характеристики покрытий определяются наличием в порах покрытий металлооксидных кристаллитов, их размерами и составом. Образование кристаллитов связано с попаданием и преобразованием коллоидных частиц в каналах электрических разрядов. Однако исследований взаимосвязей между наличием в электролите коллоидных частиц гидроксидов железа, образованием в порах ПЭО-покрытий металлооксидных кристаллитов и магнитными характеристиками формируемых покрытий до настоящего времени проведено не было.

Для формирования железосодержащих ПЭО-покрытий был приготовлен PBWFe-электролит. Для установления влияния коллоидных частиц электролита на строение, состав и магнитные свойства покрытия формировали как в PBWFe-электролите, так и в его фильтрате. В обоих случаях покрытия получали на титановых образцах ВТ 1—0 в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм^2 в течение 10 мин.



Электролит	Объект	Усредненный элементный состав, ат.%							H_c, Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	W	300K	3-3.8K
PBWFe (покрытие №1)	поверхность	23.5	48.1	1.6	4.8	5.1	16.3	0.3	50	296
	пора	-	14.0	-	1.4	23.3	61.3	-		
Фильтрат (покрытие №2)	поверхность	33.3	38.9	0.9	1.4	21.8	1.3	2.4	6	12
	пора	5.0	10.0	0.2	0.6	76.0	1.9	6.3		

Рис. 1. ЭСМ-снимки пор в покрытиях, сформированных в исходном PBWFe-электролите (*а*) и его фильтрате (*б*). Кривые намагничивания образца с покрытием № 1 (*в*). Во вставке к рисунку приведены данные по составу кристаллитов в порах (покрытие № 1), дна пор (покрытие № 2), поверхности покрытий и коэрцитивной силе

В порах покрытий, сформированных в электролите PBWFe, видны кристаллиты (покрытие № 1, рис. 1а). В порах покрытия, полученных в фильтрате, кристаллиты не обнаружены (покрытие № 2, рис. 1б). Составы кристаллитов в порах и дна пор резко отличаются от состава поверхности покрытий. В обоих случаях повышено содержание переходных металлов электролита (Fe, W) и основы (Ti). Для покрытия № 1 преобладает железо (61 ат. %), для покрытия № 2 — титан (76 ат. %). Недостаток кислорода указывает на то, что в порах покрытий металлы находятся преимущественно в восстановленном состоянии.

Все изученные образцы с ПЭО-покрытиями проявляют ферромагнитные свойства. Для покрытия № 1 коэрцитивная сила H_c при 3К составляет 296 Э, для покрытия № 2 существенно ниже ~ 12 Э, то есть почти в 25 раз меньше. Похожие факты имеют место и при 300К. В этом случае, для покрытия № 1 величина H_c составляет 50 Э, для покрытия № 2 ~ 5 Э.

Полученные результаты подтверждают, что образование Fe-содержащих кри-

сталлитов в порах покрытий происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов железа из электролита и их превращениями в локальных объемах электрических пробоев. При этом покрытия проявляют выраженные ферромагнитные свойства. При изъятии коллоидных частиц гидроксидов железа из электролита, кристаллиты в порах не образуются, покрытия содержат невысокие концентрации железа и проявляют слабые ферромагнитные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Руднев В. С., Устинов А. Ю., Лукиянчук И. В. и др.* Магнитные свойства плазменно-электролитических железосодержащих оксидных покрытий на алюминии // Доклады Академии Наук. 2009. Т. 428. № 3. С. 349—352.

2. *Руднев В. С., Адигамова М. В., Лукиянчук И. В. и др.* Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459—469.

3. *Руднев В. С., Морозова В. П., Лукиянчук И. В. и др.* Магнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на сплаве алюминия, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294—304.

КИНЕТИКА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР MnO_2/InP, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2015 Н. Н. Третьяков, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопевцев, А. А. Самсонов, С. Ю. Андреенко, О. С. Тарасова

Воронежский государственный университет
e-mail: stella.andreenko@yandex.ru, тел.: 8 (473) 2208356

Целью данной работы явилось исследование кинетики термооксидирования гетероструктур MnO_2/InP при различных температурах.

В эксперименте использованы полированные пластины фосфида индия марки ФИЭ-2А ориентации (100) с поверхностью, обработанной полирующим травителем состава: H_2SO_4: H_2O_2: H_2O = 2:1:1. Слои MnO_2 наносили на пластины InP магнетронным распылением мишени оксида марганца (чистота 99,8 %) (Covap II, атмосфера аргона). Толщину напыленных слоев (она составляла 24 ± 1 нм) и пленок, выращенных термооксидированием этих гетероструктур, контролировали на спектральном эллипсометре (СЭ) «Эллипс-1891». Оксидирование гетероструктур, сформированных методом магнетронного распыления, проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ±1 °С (ОВЕН ТРМ-10) при 450, 475, 500, 530 и 550 °С в течение 60 минут.

Из рис. 1 следует, что при 450 °С имеет место значительное увеличение толщины оксидной пленки в первые минуты термооксидирования, а затем значения толщины пленки практически выходят на плато. Далее уже при 475 °С наблюдается иная картина: толщина оксидной пленки растет практически равномерно в течение всего времени, за исключением первой минуты термооксидирования. Анализируя графики зависимости толщины от времени термооксидирования при температурах 500 °С, 530 °С и 550 °С, можно констатировать, что после периода довольно быстрого роста, происходящего в первые 20 минут термооксидирования, кривые практически выходили на «плато».

Для обработки кинетических данных использовалось степенное уравнение:

$$d = (k \bullet t)^n, \qquad (1)$$

где d — толщина пленки, нм; t — время оксидирования, мин.; n — формально-кинетический параметр; k — константа скорости процесса, нм$^{1/n}$•мин$^{-1}$. Логарифмируя выражение (1), получаем уравнение:

$$\ln d = n\ln k + n\ln t. \qquad (2)$$

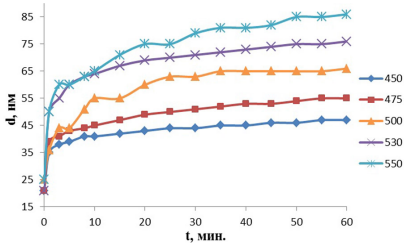


Рис. 1. Кинетические кривые термооксидирования гетероструктур MnO_2/InP при 450 °С, 475 °С, 500 °С, 530 °С и 550 °С

В координатах ln$d$ — ln$t$ это уравнение описывается прямой, наклон которой и есть величина n, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, — величина n•ln$k$. Усреднение по n, с целью приведения к одной размерности, проводили в пределах одного механизма процесса: $n_{ср.}$=$(n_1+n_2+\ldots+n_i)/i$, где i = 1,2,3…. После этого по известным значениям ln$d$, ln$t$ и найденным из расчетов $n_{ср}$ по формуле ln$k_{ср}$ = (ln$d$)/$n_{ср}$ — ln$t$ находили ln$k_{ср}$.

Величину ЭЭА определяли из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса ln$k_{ср}$ = $f(10^3/RT)$, приведенной на рис. 2. Рассчитанное значение $n_{ср}$ = 0,11 (табл. 1) значительно меньше 0,5, что свидетельствует о том, что в интервале температур 450—550 °С определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА, равное 180 кДж/моль, также типично для реакции твердое-твердое, без каталитического эффекта.

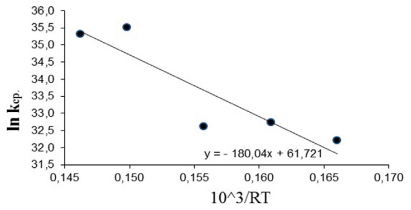


Рис. 2. Аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса ln$k_{ср}$ = $f(10^3/RT)$

Таблица 1. Кинетические параметры процессов термооксидирования гетероструктур MnO_2/InP, рассчитанные по степенному уравнению $d = (k \bullet t)^n$

Образец	Параметры оксидирования		$n \pm \Delta n$, нм$^{1/n}$ мин$^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль
	T,°С	ln $k_{ср.}$		
MnO_2/InP	450	32,2184	0,07±0,005	180
	475	32,7336	0,09±0,031	
	500	32,6231	0,15±0,034	
	530	35,5225	0,1±0,003	
	550	35,3261	0,13±0,018	
	$n_{ср.}$		0,11±0,018	

Следовательно, MnO_2 является транзитором кислорода в процессе термооксидирования InP. Динамика роста пленки свидетельствует о том, что лишь на начальном этапе идет активная передача кислорода от MnO_2 к индию и фосфору, т. е. в начале процесса оксидирования происходит значительный расход хемостимулятора без его заметной регенерации.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

ИССЛЕДОВАЛИ ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ SiO_2—H_2O

© 2015 О. В. Артамонова, М. А. Шведова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: ol_artam@rambler.ru, тел.: 8 (473) 2717617

Одним из современных направлений получения высокопрочных бетонов является модифицирование их структуры наночастицами (НЧ) различного состава и морфологии [1], и в частности, на основе SiO_2. Однако, применение НЧ на основе SiO_2 может быть технологически затруднено: с одной стороны при синтезе система $SiO_2 \cdot nH_2O$ склонна к агломерации [2], при этом размер частиц быстро увеличивается; с другой стороны очень сложно распределить НМ по всему объему материала, т. к. он вводится в количестве десятых и сотых долей процента по отношению к массе цемента.

Данные проблемы можно решить в том случае, если НЧ SiO_2 получать в водной среде, которая является водой затворения. При этом использовать суперпластификатор (СП), который при вводе в комплексную добавку, будет выполнять двойную функцию: во-первых, стабилизирует рост коллоидных агрегатов кремнезема, а во-вторых, в дальнейшем решает технологическую проблему равномерного распределения комплексной добавки в цементной системе при модифицировании.

В данной работе исследовали влияние различных СП на процесс синтеза наноразмерных частиц в системе SiO_2–H_2O.

Исходными компонентами для получения НМ на основе SiO_2 являлись кристаллогидрат силиката натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) ХЧ, ГОСТ 50418—992; соляная кислота (HCl) ХЧ, ГОСТ 3118; уксусная кислота (CH_3COOH) ХЧ, ТУ 6-09-2540-72; дистиллированная вода, ГОСТ 6709; суперпластификаторы (СП): GLENIUM® ACE30 (система 1), Sika® ViscoCrete® 20HE (система 3, 4) на основе поликарбоксилатных эфиров и Sikament — FF (система 2) на основе меламин сульфаната. Выбранные СП используются для модифицирования цементных систем в качестве самостоятельной добавки, или в качестве компонента комплексной добавки совместно с микрокремнеземом.

НМ получали методом обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной или уксусной кислотой. Концентрация SiO_2 во всех синтезированных системах составляла 0,01 моль/л. При постоянном перемешивании коллоидные агрегаты SiO_2 стабилизировали раствором суперпластификатора (система 1 — Glenium® ACE30 (FM); система 2 — Sikament — FF; системы 3 и 4 — Sika® ViscoCrete® 20 HE). Содержание пластификатора составляло 0,2; 0,4; 0,8 % от объема раствора. Золь синтезировали при постоянной температуре 25 °С, время синтеза варьировалось от 25 до 40 минут (более подробно методика изложена в работе [3]). Скорость роста коллоидных агрегатов и морфологию НМ, исследовали методами лазерной дифракции (анализатор размера частиц «Анализетте 22»), динамического светорассеяния (спектрометр Photocor Complex) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Transmission Electron Microscope H — 9500 с 75 кВ), при постоянном термостатировании в течение 7 суток; идентификацию полученных систем проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ARL X'TRA) и ИК-спектроскопии (ИКС) (ИК-спектрометр VERTEX 70).

Исследования показали, что растворы комплексных добавок всех составов устойчивы в течение 7 сут. Все добавки являются рентгеноаморфными (по данным РФА), при этом на рентгенограммах фиксируются области ближнего порядка размером ~1 нм, которые в дальнейшем могут играть роль зародышей в ходе последующей кристаллизации. Методом лазерной дифракции определена сферическая форма частиц во всех исследуемых системах (рис. 1), что явилось

подтверждением более ранних указаний [4] о наличии в кремниевой кислоте четырёх равноправных функциональных силанольных групп.

Размер и содержание в растворе коллоидных агрегатов зависят от вида СП, вводимого для стабилизации системы. Установлено, что оптимальная концентрация суперпластификатора, стабилизирующая рост частиц SiO_2 составляет 0,2 %. При этом размер частиц растет незначительно ~ 8 нм, что подтверждается данными ПЭМ. Через 30 суток системы переходят в гелеобразное состояние, размер частиц составляет более 50 нм. Стоит отметить, что различные исходные прекурсоры для системы (кислоты HCl и CH_3COOH) существенным образом не влияют на размер коллоидных агрегатов.

По данным ИКС идентифицируется наличие SiO_2 во всех исследованных системах, при этом можно выделить для связи Si–O–Si полосы поглощения 1060, 810, 460 $см^{-1}$ (сильные) и 560 $см^{-1}$ (слабая), которые характеризуют валентные колебания, что согласуется с данными в работе [4]. Сферическая форма полученных нами наночастиц позволяет отнести синтезированные системы к островным силикатам, для водородных форм которых характерно наличие катионной ОН-группы (полоса 3640 $см^{-1}$). Во всех ИК-спектрах присутствует также широкая полоса поглощения в области 3450—3350 $см^{-1}$ и полоса поглощения 1630—1640 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным υ- и деформационным δ-колебаниям адсорбированных молекул воды.

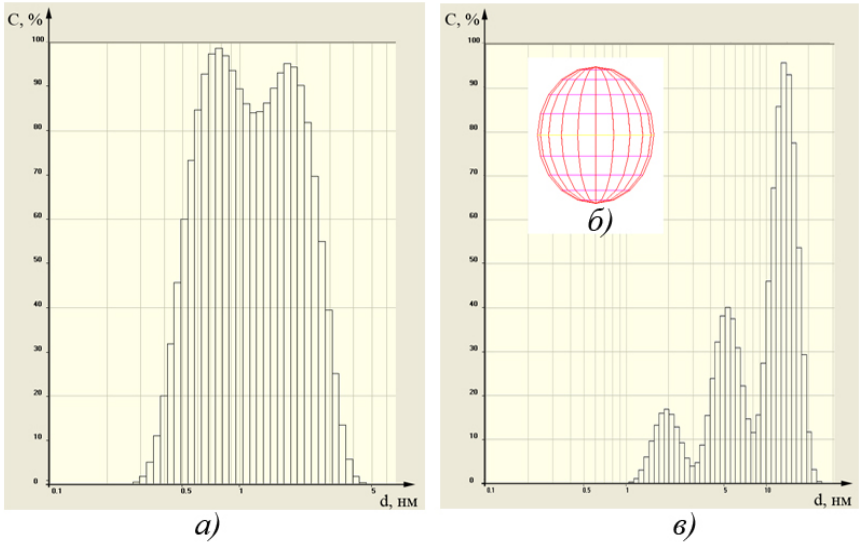


Рис. 1. Данные исследования системы 3 методом лазерной дифракции. Модель формы частиц гидрозоля кремния (*а*); график распределения размера частиц гидрозоля кремния в объеме системы через 12 часов (*б*) и через 7 суток (*в*)

Таким образом, предлагаемая методика синтеза позволяет получать оптимальный размер частиц SiO_2 (7—10 нм) в системах, синтезированных с добавлением СП Sika®ViscoCrete®20 HE, которые являются устойчивыми в течение 7 суток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тейлор Х.* Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 500 с.

2. *Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д.* Химия и технология нанодисперс-

ных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.

3. *Артамонова О. В., Сергуткина О. Р., Останкова И. В., Шведова М. А.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 152.

4. *Чукин Г. Д.* Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.

ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОПЛЁНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Co—TiO_2

© 2015 **Н. Н. Афонин, В. А. Логачева**

Воронежский государственный университет
e-mail: kcmf@vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208445

Полупроводниковые оксиды титана с примесями переходных металлов привлекают внимание как перспективный материал для использования в спиновой электронике. Они демонстрируют чрезвычайное многообразие магнитных характеристик в зависимости от условий синтеза и термической обработки. Для обеспечения высокой степени поляризации носителей заряда в таких материалах важную роль призвана сыграть оптимизация их структурных характеристик. В процессе их синтеза и термического отжига происходят диффузия и фазовые превращения, закономерности которых в тонкопленочных наноразмерных материалах отличаются от таковых в объёмных образцах.

В литературе остается открытым вопрос о природе ферромагнетизма пленок Co:TiO_2 — определяется ли он кластеризацией кобальта, или дефектами нестехиометрии оксидных пленок. Методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) исследовалось распределение кобальта по толщине пленки оксида титана, и показано, что атомы кобальта локализуются в основном вблизи поверхности пленок. Методом магнитно-силовой микроскопии установлено, что кобальт при этом не вносит вклад в ферромагнетизм пленок. Очевидно, что локальное скопление магнитной примеси в кластерах и на поверхности не может обеспечить эффективную поляризацию носителей заряда в полупроводнике.

Цель настоящей работы заключается в разработке качественной модели взаимодействия Co с плёнкой поликристаллического TiO_2 на основе взаимной диффузии компонентов и объемных реакций образования оксидов.

Исследования по взаимодействию металлического Co (толщиной 100 нм) с плёнкой оксида титана (толщиной 200 нм) в процессе вакуумного отжига проводились методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Экспериментальные данные показывают, что уже при температуре выше 800 °C наблюдается однородное распределение Co в TiO_2, рис. 1, наличие металлического титана в плёнке кобальта и образование оксида кобальта в объеме TiO_2, рис. 2.

В объемных образцах TiO_2 в структуре рутила Co имеет малую растворимость — около 2 ат. %. В плёнке TiO_2, имеющей поликристаллическую структуру, Co диффундирует по границам зёрен, испытывая сегрегационный захват на них. При этом атомы Co, мигрирующие в плёнке TiO_2, иммобилизуются на границах зёрен TiO_2 как на ловушках, теряя свою подвижность. Эта стадия процесса, вероятно, носит характер физической сорбции, без химического взаимодействия.

Известно, что топохимические реакции начинаются в области протяженных дефектов кристаллической решетки (дислокаций,

границ зерен и т. п.), где потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц. Поэтому такие реакции весьма чувствительны ко всем нарушениям структуры, облегчающим образование зародышей новой фазы.

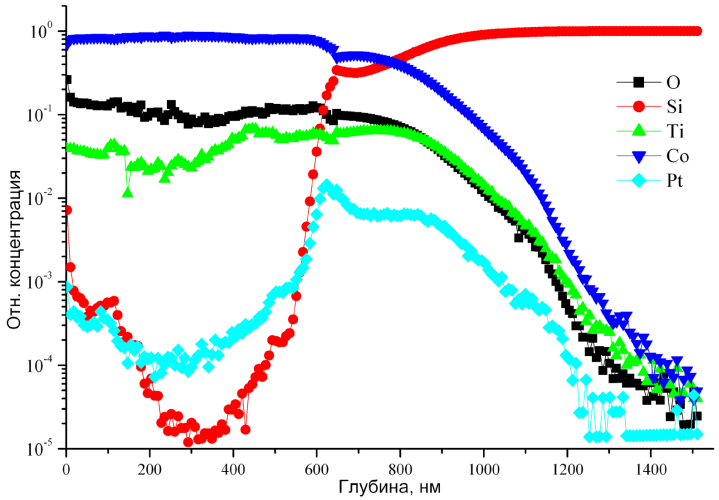


Рис. 1. Распределения компонентов по глубине системы Co-TiO_2/Pt/Si после вакуумного отжига при температуре 850 °C (метод ВИМС)

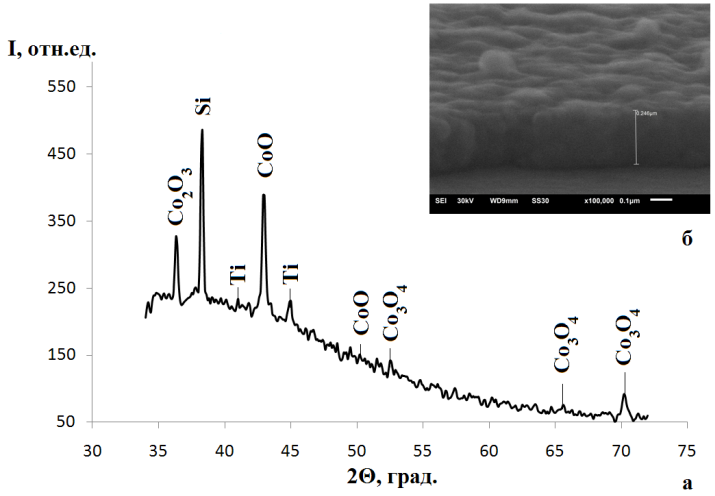


Рис. 2. Дифрактограмма (*а*) и микрофотография (*б*) скола пленки после вакуумного отжига при *T*= 850 °C системы Co—TiO_2

На второй стадии процесса происходит восстановление кобальтом титана из его оксида. Молярный объём оксида Co превосходит молярный объём TiO_2, поэтому необходимым условием протекания реакции восстановления титана из его оксида является наличие свободного объёма, поставщиком которого могут быть дефекты на межзёренных границах. Проникновение Co вглубь зёрен TiO_2 ограничено его низкой растворимостью в оксиде титана. При этом Co замещает только те атомы Ti, что выходят на поверхность зёрен оксида титана и входят в состав ловушечных центров. Поэтому на развитой стадии процесса Co не может восстановить весь связанный с кислородом Ti. В результате на месте плёнки TiO_2 появляется смесь оксидов кобальта и титана.

Компоненты взаимодействия Co с TiO_2 (смесь сложных оксидов кобальта и титана) распределены внутри довольно протяженной зоны, толщиной порядка начальной толщины плёнки TiO_2. Большая протяженность этой реакционной зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со скоростью диффузии подвижных компонентов — свободных атомов титана и кобальта, что обусловлено, по-видимому, весьма прочными химическими связями в TiO_2. Образование оксидов происходит в этом случае не путем эпитаксиального роста на границе раздела фаз, а во всей толщине плёнки TiO_2, когда быстро диффундирующие по межзёренным границам атомы кобальта захватываются на ловушки, способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей полупроводника, в нашем случае TiO_2, и замене их на связи Co–O. При этом происходит восстановление титана в элементарной форме. Освобождённый из собственного оксида Ti мигрирует в слой Co. Плёнка кобальта также имеет поликристаллическую структуру. Атомы Ti, мигрируя в ней, частично захватываются на границах зёрен плёнки кобальта с возможным образованием интерметаллида.

Таким образом, представленная качественная картина позволяет в предположении реакционного характера диффузии кобальта в плёнке TiO_2, объяснить наличие свободного титана и сложных оксидов в исследуемой двухслойной пленочной системе, образующихся в процессе изотермического отжига.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (госконтракт № 13-03-97501 р_центр_а).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕСТЕРИТНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2015 К. В. Бочаров, М. В. Гапанович, В. В. Ракитин, Г. Ф. Новиков

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
e–mail: bo4arow.konstantin@yandex.ru, тел./факс:8 (496) 5221842

Получение пленок Cu-Zn-Sn-S (CZTS) проводилось методом магнетронного распыления секционированных мишеней в установке ВУП-5. В качестве мишеней использовали диски, составленные из секторов высокочистых (99.99 %) металлов Cu, Zn, Sn. Пощади сегментов мишеней подбирались таким образом, чтобы состав конечной пленки соответствовал стехиометрии $Cu_{1.5}Zn_{1.15}Sn_{0.85}S_4$.

Напыление проводилось на подложки стекло/3 мкм Mo по двум схемам: 1) одностадийный синтез — реактивное магнетронное распыление в атмосфере сероводорода; 2) двухстадийный синтез — магнетронное распыление в атмосфере аргона с последующей сульфуризацией. В методе 2 в итоге получали прекурсорную пленку, представляющую собой смесь металлов (Cu, Zn, Sn). Далее проводился отжиг полученных пленок

в трехзонной печи [1] (рис. 1) в предварительно вакуумированной кварцевой трубке с последующим охлаждением до комнатной температуры. В средней зоне поддерживалась температура T=550 °C, в двух других зонах температура была T=800 °C. Прекурсорная пленка помещалась в среднюю зону вместе с различным (m=5÷100 мг) количеством серы и малым (m~5 мг) количеством олова (для предотвращения потерь олова в синтезируемой пленке) [1]. Толщина конечной пленки была ~ 1 мкм.

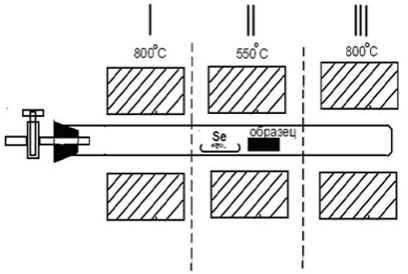


Рис. 1. Схема трехзонной печи

Исследования фазового состава получаемых пленок проводились методами РФА (Cu-Kα) и рамановской спектроскопии. Кестеритные линии на дифрактограммах имели малую интенсивность либо отсутствовали. На рис. 2 приведены рамановские спектры образцов, полученных способами 1 и 2 (кривые 1 и 2 соответственно). В обоих случаях спектры содержат кестеритные линии: 336 см$^{-1}$ — согласно [3], мода A1 CZTS в области 336—339 см$^{-1}$, — а также моды CZTS при 370 см$^{-1}$ [4] и 286 см$^{-1}$ [5]. Кривая 1 содержит пики примесных фаз вблизи 171 см$^{-1}$ и 219 см$^{-1}$. Идентифицировать их не удалось. Наиболее вероятно, данные линии обусловлены присутствием гидросульфидов олова. Оба графика также содержат пик с максимумом при 312 см$^{-1}$, соответствующий примесной фазе SnS_2 [6].

Исследование фотопроводимости полученных пленок проведено методом электрохимических ячеек (PEC) [7] при воздействии импульсного освещения (длительность импульса: 10 с) с мощностью P=100 мВт/см^2, при скорости развертки 5 мВ/с в интервале потенциалов относительно ХСЭ: 1200÷200 мВ. В качестве активного электролита использовался 0,1 М водный раствор $Eu(NO_3)_3$ [8], рабочий электрод — синтезированные образцы CZTS, контрэлектрод — графитовый стержень, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Анализ вольтамперных кривых показал, что при включении света плотность тока возрастала, достигая стационарного значения. Это свидетельствует о наличии фотопроводимости образцов (рис. 3).

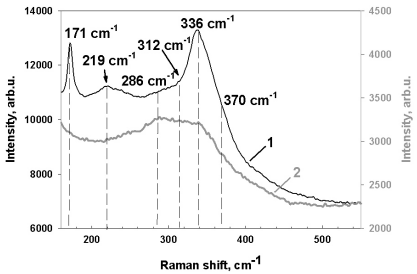


Рис. 2. Рамановские спектры тонких пленок CZTS, полученных разными методами:

1 — методом 1 (одностадийным); *2* — методом 2 (двухстадийным)

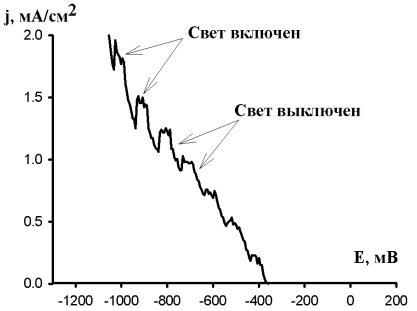


Рис. 3. Данные PEC для образца, полученного методом реактивного магнетронного распыления

Как следует из анализа литературы (см., например, [1, 6]), неоднофазность образцов, полученных методом 2, может быть обусловлена потерями олова в процессе сульфуризации (отжига). Таким образом, по-видимому, получение кестеритных пленок стехиоме-

трического состава методом 2 трудноосуществимо. При синтезе пленок методом 1 образцы были также неоднофазными. Однако в данном случае, это может быть обусловлено механизмом образования таких пленок. Наличие в рамановских спектрах линий, соответствующих кестеритной фазе, и отсутствие таковых в спектрах РФА свидетельствует об аморфности полученных образцов. Это связано, наиболее вероятно, с недостаточно высокой температурой синтеза. Несмотря на перечисленные особенности полученных образцов, наличие фотопроводимости пленок демонстрирует перспективность метода реактивного магнетронного распыления для получения поглощающих слоев CZTS для тонкопленочных солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты NoNo. 14-08-31753, 13-08-00617.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fairbrother A., Fontane X., Izquierdo-Roca V., et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2013. V. 112. P. 97—105.

2. *Калин Б. А., Волков Н. В.* Распыление однослойных пленок Be, Al, Fe, Cu, Ni, Mo, Sn на поликристаллических подложках при облучении полиэнергетическим пучком Ar+ со средней энергией 10 кэВ // Н. сессия МИФИ-2003. Т. 9. С. 68—71.

3. *Fernandes P. A., Salome P. M.P., and Cunha A. F.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 7600.

4. *Sun Y., Zhang Y., Wang H., Xie M., et al.* // J. Mater. Chem. A 1. 2013. P. 6880.

5. *Scragg J.* Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics, Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods // Springer Theses, Berlin. 2011. P. 144.

6. *Kosyak V., Karmarkar M. A. and Scarpulla M. A.* Temperature dependent conductivity of polycrystalline Cu_2ZnSnS_4 thin films // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 263903.

7. *Pawar S. M., Pawar B. S., Moholkar A. V., et al.* // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 4057—4061.

8. *Jonathan J. Scragg, Philip J. Dale, Laurence M. Peter, Guillaume Zoppi, Ian Forbes* // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. V. 245. No. 9. P. 1772—1778.

ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВАКАНСИЙ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФАЗ In_2S_3 НА ПОДЛОЖКАХ InAs

© 2015 А. В. Буданов[1], Е. В. Руднев[2], Е. А. Татохин[1]

[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий,
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: budanova9@gmail.com, тел.: 8 (473) 2281160(1800), факс: 8 (473) 208363

Основным методом получения гетероструктур In_2S_3–InAs, перспективных для наноэлектроники, является гетеровалентное замещение анионов в решётке $A^{III}B^{V}$ элементами шестой группы [1]. Оно представляет собой гетерогенный процесс, состоящий из химических и диффузионно-транспортных стадий, протекающих в условиях равновесной доставки халькогена на поверхность структуры и квазистационарной доставки халькогена в зону реакции в подложке [2].

По значениям толщин (d) слоёв In_2S_3, оцененных разными методами, построены кинетические зависимости $d(t)$ процесса гетеровалентного замещения для различных режимов отжигов в парах серы подложек InAs (рис. 1). Зависимости во всём временном интервале, включая области I, II и III, имеют индексы детерминации R=0,7862÷0,8871 с пропорциональностью $d \sim t^{1/2}$, характерной для диффузионно-ограниченной кинетики. Лучшее совпадение наблюдается лишь на отдельных участках зависимостей, а также для отдельных режимов формирования. Наибольшие индексы детерминации (R_t=0,9930÷0,9941) в областях I и II определяются для зависимости $d \sim t^{\gamma}$, где γ=0,570÷0,575. Для некоторых зависимостей существует такая толщина плёнки, при которой процесс замещения практически останавливается, что также не характерно для диффузионно-ограниченного процесса.

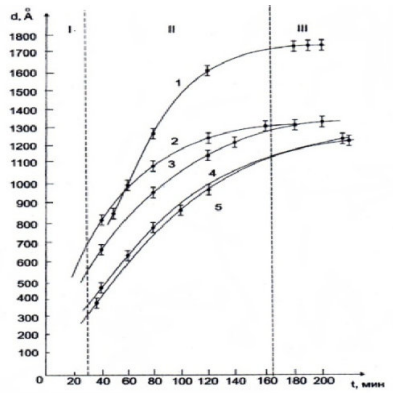


Рис. 1. Кинетика образования плёнок In_2S_3:
1 — $T_П$=500 К, P_S= 10^{-1} Па, (100)InAs; *2* — $T_П$=500 К, P_S = 10^{-2} Па, (100)InAs; *3* — $T_П$=473 К, P_S= 10^{-1} Па, (100)InAs; *4* — $T_П$=473 К, P_S = 10^{-2} Па, $(111)_B$InAs; *5* — $T_П$=473 К, P_S= 10^{-2} Па, (100)InAs

Особенностью соединений $A_2^{III}C_3^{VI}$ является наличие стехиометрических вакансий (~$5{,}5\cdot10^{24}$ м$^{-3}$) в катионной подрешётке, обеспечивающих высокую растворимость электрически нейтральных примесей в них. Стехиометрические вакансии в слоях α- и β-In_2S_3 являются основным каналом диффузии через объём формируемого слоя для атомов халькогена, мышьяка и индия. Характер распределения вакансий в этих соединениях зависит от типа решетки [3]. Для случая кубических решёток возможны три ситуации. Во-первых, стохастическое распределение вакансий для решётки α-In_2S_3 типа цинковой обманки. При этом вакансии образуют стохастическую мультифрактальную структуру (размерность D=2,386), поскольку плотность распределения этих пустот по элементарным ячейкам катионной подрешётки оказывается неодинаковой. Во-вторых, для решётки типа шпинели β-In_2S_3 наблюдается упорядочение вакансий, когда в результате самодиффузии элемента A^{III} элементарные ячейки с одной и двумя вакансиями образуют структуры с периодом идентичности равным удвоенному периоду решётки сфалерита. В-третьих, возможна кристаллизация соединений $A_2^{III}C_3^{VI}$ с элементарной ячейкой сфалерита с упорядоченными вакансиями и периодом идентичности равным утроенному периоду решётки сфалерита без упорядочения вакансий. В этих случаях вакансии так же образуют фрактальную структуру. Упорядочение вакансий не должно приводить к изменению плотности распределения пустот в объёме координационной сферы радиусом $\sqrt{3}a$ (a – период решётки). Оно приводит к изменению фрактальной размерности вакансионной структуры по объёму кристалла. Тогда соединения $A_2^{III}C_3^{VI}$ могут рассматриваться как нанопористые среды, для которых закономерности диффузионного транспорта отличны от таких же закономерностей для регулярных сред. Целостность стехиометрического химического состава решётки $A_2^{III}C_3^{VI}$ поддерживает мультифрактальная субструктура стехиометрических вакансий, которая изменяется под влиянием внешних воздействий, определяющих реакцию замещения. Фрактальный характер структуры равновесных положений в $A_2^{III}C_3^{VI}$, обеспечивающих диффузионный транспорт через эти соединения, и флуктуации плотности распределения вакансий по объёму тонкоплёночной фазы определяют характер ускоренного диффузионного перераспределения атомов, наличие перколяционного порога и кинетику диффузионного процесса.

Параметры двух ловушечных центров локализации заряда, определённые из частотных зависимостей проводимости (типичная представлена на рис. 2) в диапазоне f=200 Гц÷20 кГц и T=(150÷425) К имеют объёмные концентрации: нейтрального с сечением 10^{-14} см^2 и E_t=0,36 эВ, τ=$3{,}0\cdot10^{-3}$с N_t=$7{,}4\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ в α-In_2S_3 ($T_П$=493 К, P_S=$7\cdot10^{-2}$ Па, 65,01 ат. %S), N_t= $3{,}0\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ в β-In_2S_3 ($T_П$=523 К, P_S=$2{,}0\cdot10^{-2}$ Па, 55,06 ат. % S), N_t=$(1{,}3\div1{,}5)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ в α-In_2S_3

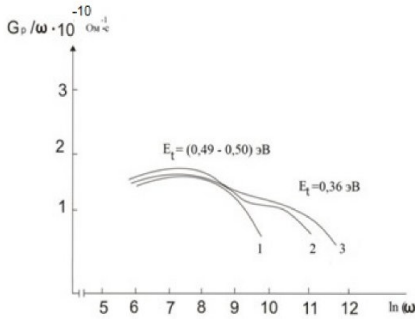


Рис. 2. Зависимости параллельной составляющей $G_p(\omega)/\omega$:
1 — 253 К, *2* — 248 К, *3* — 240 К

($T_П$=473 К, P_S=2,0·10^{-2} Па, 56,41 ат. %S), N_t=(1,2÷1,3)·10^{15}см$^{-3}$ в β-In_2S_3 (P_S=2,0·10^{-2} Па, $T_П$=573 К, $к$=S/In=7,843), N_t=1,2·10^{15} см$^{-3}$ в In_2S_3 (P_S=2,0·10^{-2} Па, $T_П$=473 К, $к$=S/In=7,875), N_t=(1,2÷1,3)·10^{15} см$^{-3}$ в α-In_2S_3 (P_S=2,0·10^{-2} Па, $T_П$=493 К, $к$=S/In=7,614) и донорного типа порядка 10^{-12}см^2, τ=7,0·10^{-4} с N_t=(2,0÷2,4)·10^{15}см$^{-3}$ при 60,2 ат. %S в α-In_2S_3; N_t=(2,4÷2,9)·10^{15}см$^{-3}$ при 59,5 ат. % S в β-In_2S_3 зависят от степени упорядочения и, как следствие, от наличия скоплений или существования флуктуаций плотности распределения стехиометрических вакансий, влияющих на кинетику формирования слоёв In_2S_3 на подложках InAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буданов А. В., Агапов Б. Л., Болдырева Я. А. и др.* Рентгеноспектральный микроанализ зоны реакции термостимулированного гетеровалентного замещения анионов в твердофазной системе $Ga_2^{III}Se_3^{VI}$ — GaAs // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 1. С. 21—27.

2. *Буданов А. В., Безрядин Н. Н., Татохин Е. А., Руднев Е. В.* Механизмы роста пленок In_2S_3 на кристаллах InAs // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. Т. 15. № 1. С. 5—9.

3. *Буданов А. В., Татохин Е. А., Стрыгин В. Д., Руднев Е. В.* Высокосимметричные кубические модификации In_2Se_3 и Ga_2Se_3, полученные при взаимодействии подложек InAs и GaAs с селеном // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 412—417.

ПОЛУЧЕНИЕ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОМЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2015 С. Г. Васильев, А. Н. Кокатев, М. А. Терлецкая, Н. М. Яковлева, Е. А. Чупахина

Петрозаводский государственный университет
e-mail: step254@yandex.ru, тел.: 8 (8142) 71 96 76

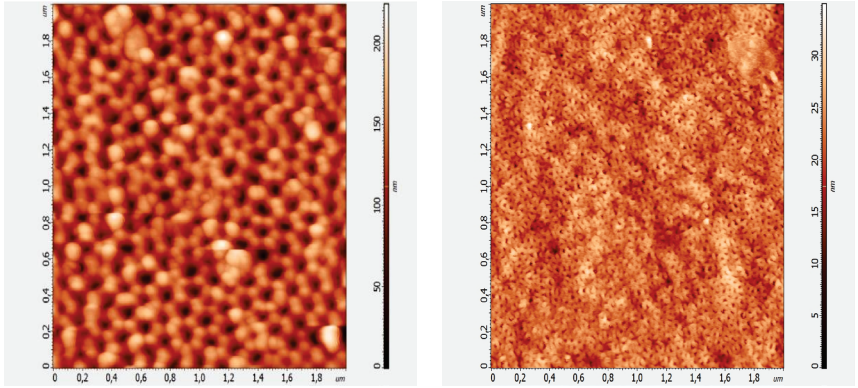
В последнее время всё большую популярность приобретают самоорганизованные нанопористые оксидные материалы. Так, при анодировании Al на поверхности металла формируются регулярно-пористые оксидные пленки, которые уже нашли своё применение в микро- и наноэлектронике, например, в качестве сенсоров, в авиа- и судостроении — как коррозионно-стойкие покрытия, в медицине — благодаря хорошей биосовместимости. Размеры регулярных пор в зависимости от условий получения могут изменяться от 15 до 250 нм. После удаления остатков металла и плотного (барьерного) слоя оксидной пленки получаются плоские алюмооксидные наномембраны, которые достаточно широко используются для ультратонкой фильтрации (в хроматографии, химической промышленности, медицине, газовой отрасли, приборостроении, оптической промышленности).

Основной проблемой предлагаемых в настоящее время наномембран является их хрупкость, что приводит к сужению области применения и долговечности. В связи с этим, в настоящее время идёт активный поиск способов получения более эластичных наномембран, а также изучение возможности формирования наномембран цилиндрической формы, называемых «тубулярными». Основная задача состоит в том, чтобы создать алюмооксидные наномембраны различной формы, которые будут более стойкими к механическому воздействию, а, значит, могут быть использованы не только как фильтры для жидкостей и газов, но и, например, для адресной транспортировки лекарств.

Целью данной работы являлась апробация метода получения тубулярной наномембраны на основе пористого оксида алюминия, отделенного от металлической подложки.

Как правило, процесс получения плоских алюмооксидных наномембран состоит из нескольких стадий: (1) электрохимической полировки и отжига металла, (2) анодирования Al в условиях, приводящих к заданным размерам пор и степени их упорядочения, (3) отделения оксида от оставшегося после анодирования металла, (4) удаления барьерного слоя. Для получения тубулярных наномембран проводят одностороннее анодирование алюминиевой трубы практически по такой же методике.

В данной работе объектами исследования являлись образцы алюминиевой фольги (А99) толщиной 50 и 100 мкм, как плоские, так и изогнутые в виде трубки диаметром 6—7 мм. Перед анодированием образцы отжигались при Т=450 °С, 30 мин в муфельной печи, химически очищались в щелочи с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Формирование оксидной пленки осуществлялось по методике двухступенчатого анодирования. На первой стадии использовался водный раствор 3 % $C_2H_2O_4$, гальваностатический режим при плотности тока 18 мА/см^2, продолжительность анодирования составляла 60 мин. Затем проводилось удаление пористой оксидной пленки в 5 % H_3PO_4. Вторая стадия анодирования проводилась в таких же условиях, но в многокомпонентном электролите, представляющем водный раствор смеси щавелевой, лимонной, борной кислот с добавлением изопропилового спирта. Время анодирования составило также 60 минут. Было установлено, что использование многокомпонентного электролита приводит к заметному увеличению эластичности пористого оксида. Полученные при таких условиях алюмооксидные наномембраны обладали повышенной эластичностью и способностью выдерживать угол изгиба до 120°, в отличие от мембран, сформированных в однокомпонентных электролитах, угол изгиба которых, как правило, не превышает 10°.



а *б*

Рис. 1. АСМ — изображения поверхности пористого слоя АОА, сформированного двухступенчатым анодированием (*а*), а также поверхности барьерного слоя после процедуры утонения (*б*)

Изучение структуры поверхности пористого и барьерного слоев оксидных пленок производилось после отделения металлической подложки с помощью атомно-силового микроскопа СЗМ «Солвер-некст». Как видно из рис. 1а, диаметр пор оксида после проведения двухступенчатого анодирования находится в диапазоне от 40 до 50 нм. На следующем этапе применялась методика утонения барьерного слоя оксида путем уменьшения напряжения до момента достижения плотности тока нулевого (или близкого к нему) значения, что означало появление проницаемости барьерного слоя. Далее проводилось стравливание остатков металла. На заключительной стадии процесса получения мембраны выполнялось уширение пор и удаление остаточного барьерного слоя в теплом растворе H_3PO_4.

АСМ-исследование поверхности барьерного слоя после этой стадии (рис. 1б) подтвердило факт получения проницаемой мембраны.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2015 В. А. Волочаев[1]*, С. В.Беленов[1], А. А. Алексеенко[1], И. А. Бобриков[2], Н. Ю. Табачкова[3], В. Е. Гутерман[1]

[1]Южный Федеральный Университет (г. Ростов-на-Дону),
[2]Объединённый Институт Ядерных Исследований (г. Дубна),
[3]НИТУ МИСиС (г. Москва)
**e-mail: vvolochaev@sfedu.ru, тел.: +7 (863) 2975151, факс: +7 (863) 2975151*

Интенсивное использование [1] топливных элементов (ТЭ) в качестве экологически чистых источников электроэнергии, перспективы развития и совершенствования этого типа устройств обусловливают потребность в получении новых электродных материалов с высокими характеристиками. Одним из важнейших компонентов низкотемпературных ТЭ являются электродные слои и катализаторы, на которых, собственно, и идут процессы окисления водорода и восстановления кислорода. Наилучшими катализаторами на сегодняшний день являются наноструктурные Pt/C порошковые материалы. Для достижения прогресса в оптимизации их структуры и свойств необходимо четкое понимание взаимосвязи состава, структуры, размера наночастиц Pt и ее сплавов [2, 3] и электрокаталитической активности и стабильности электрокатализаторов.

Данная работа анализирует возможности применения порошковой дифракции как для экспресс-анализа, так и для глубокого изучения тонкой структуры подобных материалов, а также для выбора лучших образцов с целью последующего сравнения их электродных характеристик [3, 4]. Проведено исследование как монометаллических Pt/C-катализаторов, так и Pt-M/C — материалов, где M — переходный металл (Cu или Co). На основе обработки экспериментальных рентгенограмм различными методами уточнены размеры наночастиц (кристаллитов) и некоторые детали их кристаллической структуры (в том числе и параметры элементарной ячейки). На рисунках 1 и 2 представлены примеры дифрактограмм Pt/C и аппроксимация соответствующих пиков.

Показано, что примение методов аппроксимации пиков и, особенно, полнопрофильного анализа, повышает достоверность расчета размера и размерного распределения наночастиц (кристаллитов), также как и параметра решётки платины и ее сплавов. Это позволяет повысить качество прогнозирования различий в значениях электрохимически активной площади поверхности, а иногда и удельной активности катализаторов, выявить зависимость между их составом, методом получения и параметрами микроструктуры.

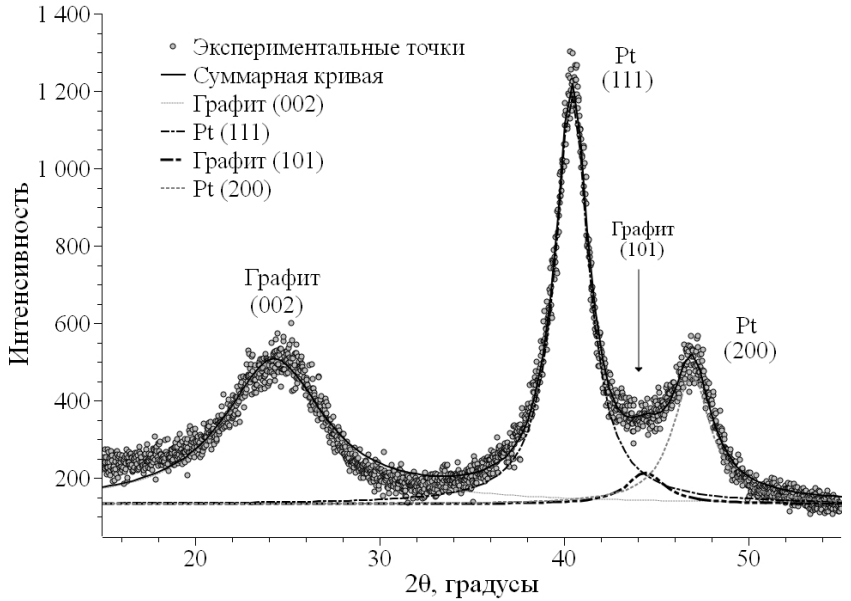


Рис. 1. Низкоугловая область дифрактограммы Pt/C-катализатора, Cu Kα — излучение, <λ>=1,5418Å

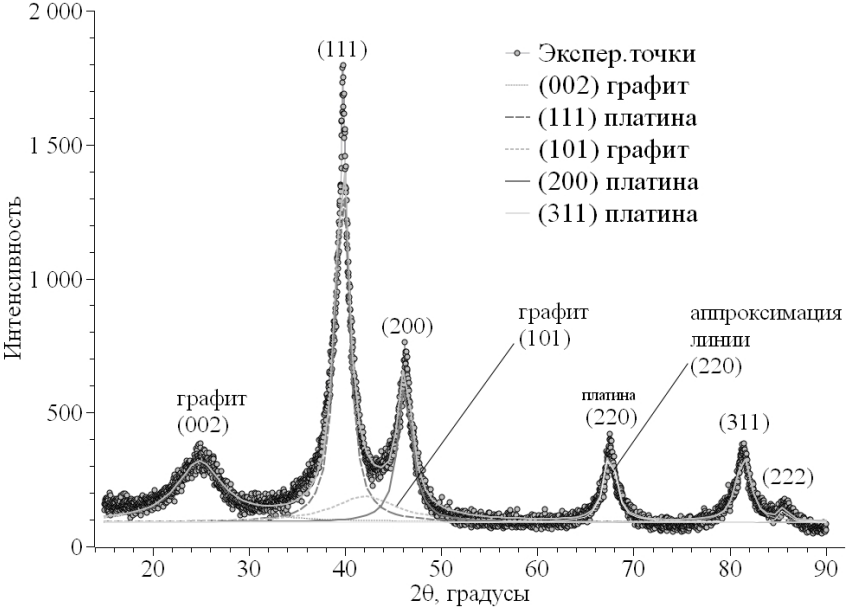


Рис. 2. Дифрактограмма Pt/C-катализатора, Cu Kα — излучение, <λ>=1,5418Å

Авторы благодарят Южный Федеральный Университет за финансовую поддержку исследований (грант № 213.01.-07.214/10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang J., ed.* PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers // Springer London, London, 2008.

2. *Scherrer P.* Bestimmung der größe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rntgenstrahlen // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918.

3. *Langford J. I., Wilson A. J.C.* // Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // J. of Applied Crystallography. 1978. V. 11. No. 2. P. 102.

4. *Guterman V. E., Lastovina T. A., Belenov S. V., et al.* PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas // J. of Solid State Electrochemistry. 2014. V. 18. No. 5. P. 1307—1317.

5. *Pryadchenko V. V., Srabionyan V. V., Mikheykina E. B., et al.* Atomic structure of bimetallic nanoparticles in PtAg/C catalysts: Determination of components distribution in the range from disordered alloys to, core-shell» structures // J. of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. No. 6. P. 3217—3227.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xZn_{1-x}S$

© 2015 **Д. В. Волыхин, В. Г. Клюев**

Воронежский государственный университет
e-mail: volyhin@inbox.ru, тел.: 8 (951) 56184877

Для исследования оптических свойств квантовых точек (КТ) $Cd_xZn_{1-x}S$, синтезированных по золь-гель технологии в желатиновой матрице, были получены спектры их оптического поглощения (рис. 1a—c) и фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 2).

Значения эффективной ширины запрещённой зоны КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ были получены путём анализа вторых производных спектров оптического поглощения при энергии равной энергии первого электронного перехода. При этом для значений эффективной ширины запрещенной зоны наблюдается отклонение от закона Вегарда (рис. 1d). Размеры частиц были оценены по формуле Брюса (Эфроса) [1] и составляют для КТ CdS3.1±0.5 нм, а для КТ ZnS2.8±0.4 нм.

Спектры ФЛ КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ смещаются в коротковолновую область при увеличении содержания цинка в образцах. Наблюдается корреляция между зависимостями максимумов полос ФЛ и значений эффективной ширины запрещенной зоны КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ от состава (рис. 1d). При этом сначала наблюдается повышение ширины полос ФЛ вплоть до образца $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$, а затем её уменьшение. Увеличение ширины полос ФЛ может быть вызвано появлением новых центров ФЛ или увеличением дисперсии частиц по размерам. Стоит отметить, что наблюдается возрастание интенсивности ФЛ КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ вплоть до образца $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$, после чего отмечается её резкий спад. Повышение интенсивности ФЛ может быть связано с увеличением количества точечных дефектов, таких как, например, комплексы металл — вакансия металла [Me_i-V_{Me}], образовавшихся благодаря искажению кристаллической решётки, которое вызвано замещением атомов серы какими-либо примесными, например, атомами кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brus L. E.* Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. // J. Chem.Phys. 1984. T. 80. No. 9. C. 4403—4409.

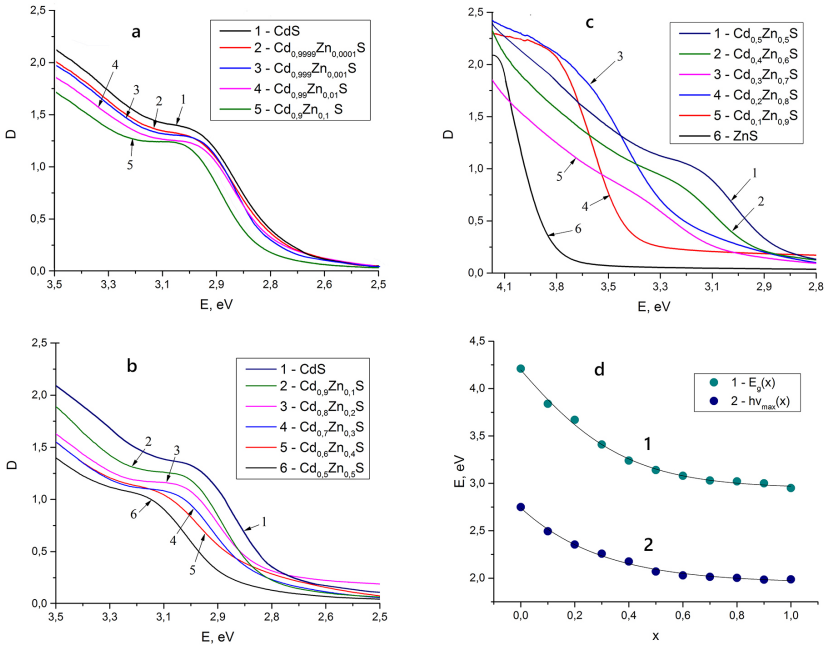


Рис. 1. Спектры поглощения (a - c) и зависимости эффективной ширины запрещенной зоны и максимумов полос ФЛ от состава (d)

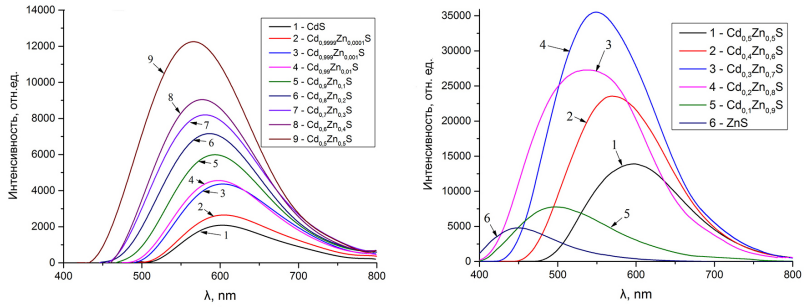


Рис. 2. Спектры ФЛ КТ $Cd_xZn_{1-x}S$

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xZn_{1-x}S$

© 2015 Д. В. Волыхин, В. Г. Клюев

Воронежский государственный университет
e-mail: volyhin@inbox.ru, тел.: 8 (951) 56184877

Для исследования структурных свойств квантовых точек (КТ) $Cd_xZn_{1-x}S$, синтезированных по золь-гель технологии в желатиновой матрице, были применены методы рентгеновской дифракции (дифрактометр PANalytical Empyrean (ЦКП ВГУ)), электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Carl Zeiss Libra 120 (ЦКП ВГУ)).

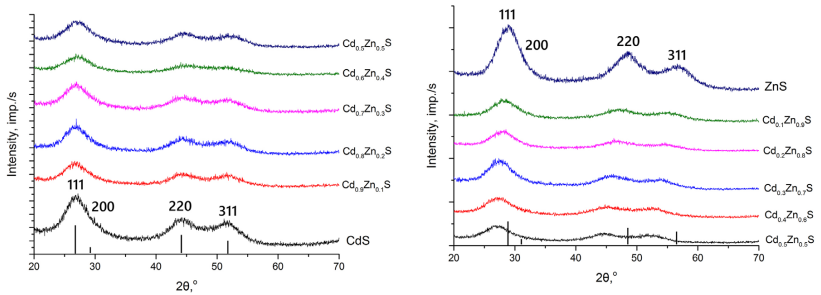


Рис. 1. Дифрактограммы КТ $Cd_xZn_{1-x}S$

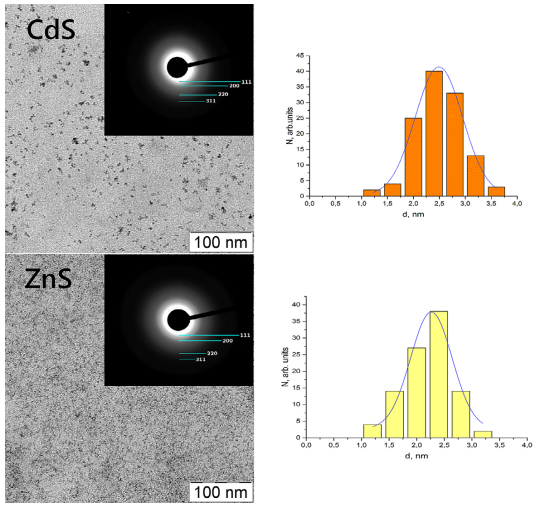


Рис. 2. Электронные фотографии, картины электронной дифракции КТ CdS и ZnS, полученные на просвечивающем электронном микроскопе и гистограммы распределения частиц по размерам

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 1), что КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ обладают кубической структурой кристаллической решётки (карточки Crystallography Open Database [1]: CdS COD ID9000108, ZnS COD ID5000088). Подтверждением того, что КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ обладают кубической структурой, послужили картины электронной дифракции (рис. 2).

Смещение рефлексов на дифрактограммах КТ $Cd_xZn_{1-x}S$ (рис. 1) говорит об образовании твёрдых растворов, а не отдельно CdS и ZnS. При этом с увеличением содержания цинка наблюдается уменьшение значения параметра решётки от 5.80±0.1 Å до 5.34±0.1 Å. Средние размеры КТ, оцененные по уширению дифракционных пиков с помощью формулы Шеррера [2], составляют 2.1±0.1 нм. Средние размеры частиц, оцененные из фотографий, полученных на электронном просвечивающем микроскопе (рис. 2) составляют для КТ CdS2.6±0.7 нм, а для КТ ZnS2.3±0.6 нм. Можно сделать вывод, что исследуемые квантовые точки обладают средним размером порядка 2—3 нм и обладают кубической сингонией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gražulis S. и др.* Crystallography Open Database — an open-access collection of crystal structures // J. of Applied Crystallography. 2009. Т. 42. No. 4. P. 726—729.

2. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.

ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И КИНЕТИКУ ГИБЕЛИ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($0 \le x \le 0.15$)

© 2015 М. В. Гапанович[1], Е. В. Рабенок[1], В. В. Ракитин[1], И. Н. Один[2], Г. Ф. Новиков[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН*
[2]*Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова*
e-mail: gmw@icp.ac.ru, тел.: 8 (496) 5221842, факс: 8 (496) 5221842

Благодаря подходящей ширине запрещенной зоны пленки $Cd_{1-x}Mg_xTe$ используются для создания каскадных солнечных батарей [1]. Однако до настоящего времени данный материал недостаточно изучен. В частности, в литературе мало данных о дефектной структуре, а также о взаимосвязи данной структуры и кинетики гибели неравновесных носителей тока. В данной работе исследовано влияние состава порошков $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($0 \le x \le 0.15$) на дефектную структуру и кинетику гибели неравновесных носителей тока.

Образцы $Cd_{1-x}Mg_xTe$ получали методом твердофазного синтеза [2]. Кинетика гибели фотогенерированных носителей тока исследовали методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 8—10 ГГц, с временным разрешением 50 нс [3]. Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 (λ = 337 нм, $\tau_{имп}$=8 нс).

Исследования дефектной структуры твердых растворов $Cd_{1-x}Mg_xTe$ показали, что увеличение содержания магния приводит к значительным изменениям в спектрах катодолюминесценции (КЛ) (табл. 1). Так для $Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te$ наблюдаются две полосы люминесценции с 1.43 и 1.58 эВ (рис. 1, кривая 1). В спектрах КЛ $Cd_{0.9}Mg_{0.1}Te$ полоса с максимумом 1.58 эВ исчезает, но при этом появляется новый пик: 1.36 эВ (рис. 1, кривая 2). Для состава образцов с $Cd_{0.85}Mg_{0.15}Te$ наблюдаются две полосы с максимумами 1.38 и 1.47 эВ (рис. 1, кривая 3). В работе [4] пик 1.36 эВ приписывают вакансиями кадмия V_{Cd}, а 1.42 эВ — глубокому акцепторному уровню. Стоит отметить, что в спектрах КЛ присутствуют максимумы с близким значением энергии, которые обычно приписыва-

ются ассоциатам дефектов [5, 6]. Из литературных данных [7] известно, что изменение x приводит к изменению ширины запрещенной зоны E_g. Можно предположить, что смещение полос КЛ, соответствующих аналогичных дефектов, при разных x скорее всего происходит из-за изменения ширины запрещенной зоны.

Таблица 1. Отнесение полос на спектрах КЛ

x	E_g, эВ, [7]	E_{max}^i эВ	$E_g - E_{max}^i$	Отнесение полос люминесценции
0	1.53	E_1=1.44	0.09	V_{Cd} [5, 6]
		E_2=1.51	0.02	ассоциаты дефектов [7, 5]
0.05	1.60	E_1=1.43	0.17	V_{Cd}
		E_3=1.58	0.02	неглубокий акцепторный уровень
0.10	1.65	E_1=1.36	0.29	V_{Cd} [4]
		E_2=1.42	0.23	глубокий акцепторный уровень [6]
0.15	1.70	E_1=1.38	0.32	V_{Cd}
		E_2=1.47	0.23	глубокий акцепторный уровень

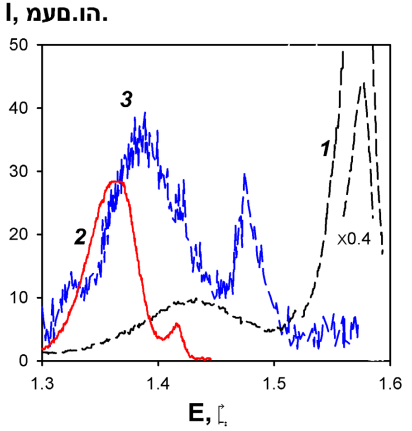


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции образцов $Cd_{1-x}Mg_xTe$ при T=78 К для различных x: *1* — 0.05; *2* — 0.10; *3* — 0.15

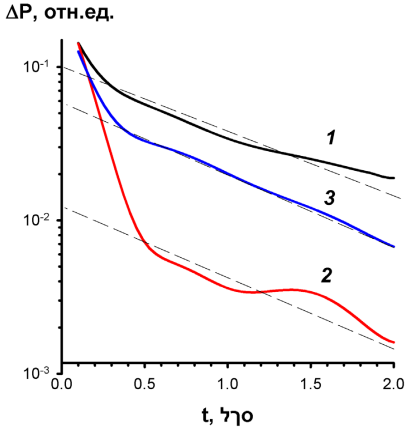


Рис. 2. Спады микроволновой фотопроводимости в порошках $Cd_{1-x}Mg_xTe$ для различных x: *1* — 0; *2* — 0.05; *3* — 0.10. I_0=10^{14} квант·см$^{-2}$ за импульс

Исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока показала, что практически во всех образцах наблюдаются две компоненты: «быстрая» и «медленная». Кроме того, зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света была нелинейной. Линейный участок наблюдался только при $I_0 < 2\cdot10^{13}$ квант·см$^{-2}$ за импульс. На рис. 2 приведены спады микроволновой фотопроводимости в порошках $Cd_{1-x}Mg_xTe$ для разного значения x. Анализ полученных данных показал, что «быстрая» компонента в спадах микроволновой фотопроводимости обусловлена процессом рекомбинации свободных электронов и дырок ($\tau_{рек} = 1/k_r K_\lambda \beta I_0 = 2$ нс, где k_r — константы скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации (для CdTe $k_r = (3\pm1)\cdot10^{-11}$ см^{3}с$^{-1}$ [8]), K_λ — коэффициент поглощения света (при λ =337 нм K_λ=$2\cdot10^5$ см$^{-3}$)).

Согласно [3], медленная компонента СВЧ фотопроводимости, обусловлена рекомбинацией носителей заряда через локализованные состояния. Независимость скорости спада медленной компонента от x (см. рис. 2) указывает, что изменения в центрах локализации электронов не происходит, что согласуется с полученными данными по КЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Omar S. Martinez, Regalado-Perez E., Mathews N. R., et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 582. P. 120—123.

2. *Гапанович М. В., Один И. Н., Чукичев М. В. и др.* // Неорганические материалы. 2015. (в печати).

3. *Gapanovich M. V., Bocharov K. V. and Novikov G. F.* // J. Renewable Sustainable Energy. 2013. V. 5. P. 01120

4. *Hossain, Yakimovich, Bolotnikov A. E., et al.* // J. of Cryst. Grow. 2013. V. 379. P. 34—40.

5. *Wei S.-H. and Zhang S. B.* // National Renewable Energy Laboratory. NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado14—17. October 2001.

6. *Sochinskiti N. V., Dieguezt E., Pals U., et. al.* // Semicond. Sci. Technol. 1995. V. 10. P. 870—875.

7. *Dhere R., Ramanathan K., Scharf J., et al.* // IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, 7—12 May. 2006. P. 1.

8. *Новиков Г. Ф. Радычев Н. А.* // Известия Академии Наук, серия химическая. 2007. № 5. С. 856—860

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ CdTe/CdS

© 2015 **М. В. Гапанович, Н. А. Тихонина, Г. Ф. Новиков**

Институт проблем химической физики РАН
e-mail: gmw@icp.ac.ru, тел.: 8 (49652) 21392, факс: 8 (49652) 21842

Теллурид кадмия широко используется в мире для создания тонкопленочных солнечных батарей [1]. Для повышения эффективности таких устройств применяется обработка пленок CdTe хлоридом кадмия. Однако сведения о влиянии такой обработки на характеристики солнечных батарей с гетеропереходом CdTe/CdS противоречивы. При этом не до конца ясен механизм данного процесса, он может быть связан как с легирование образцов хлором, так и с перекристаллизацией пленки. В данной работе исследовалось влияние толщины наносимого слоя $CdCl_2$ на напряжение холостого хода (U_{oc}) данных устройств.

Общая схема солнечной батарее была следующей: стекло/Mo/CdTe/CdS/ZnO/ZnO:Al. Молибденовые слои были получены методом двухслойного магнетронного напыления [2]. Пленки CdS — методом химического жидкофазного осаждения (CBD) [3]. Для повышения их электропроводности проводилась дополнительная обработка в растворе сульфата кадмия. Для создания слоев ZnO применялся метод реактивного магнетронного напыления из цинковых мишеней в среде кислорода. Верхние электроды — ZnO:Al (AZO) методом магнетронного напыления на постоянном токе.

Для создания слоев CdTe использовался метод сублимации предварительно полученных порошков в замкнутом объеме (CSS). Испарение проводилось из танталовых тиглей на подложки стекло/Mo нагреваемые галогеновыми лампами в глубоком вакууме ($p_{ост}$~10^{-6} мм.рт.ст.). Синтез порошков CdTe проводился из высокочистых Cd (марка Кд-000) и теллура (марка В4 «Экстра») в не-

сколько этапов в вакуумированных кварцевых ампулах. На первом этапе проводилось спекание элементов при T=1120 °С в течение 5 ч., далее после растирания в агатовой ступке, проводился отжиг полученных порошков при T=700 °С в течение 100 ч. На заключительном этапе проводился отжиг полученных образцов в динамическом вакууме.

На образцы стекло/Mo/CdTe напылялось 0÷1,6 мкм безводного хлорида кадмия, после чего проводился отжиг в течение 30 мин при T=430 °С в струе азота. Далее проводилось травление полученных пленок в течение 10 с в растворе Br_2 в метаноле. После промывки деионизированной водой наносились остальные слои солнечной батареи.

На рис. 1 приведена зависимость U_{oc} полученных устройств от толщины напыленного хлорида кадмия. Данная характеристика определилась при освещении солнечной батареи светом ртутной лампы (ДРШ-250) при P=100 мВт/см^2. Из рисунка видно, что при отсутствии обработки $CdCl_2$ напряжение холостого хода батареи близко к 0, при этом данная зависимость имеет максимум, после которого наблюдается резкое уменьшение $U_{oc.}$ Кроме того, при дальнейшем росте толщины пленки хлорида кадмия наблюдается изменение знака напряжения холостого хода. Это может говорить о легировании CdTe хлором при данной обработке. Для высоких уровней легирования возможно изменение типа темновой проводимости CdTe [4]. Для подтверждения данного предположения было проведено исследование образцов стекло/Mo/CdTe методом фотоэлектрохимических ячеек (PEC) при воздействии импульсного освещения [5]. В качестве активного электролита использовались 0.1 М водные растворы $Eu(NO_3)_3$. На рис. 3 и рис. 4 приведены зависимости плотности тока от приложенного потенциала. Возрастание амплитуды фототока в положительной области потенциалов свидетельствует о n-типе проводимости полупроводника, в отрицательной — о p-типе. Из рисунков видно, что для низких уровней легирования CdTe хлором характерен p-тип проводимости (рис. 2.) для высоких n-тип (рис. 3.). При этом для получения эффективной батареи требуется p-CdTe.

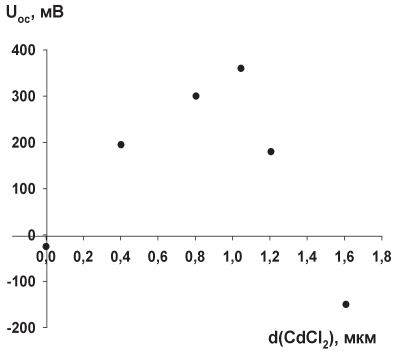


Рис. 1. Зависимость напряжения холостого холла солнечного элемента от толщины слоя $CdCl_2$

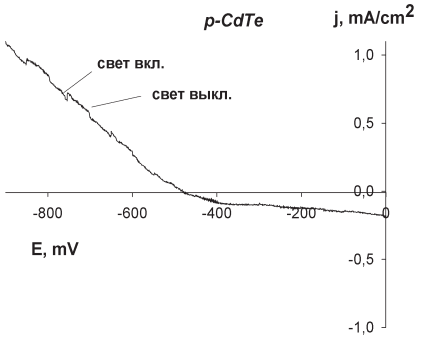


Рис. 2. Данные PEC для пленок CdTe +0.4 мкм $CdCl_2$

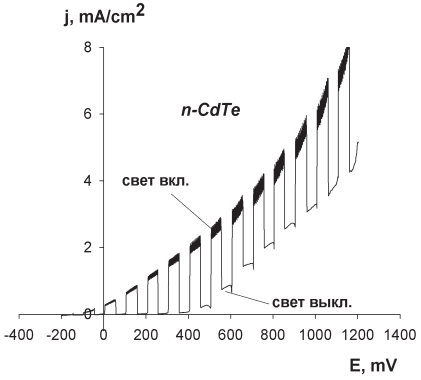


Рис. 3. Данные PEC для пленок CdTe +1.6 мкм $CdCl_2$

Однако остается неясным крайне низкие значения U_{oc} для батерей, в которых CdTe не обрабатывался хлоридом кадмия. По данным [6] тип темновой проводимости нелегированного теллурида кадмия обусловлен отклонением от стехиометрии и сильно зависит от температуры синтеза. При T>1000 °С характерен p-тип, при этом CdTe содержит сверстехиометрический теллур. Возможно, низкие значения U_{oc} обусловлены тем, что синтезированный нами CdTe имеем состав, близкий к стехиометричному. Тогда U_{oc} батареи с гетеропереходом CdTe/CdS должно зависеть от температуры синтеза CdTe. Для подтверждения данного предположения был проведен высокотемпературный (T=1100 °С, 100 ч) синтез теллурида кадмия и собран солнечный элемент на его основе. Напряжение холостого хода для данного элемента оказалось U_{oc} = +180 мВ.

Таким образом, установлено, что изменение U_{oc} солнечной батареи при обработке хлоридом кадмия, по-видимому, обусловлено легированием CdTe хлором. При этом для создания эффективного солнечного элемента требуется не только контролировать толщину слоя $CdCl_2$, но и температуру синтеза исходного CdTe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miles R. W., Zoppi G., Forbe I.* Inorganic Photovoltaic Cells // Materials Today. 2007. V. 10. No. 11. P. 20—27.

2. *Scofield J. H., Duda A., Albin D., et al.* Sputtered Molybdenum Bilayer Back Contact for Copper Indium Diselenide-Based Polycrystalline Thin-Film Solar Cells // Thin Solid Films. 1995. V. 260. P. 26—31.

3. *Contreras M. A., Romero M. J., To B., et al.* Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In, Ga)Se_2-based solar cells // Thin Solid Films. 2002. V. 403—404. P. 204—211.

4. *Kunz T., Laasch M., Meinhardt J., Benz K. W.* CdTe and CdTe: Cl vapour growth in a semi-closed system // J. of Crystal Growth. 1998. V. 184—185. P. 1005—1009.

5. *Damodara V. Das, Damodare Laxmikant.* A study of substrate variation effects on the properties of n-$CdSe_{0.7}Te_{0.3}$ thin film/polysulphide photoelectrochemical solar cells // Materials Chemistry and Physics. 1998. V. 56. P. 48—55.

6. *Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др.* // Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. 1975. М.: Наука,220 С.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Sm^{3+}, Eu^{3+}, La^{3+})

© 2015 Ю. В. Герасименко, С. В. Зайцев, М. В. Лобанов, А. В. Мананников, С. В. Хорольская

Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения
e-mail: am.niipm@gmail.com

В настоящее время при достигнутом для фотопреобразователей КПД, наряду с дальнейшим увеличением просветления, крайне актуальной становится проблема потерь солнечной энергии. Потери солнечной энергии обусловлены поглощением фотонов с энергией, большей ширины запрещенной зоны оптического покрытия, т. е. не вовлеченных в процесс генерации электронно-дырочных пар. Решение данной проблемы возможно за счет использования эффекта фотолюминесценции ионов редкоземельных металлов, обеспечивающих подгонку спектрального состава излучения при прохождении просветляющего покрытия к максимуму спектральной чувствительности фотопреобразователя. Среди перспективных материалов для использования в качестве основы покрытия с эффектом люминесценции выделяется диоксид титана, поскольку он обладает высокой прозрачностью, оптимальным показателем преломления, химической, радиаци-

онной и термической стойкостью в условиях работы солнечных батарей [1].

Целью данной работы является изучение влияния легирующей примеси ионов редкоземельных металлов Sm^{3+}, Eu^{3+}, La^{3+} на люминесцентные свойства пленок диоксида титана. Объектом настоящего исследования являлись оптические покрытия на основе диоксида титана с ионами редкоземельных металлов Sm^{3+}, Eu^{3+}, La^{3+} в диапазоне концентраций до 5 ат. % на подложках из монокристаллического кремния. Получение оксидных пленок проводилось методом вакуумного магнетронного реактивного распыления из составных мишеней (Ti-Eu, Ti-Eu-Sm, Ti-Eu-Sm-La) в газовой среде аргон-кислород. Толщина пленок задавалась током разряда магнетрона и временем осаждения.

Для исследования кристаллической структуры, морфологии поверхности и элементного состава были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 4—07, растровой электронной микроскопия (РЭМ) на базе микроскопа Jeol JSM-6510LV с энергодисперсионной приставкой Bruker X'Flash 5010. Люминесценцию возбуждали азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, при температуре 77 К, мощностью на выходе излучателя 3 кВт, длительностью импульса 8 нс и частотой следования импульсов 100 Гц. Спектры люминесценции в спектральной области 400—860 нм регистрировали с помощью дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого подключен фотоэлектрический умножитель (ФЭУ) R928P (Hamamatsu, Япония).

Согласно данным РЭМ были получены образцы пленок диоксида титана толщиной до 400 нм, обладающие достаточно однородной и гладкой поверхностью сразу после синтеза за счет смешивания частиц металлов при осаждении на подложке. Погрешность неоднородности поверхности по толщине составила 1—2 %. Исследования методом РФА позволили заключить, что покрытия имели поликристаллическую структуру и содержали фазы TiO_2 в модификациях анатаза и рутила. При этом процентного содержания легирующего редкоземельного элемента (или, в ряде случаев, нескольких элементов) оказалось недостаточно для образования фазы оксида или титаната этого элемента.

На рис. 1 представлен спектр люминесценции пленок диоксида титана, легированного европием (1); европием и самарием (2); европием, самарием и лантаном (3). По результатам исследования были идентифицированы следующие оптические переходы, наблюдаемые в электронной структуре покрытия (табл. 1).

Таблица 1. Оптические переходы, наблюдаемые в электронной структуре покрытия, напыленного из составной мишени Ti-Eu (образец 1); Ti-Ee-Sm (образец 2); Ti-Eu-Sm-La (образец 3)

Диапазон длин волн перехода λ, нм	Образец № 1 (Eu)	Образец № 2 (Eu-Sm)	Образец № 3 (Eu-Sm-La)
520—530	$^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, Eu	–	–
590—600	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, Eu
		$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ Sm
615—625	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, Eu
		$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, Sm
650—660	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ Eu
		$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, Sm
705—715	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ Eu

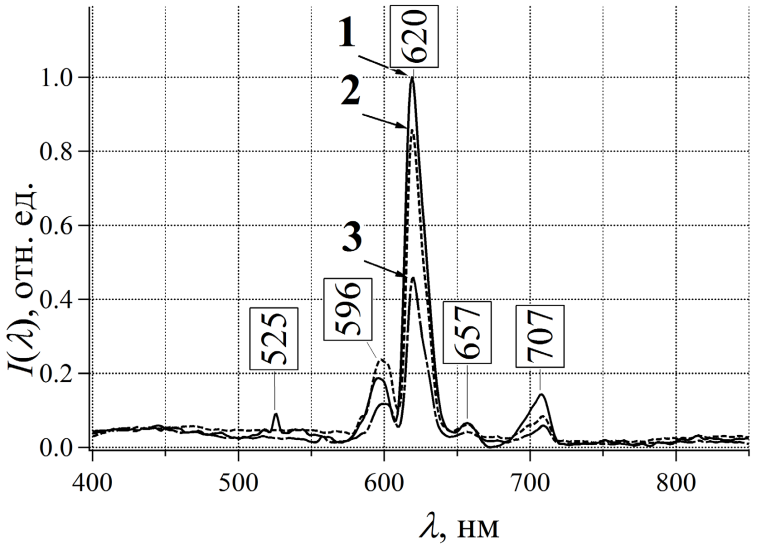


Рис. 1. Спектры люминесценции пленок диоксида титана, легированного европием (1), европием и самарием (2), европием, самарием и лантаном (3)

Совместное легирование несколькими редкоземельными элементами представляет интерес, так как эти элементы имеют схожие энергии возбуждения и область длин волн поглощения и испускания излучения в исследуемом диапазоне, что подтверждено явно выраженной интенсивностью пиков на рис. 1. Наиболее подходящим редкоземельным металлом, повышающим выход фотолюминесценции, является европий. Максимально заполненная неспаренными электронами *f*-орбиталь европия обеспечивает набольшую вероятность возбуждения и излучения фотонов этими электронами по сравнению с другими лантаноидами. Пленкам, легированным европием, по интенсивности люминесценции несколько уступали пленки, легированные одновременно европием и самарием. По-видимому, это произошло в связи с увеличением концентрации ионов в решетке диоксида титана до определенного предела, и привело к эффекту концентрационного затухания люминесценции вследствие взаимодействия между самими ионами Eu^{3+}–Eu^{3+}, Eu^{3+}–Sm^{3+}, Sm^{3+}–Sm^{3+}, и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

С. В. Зайцев, Ю. В. Герасименко, М. В. Лобанов, А. М. Ховив. Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок систем Ti-Nb // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 163—167.

УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭНДО- И ЭКЗОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ КАК МЕР ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ РАЗВИТИЯ КАРИЕСА ЭМАЛИ

© 2015 Д. Л. Голощапов[1], П. В. Середин[1], Ю. А. Ипполитов[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко
e-mail: paul@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363, факс: 8 (473) 2208363

Фундаментальными основами, ведущими к получению информации, необходимой для развития технологии восстановлении эмали зуба человека, являются данные об изменении структурных, морфологических и адсорбционных характеристик эмали зуба, а также понимание процессов, протекающие на уровне нанокристаллов эмали. К таким процессам относятся этапы минерализации/деминерализации происходящие на границе эмаль/биопленка/ротовая жидкость Детектирование данных процессов крайне затруднительно, так как зуб является «живой» системой, находящейся в особой, «открытой» постоянному обмену веществ, среде. Последние исследования, включающие изучение биопленки на поверхности зуба [1], проводящей функции эмали [2], фазового и элементного состава различных частей и участков зубного матрикса [3, 4], характера деминерализации и возможностей его обратимости [5], помогли понять значимость микрофлоры ротовой полости [6] и установить возможные методы обнаружения кариесогенных образований на ранних стадиях развития [7].

Следует отметить, что органические вещества, в органоминеральном комплексе зуба представляют собой «тканевой барьер» для проникновения микроорганизмов и обеспечивают минеральный обмен к неорганическому комплексу зуба. При кариозном процессе происходит потеря органических веществ — деорганизация в твердых тканях зубов в зоне, прилегающей к очагу деминерализации. Большое влияние, как на минеральный обмен так микрофлору ротовой полости в целом оказывает состав слюны. Для поддержания последнего на должном уровне существуют различные методы.

Мерами предупреждения развития кариеса служат экзогенные формы профилактики (использование зубных паст и различных ополаскивателей) и эндогенные формы (жевательные таблетки). Данные подходы, имея одинаковой целью: создание определенной микрофлоры ротовой полости, отличаются в способах доставки необходимых веществ к приграничным областям эмали. Первые заключаются в механическом нанесении паст и составов на поверхность эмали, тогда как вторые предполагают поддержание необходимого состава ротовой жидкости на ферментативном уровне — за счет всасывания определенных веществ через желудочно-кишечный тракт (ЖКТ)

Целью данного исследования являлось установление эффективности использования эндо- и экзогенных методов в качестве профилактики кариозных заболеваний человеческой эмали и установление влияние данных мер на процесс реминерализации зубной эмали.

В процессе решения поставленной задачи нам удалось установить, методами ИК-спектроскопии, что применение аппликаций — в виде зубных паст носит кратковременный характер — состав ротовой жидкости по уровню содержания фосфатных групп максимален в первые полчаса, после применения, а в последствии снижается к первоначальному уровню. Данное заключение позволяет утверждать, что на многократного повторяющиеся циклы деминерализации/реминерализации экзогенная профилактика, кроме механической очистки поверхности эмали, не оказывает существенного влияния. Применение эндогенной формы профилактики выявило более длительный характер воздействия, заключающийся в общем повышении концентрации фосфорсодержащих групп в составе ротовой жидкости, что может служить основой для методики процесса реминерализации приповерхностных слоев эмали зуба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maske T. T., et al.* A biofilm cariogenic challenge model for dentin demineralization and dentin bonding analysis // Clin. Oral Investig. 2014. V. 19. No. 5. P. 1047—1053.

2. *Soares D. G., et al.* Effective tooth-bleaching protocols capable of reducing H2O2 diffusion through enamel and dentine // J. Dent. 2014. V. 42. No. 3. P. 351—358.

3. *Al-Jawad M.* Creative approaches in biomimetic materials research // Mater. Today. 2014. V. 17. No. 7. P. 312—313.

4. *Colaço M. V., et al.* Synchrotron X-ray diffraction characterization of healthy and fluorotic human dental enamel // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. No. 10. P. 1578—1585.

5. *Tschoppe P., et al.* Enamel and dentine remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes // J. Dent. 2011. V. 39. No. 6. P. 430—437.

6. *Andrade M. R., et al.* Role of saliva in the caries experience and calculus formation of young patients undergoing hemodialysis // Clin. Oral Investig. 2015. P. 1—8.

7. *Seredin P., Goloshchapov D., Prutskij T., Ippolitov Y.* Phase Transformations in a Human Tooth Tissue at the Initial Stage of Caries // PLOSONE2015. T. 10. No. 4. P. 1—11.

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ Fe-Co-P-B

© 2015 А. М. Гришин, В. С. Игнахин, Л. А. Луговская, Р. Н. Осауленко, Д. А. Прахова

Петрозаводский государственный университет
e-mail: Liubov_L@mail.ru, тел.: 8 (8142) 719671

В настоящее время среди множества магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов наилучшее сочетание магнитных свойств достигнуто в лентах на основе Fe-Co-Ni, полученных методом быстрой закалки из переохлажденного жидкого состояния. Широко известны, коммерциализированы и промышленно выпускаются ленты номинального состава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$. В работах [1, 2] показано, что замещение в лентах Ni на Co приводит к улучшению магнитных свойств. При этом исследование влияния вариаций состава лент на магнитные свойства не проводилось.

В настоящей работе проводилось исследование кинетики кристаллизации и структуры $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$ с ξ=25, 32, 35. Ленты получались быстрой закалкой жидкого расплава. Для этого заготовка, полученная индукционной плавкой смеси химически чистых Fe, Co, B и Co_2P в аргоновой атмосфере, нагревалась индуктором в атмосфере Ar до температуры, превышающей на 100—120 K температуру плавления (T_m =1313 K), после чего сплав выдавливался через сопло в кварцевой ампуле на наружную поверхность быстро вращающегося массивного медного колеса. Полученные таким образом ленты являются рентгеноаморфными.

Были проведены калориметрические исследования полученных материалов, с целью определения температурной границы использования быстрозакаленных лент. Нагревание образцов проводилось в двух режимах: 1) ***изохронном*** — с различными постоянными скоростями нагрева α = 2.5, 5, 10, 20 и 40 K/min (рис. 1) и 2) ***изотермическом*** — быстрый нагрев до заданной температуры T и далее выдержка образца при неизменном ее значении заданное время (рис. 2).

Для всех образцов характерно образование экзотермических пиков на термограммах (рис. 1, 2). При этом, при изохронном нагреве максимальную температуру кристаллиза-

ции имеет образец $Fe_{55}Co_{25}P_{14}B_6$, минимальную — $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$. Из зависимостей температур кристаллизации T_x от скорости нагрева α на основе теории Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами были определены активационные энергии атомных переходов из аморфного в кристаллическое состояние, которые составляют: $Q(Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6)$ = 50640 K, $Q(Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6)$ = 46620 K, $Q(Fe_{55}Co_{25}P_{14}B_6)$ = = 51500 K. На термограммах в изотермическом нагреве наблюдался так называемый ***инкубационный эффект*** — время задержки кристаллизации t_{inc} зависит от близости температуры T к температуре кристаллизации T_x. Показано, что энергии активации для зависимостей $T_x(\alpha)$ и $t_{inc}(T)$ совпадают.

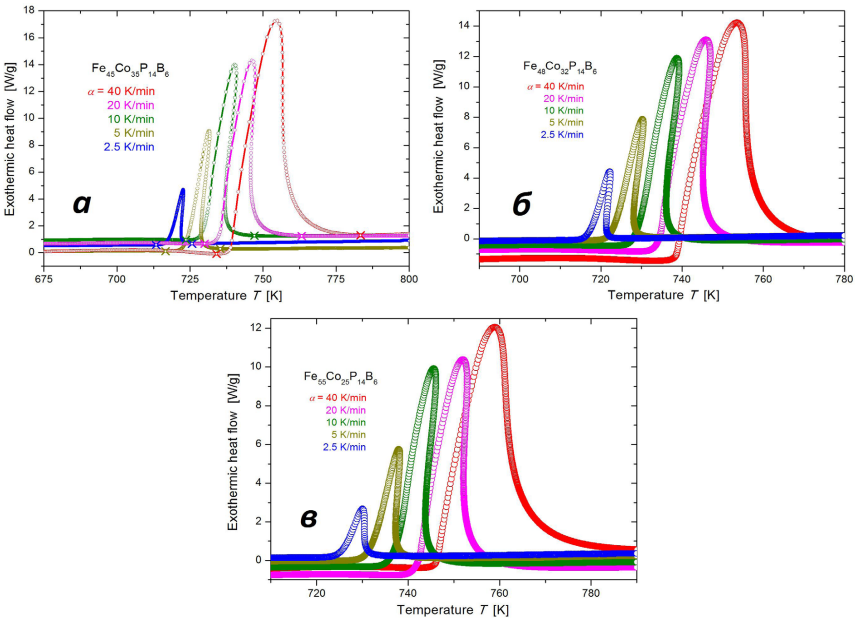


Рис. 1. Термограммы изохронного нагрева для различных скоростей нагрева и номинального состава лент: а) $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$; б) $Fe_{55}Co_{25}P_{14}B_6$; в) $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$

Рентгеновский дифракционный анализ показал, что при отжиге лент происходит образование двух основных кристаллических фаз: о. ц.к. α-FeCo (ICSD-56273) и тетрагональной FeCoPB, аналогичной фазе $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (ICSD-614132). В отожженном образце $Fe_{55}Co_{25}P_{14}B_6$ наблюдается уменьшение концентрации фазы α-FeCo и увеличение концентрации фазы FeCoPB (рис. 3). Методом полнопрофильного анализа было проведено уточнение процентного содержания фаз и их структурных параметров.

Результаты дифракционного эксперимента, полученного в MoK_α излучении, для исходных аморфных лент были обработаны с использованием метода Уоррена—Финбака [3]. Для кристаллических фаз и α-FeCo и FeCoPB из координат атомов были рассчитаны радиусы координационных сфер r_{ij} и координационные числа N_{ij} пар атомов и построены теоретические кривые распределения парных функций $D(r)$. Показано, что положение максимумов на экспериментальных кривых $D(r)$ лучше согласуется с таковыми для кристаллической фазы FeCoPB, то есть ближний порядок в аморфных лентах формируется по типу данной фазы.

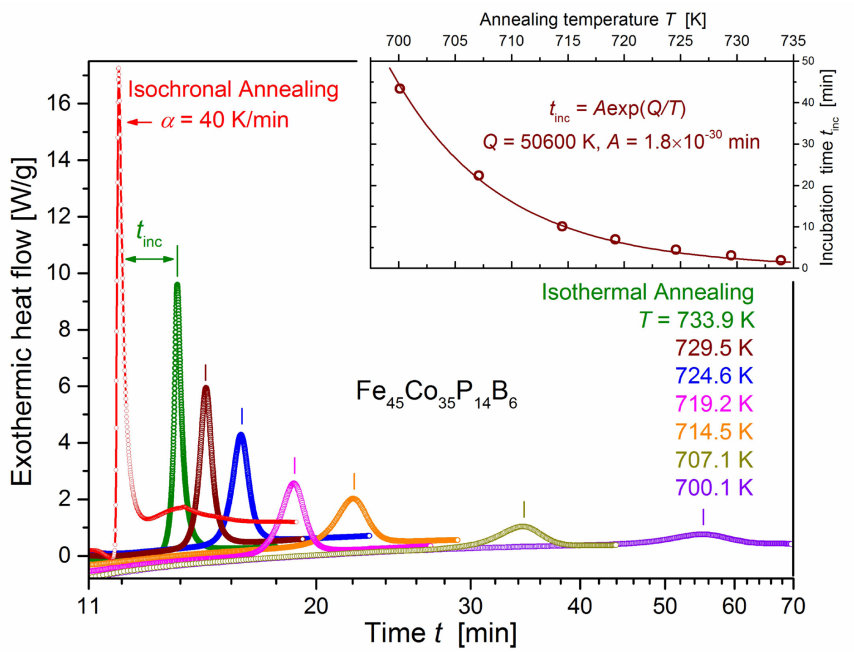


Рис. 2. Термограммы изотермического нагрева образца $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$ для различных значений заданной температуры

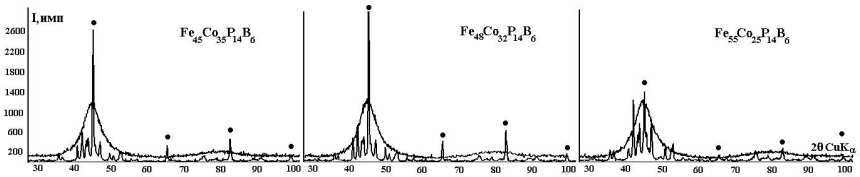


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности рассеяния отожженных образцов в сравнении с рентгенограммами исходных лент (CuK_α), • — линии фазы α-FeCo

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hollmark* M., *Tkatch V. I., Grishin A. M., Khartse S. I.* // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. V. 37. P. 2278.

2. *Tkatch V. I., Grishin A. M., Khartsev S. I.* // Materials Science and Engineering. 2002.V. A337. P. 187

3. *Алешина Л. А., Фофанов А. Д.* Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 88 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2015 М. С. Гущин[1], Д. Л. Голощапов[1], П. В. Середин[1], Э. П. Домашевская[1], Е. А. Азарова[2], Д. Ю. Харитонов[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко
e-mail: ftt@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363, факс: 8 (473) 2208363

Большой вклад в восстановление функции кости и интеграции имплантатов вносит морфологическая организация остеопластических материалов: пористость, объемная доля пор, их форма и распределение по размерам, удельная площадь поверхности [1]. Заданная морфология необходима для проникновения клеток костной ткани внутрь имплантата и его включение в процесс остеогенеза. Предполагается, что для достижения необходимой биорезорбции в организме человека пористый имплантат должен содержать систему взаимосвязанных, открытых и сопряженных между собой пор. Распределение по размерам этих пор должно находиться в пределах 50—500 μк — аналогично костной ткани человека. При этом нижняя граница — 50 μк — может быть значительно меньше ~ 10—100 нм, одновременно и верхняя граница может быть больше 500 μк, в зависимости от природы самого материала, скорости его деградации и области применения. С учетом большого разнообразия форм костной ткани требуются биоматериалы с различными характеристиками [2].

Для исследования в данной работе были выбраны материалы группы «Клипдент» на основе трикальций фосфата и материалы «Биопласт-Дент», которые представляют собой высокоочищенный, биопластический материал с сохраненной природной структурой на основе ксеноколлагена и костного гидроксиапатита. Данные образцы фирмы «ВладМиВа» сопоставлялись с образцом губчатой кости нижней челюсти человека. По имеющимся представлениям все образцы относятся к фосфатам кальция, а именно гидроксиапатиту кальция и β-трикальцийфосфату с разной морфологической организацией. Биологические материалы («Биопласт-Дент» и образец кости) содержат органическую составляющую, относимую к белку коллагену, и в случае «Биопласт-Дента» в состав органической части также входят сульфатированные гликозаминогликаны [4].

Для определения фазового состава материалов использовалась рентгеновская дифрактометрия. Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре Thermo ARL X-TRA (ЦКПНО ФГБОУ ВПО ВГУ) с использованием Cu Kα –1 излучения (λ=1,5406 Å) в интервале углов 10°-90° с шагом 0.1°. Рентгенофазовый анализ осуществлялся с использованием базы данных ICDD (International Center for Diffraction Data). Для выявления различий в составе органического матрикса образцов была использована инфракрасная Фурье спектроскопия. Все материалы исследовались методом НПВО прибора VERTEX-70 фирмы Bruker. Для анализа морфологии образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610A.

Проведение рентгенофазового анализа позволило установить, что материалы группы «Клипдент» имеют одинаковый фазовый состав и относятся к трикальций фосфату. Образцы группы «БиопластДент» и образец костной ткани человека сопоставлялись как с образцами базы данных, так и с синтетическим гидроксиапатитом кальция, полученным по методике [3]. Из сопоставления дифрактограмм данных образцов, было установлено то, что и костная ткань и материал «Биопласт-Дент» являются гидроксиапатитом кальция. Однако дифрактограммы биогенных образцов имеют более широкие линии, чем рефлексы синтезированного гидроксиапатита, размеры которого составляют ~ 35 нм [3], что отвечает известным данным о нанокристаллической природе биоапатита.

Результаты ИК-спектроскопии для образцов группы «Клипдент» показали присутствие мод трикальций фосфата. Сопоставление спектров биогенных материалов показало то, что как и в костной ткани, так и в материале «Биопласт-Дент» присутствуют моды колебаний, относимые к гидроксиапатиту кальция и к амидным составляющим белка коллагена. Следует отметить, что интенсивность и положение мод амидных составляющих в образцах костной ткани человека и «Биопласт-Дент», синтезированного из кости крупного рогатого скота, неодинаковы. Перераспределение интенсивности мод в спектрах образца «БиопластДент» может означать наличие белковых структур другой природы по сравнению с костной тканью человека, оставшихся после обработки БД.

При рассмотрении образцов методом СЭМ было установлено, что материалы, применяющиеся на данный момент в стоматологии — как группы «Клипдент», так и «Биопласт-Дент» — морфологическим строением отличаются от губчатой костной ткани челюсти человека. Группа образцов «Клипдент» не обнаруживает пор ни на макро-, ни на микроуровне. Для образца костной ткани при увеличении в х50 раз было обнаружено наличие макропор с размерами более 500 μм, в то время как для образца «Биопласт-Дент» размер пор в среднем находится в интервале ~ 10—250 μм. При увеличении в х900 раз образцы костной ткани и «Биопласт-Дент» показывают схожую морфологию. Размер наблюдаемых пор составляет ~ 5—10 μм, что указывает на подобную микропористость используемого материала «Биопласт-Дент» и костной ткани. При значительно большем увеличении в х50000 раз наблюдаемые отличия в морфологической организации материалов на субмикронном уровне могут быть связаны с органической составляющей образцов (белка коллагена). Он присутствует как в губчатой кости человека, так и в материале «Биопласт-Дент», однако в последнем он подвергался химическому и механическому воздействию при получении материала.

Таким образом, изучение морфологии образцов показало, что в материале «Клипдент» не обнаруживается пористость на субмикронном уровне, которую показывают образцы костной ткани человека и материал «Биопласт-Дент». Последний имеет схожую с костной тканью человека морфологию и систему сопряженных пор. На микроуровне в материале «Биопласт-Дент» присутствуют поры, совпадающие по размерам с костной тканью ~ 5—10 μм. Однако на макроуровне в губчатой костной ткани нижней челюсти человека, кроме микропор, проявляются макропоры с размерами более 500 μм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волова Т. Г., Шишацкая Е. И., Миронов П. В.* Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие. Красноярск: ИПК СФУ, 2009.

2. *Гурин А.Н, Петрович Ю. А.* Карбонатгидроксиапатит как фактор структурно-функциональной организации минерализованных тканей в норме и при патологии. Перспективы применения в костнопластической хирургии // Stomatologiia (Mosk). 2009. V. 2. P. 76—79

3. *Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P.* Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // Ceramics International 39. 2013. P. 4539—4549.

4. Хирургические остеопластические материалы «Биопласт-Дент» и «Клипдент», методическое руководство. ООО «Торговый Дом ВладМиВа»: www.vladmiva.ru, С. 20.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АНТИМОНИДА ИНДИЯ НА ЕГО РЕАКЦИЮ С ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРОЙ

© 2015 А. П. Давыгора[1], Д. С. Добровольский[1], Ю. В. Сыров[1], Е. В. Молодцова[2]

[1]Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
[2]АО «Гиредмет»
e-mail: yvsyrov@yandex.ru, тел.+7 (499) 2460018

Антимонид индия широко применяется для изготовления фотоприемников ближнего ИК-диапазона (1 ÷ 5 мкм), а также датчиков магнитного поля. Высокая подвижность носителей заряда (для электронов $(5 \div 6)\cdot 10^5$ см^2/(В·с)), обусловленная их малой эффективной массой, а также прямая зонная структура, благодаря которой наблюдаются малые времена жизни неосновных носителей заряда, делают данный материал перспективным для изготовления сверхвысокочастотных полупроводниковых приборов. Так в лабораторных условиях на основе антимонида индия уже изготовлены транзисторы, работающие на частотах ~ 300 ГГц [1].

В полупроводниковых приборах антимонид индия контактирует с другими веществами, поэтому при разработке технологии важным является знание химических свойств антимонида индия. Для пассивации поверхности антимонида индия используется сера [2]. Известно, что при взаимодействии газообразной серы с антимонидом индия на поверхности последнего образуется двухслойная структура In_2S_3-Sb [3]. Нами исследовано влияние степени легирования антимонида индия на скорость его химической реакции с газообразной серой.

Для исследований использовали монокристаллический антимонид индия, выращенный методом Чохральского в направлении <100>. Слитки выращивали нелегированные, легированные теллуром, а также легированные германием. Из слитков перпендикулярно оси роста вырезали пластины, толщиной 2 мм, из которых затем нарезали образцы размером 5×5×2 мм^3. Концентрация носителей заряда в них при температуре 77 К составляла: в нелегированных $n = (3\div 4)\cdot 10^{14}$ см$^{-3}$, легированных теллуром $n = 1\cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, легированных германием $p = 2\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Данные образцы после механической шлифовки и химической полировки взвешивали с точностью $2\cdot 10^{-5}$ г, помещали в кварцевые ампулы специальной формы, содержащие серу и кварцевую крошку, откачивали до давления $3\cdot 10^{-5}$ бар и запаивали. Далее ампулы помещали в вертикальную печь, предварительно нагретую до температуры отжига (от 350 до 460 °С), и выдерживали там заданное время (от 1 до 16 часов). После отжига ампулы извлекали из печи и закаливали в воду. Затем ампулы вскрывали и образцы снова взвешивали. Было установлено, что в пределах точности экспериментов степень легирования антимонида индия не оказывает влияние на кинетику его взаимодействия с газообразной серой. Электронно-микроскопические исследования поверхности и сколов некоторых образцов также не показали заметного отличия морфологии поверхностей в зависимости от легирования.

На наш взгляд результаты экспериментов можно объяснить тем, что из-за небольшой ширины запрещенной зоны антимонида индия при температуре отжигов положение уровня Ферми (химического потенциала) определялось главным образом собственными носителями заряда и не зависело от предварительного легирования материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Datta S., Ashley T., et al.* 85nm Gate length enhancement and depletion mode InSb quantum well transistors for ultra high speed and very low power digital logic applications, Electron Device Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International Dec. 5. 2005. P. 763—766.

2. *Львова Т. В., Дунаевский М. С., Лебедев М. В., Шахмин А. Л., Седова И. В., Иванов С. В.* Химическая пассивация подложек InSb (100) в водных растворах сульфида натрия // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 5. С. 710—716.

3. *Сыров Ю. В.* Особенности взаимодействия антимонида индия с серой. Материалы Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010». Воронеж, 2010. Т. 1. С. 453—454.

КИНЕТИКА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ

© 2015 И. М. Давыдова[1], Т. Н. Мельник[1], В. М. Юрченко[1], Э. П. Фельдман[2]

[1]Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
e-mail: i. m.davydova@mail.ru, тел.: 38 (062) 3113859
[2]Институт физики горных процессов НАН Украины,
e-mail: feldman@depm.fti.ac.donetsk.ua, тел.: 38 (062) 3113859

Перемещение примеси из объема материала по направлению к границе часто дополняется разного рода перегруппировками примесных атомов в плоскости самой границы раздела. Такого рода передвижения могут быть вызваны как свойствами границы (не все участки поверхности раздела могут быть в силу тех или иных причин заняты слоем примеси) так и фазовыми переходами на поверхности, протекающими одновременно с накоплением примеси. Вопрос о кинетике процесса сегрегации, включающего в себя фазовое преобразование поверхности, является весьма сложным, но представляющим значительный интерес с практической точки зрения [1—4].

Ω-потенциал примеси на поверхности полубесконечного твердого раствора внедрения в расчете на одно место на поверхности в приближении Горского — Брегга — Вильямса имеет следующий вид:

$$\omega(c_s,T) = (u_0-\mu)c_s + zc_s^2u_{AA}/2 + \\ +Tc_s\ln c_s + T(1-c_s)\ln(1-c_s) \qquad (1)$$

где c_s — концентрация примеси в сегрегационном слое на поверхности, z — «поверхностное» координационное число, u_0 — понижение энергии системы твердый раствор — слой сегрегации при выходе единичного атома примеси из ее объема в сегрегационный слой, u_{AA} — энергия парного межатомного взаимодействия, μ — химический потенциал.

Если имеет место притяжение между примесными атомами, $u_{AA} < 0$, то при температуре ниже $T_k = z|u_{AA}|/4$ на кривой $\omega(c_s)$ присутствуют 2 минимума и максимум. Следовательно, при взаимном притяжении атомов примеси на поверхности и при температуре ниже критической возможны два устойчивых состояния поверхностной системы с концентрациями c_{s1}, c_{s3}. Состояние с $c_s = c_{s2}$ является абсолютно неустойчивым (максимум $\omega(c_s)|_T$).

Какой именно из минимумов будет наинизшим, зависит от значения химического потенциала примеси в объеме μ. Из (1) устанавливается взаимозависимость между объемной и поверхностной концентрациями в равновесном состоянии (изотерма Фаулера):

$$c = \frac{c_s}{1-c_s}\exp(u_0 + zu_{AA}c_s/T) \qquad (2)$$

с тремя особыми точками при $u_{AA} < 0$ и $T < T_k = z|u_{AA}|/4$ (максимум в точке c^*_{s1}, минимум при c^*_{s2}, точка перегиба при $c_s = 1/2$),

$$c^*_{s1,2} = \left(1 \pm \sqrt{1-T/T_k}\right)/2.$$

При такой объемной концентрации c_0, что $c(c^*_{s2}) < c_0 < c(c^*_{s1})$, системе приходится делать выбор между двумя устойчивыми состояниями с c_{s1} и c_{s3}.

Если $\omega(c_{s1}) > \omega(c_{s3})$, сначала достигается возможное, но не наиболее выгодное из равновесных состояний.

В этом случае выделяются 4 основных стадии неоднородной сегрегации.

1) Начальная стадия накопления примесей на поверхности раздела, $0 < c_s < c_{s1}$.

Если выбрать в качестве масштаба времени δ^2/D, D — коэффициент диффузии примеси в объеме матрицы, то асимптотически $c_s(t) \approx 2c_0\sqrt{t}/\sqrt{\pi}$ при $t < K^2$, $K \equiv \exp(|u_0|/T)$ и $c_s(t) \approx c_{s1}\left[1 - (\partial c/\partial c_s)\big|_{c_{s1}} \sqrt{t}/\sqrt{\pi}\right]$ при $t > K^2$.

2) Вторая стадия, $c_s \approx c_{s1}$. Представляется возможным образование на поверхности малой области радиуса r с концентрацией $c_{s3}{}^k$, которую можно рассматривать как зародыш новой фазы. При этом область поверхности на расстоянии R, $r << R$ вокруг зародыша обедняется примесью. Средняя концентрация остается неизменной.

Время ожидания зародыша критического размера, способного к дальнейшему развитию — длительность второго этапа сегрегационного процесса.

3) Нарастание значения средней концентрации при неоднородной сегрегации, $c_{s1} < c_s < c_{s3}{}^k$.

К моменту ее начала на поверхности сформируется система островков размером r_c с концентрацией $c_{s3}{}^k$ и «матрица» с концентрацией c_{s1}^k. Относительная суммарная площадь островков определяется правилом рычага и равна $(c_{s1} - c_{s1}^k)/(c_{s3}^k - c_{s1}^k)$

Нарастание средней концентрации за счет роста островков с большой ($c_{s3}{}^k$) концентрацией примесей описывается приближенно как $c_s(t) \approx c_{s1} + (c_0 - c^k)\sqrt{t}$ на протяжении времени $t_* \approx \left(c_{s3}^k - c_{s1}^k/c_0 - c^k\right)^2$.

4) Четвертая стадия, $c_{s3}^k < c_s < c_{s3}$.

Нарастание средней концентрации на поверхности от $c_{s3}{}^k$ до c_{s3} проходит аналогично первой стадии, в два шага, на первом из которых (длительностью порядка $\left(c_{s3}^k - c_{s3}/c_0 - c^k\right)^2$) имеет место закон $\sqrt{t}$, сменяющийся приближением к равновесию по закону обратного корня.

Таким образом, соотношение между длительностями разных этапов сегрегации определяется различными параметрами системы. Время первоначального увеличения концентрации зависит от степени уменьшения энергии матрицы при выходе примесного атома из ее объема на поверхность. Продолжительность этапа зарождения новой фазы зависит в большей степени от энергии межатомного взаимодействия примесей в сегрегационном слое, а также от других характеристик поверхности — коэффициента поверхностной диффузии, энергии границы зародыша и, в большой степени, от концентрации примеси в объеме материала. Третий и четвертый этапы от этих величин уже не зависят, и их длительность определяется формой кривой омега — потенциала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Militzer M., Wieting J.* // Acta Met. 1986. V. 34. P. 1229.

2. *Jager I.* // Surf. Sci. 1998. V. 398. P. 354.

3. *Stefanovich L. I., Feldman E. P., Yurchenko V. M., Krajnikov A. V., Williams D. B.* // Surf. Sci. 2003. V. 545. P. 99.

4. *Gumen L. N., Feldman E. P., Yurchenko V. M., Melnik T. N., Krokhin A. A.* // Surf. Sci. 2000. V. 445. P. 526.

ЭНЕРГИЯ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2015 Б. М. Даринский, И. В. Нечаев

Воронежский государственный университет
e-mail: nechaev_iv@chem.vsu.ru

Титанат бария является наиболее изученным сегнетоэлектриком, для которого существуют три точки Кюри. При этих температурах в кристалле происходят смещения иона титана из симметричного положения в центре куба, и симметрия понижается от кубической до тетрагональной, ромбической и ромбоэдричекой [1] (рис. 1). Такое смещение приводит к появлению поляризации, величина которой связана с величиной сдвига центрального иона.

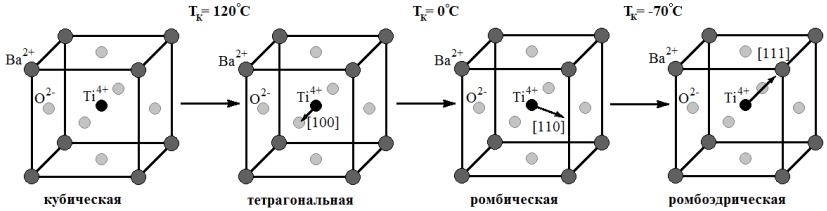


Рис. 1. Фазовые переходы в $BaTiO_3$

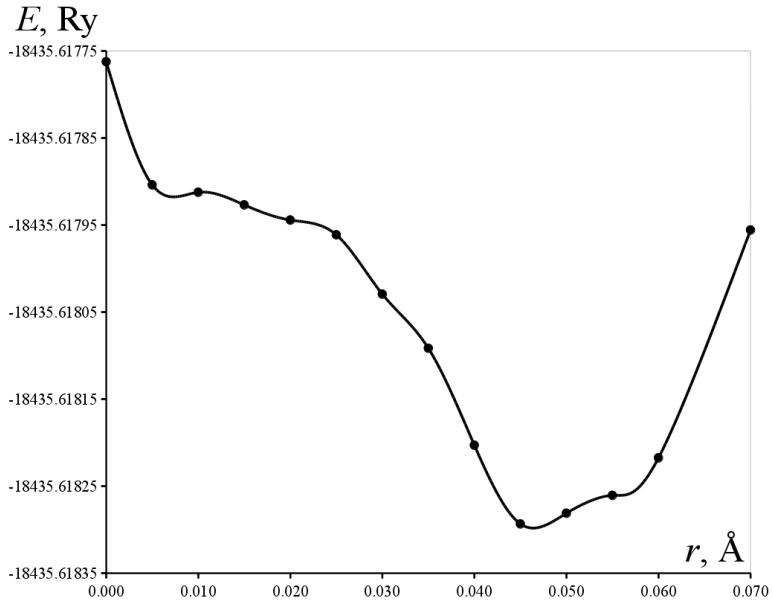


Рис. 2. Изменение полной энергии при смещении Ti^{4+} вдоль направления [100]

Для объяснения природы сегнетоэлектричества в этом кристалле были развиты представления о дальнодействующих электрических полях диполей, мягкой фононной моды, кооперативном эффекте Яна-Теллера [1—3]. Целью настоящей работы явилось исследование локальных механизмов смещения иона титана из центра ячейки, обусловленных перестройкой волновых функций.

Расчёты проведены в рамках теории функционала плотности (функционал Wu-Cohen [4]) с использованием метода линеаризованных присоединённых плоских волн [5] в программном пакете Wien2k [6], предназначенном для расчёта характеристик бесконечного кристалла. В данной работе для $BaTiO_3$ был произведён ряд смещений иона Ti^{4+} вдоль ребра куба и вычислены энергии при каждом смещении. Полученная зависимость изображена на рис. 2. Эта зависимость показывает, что энергия кристалла уменьшается при удалении атома титана от центра куба и достигает минимума при смещении 0.0465 ангстрем. Таким образом, положение атома Ti в центре элементарной ячейки при нулевой температуре является неустойчивым. Величина энергетической ямы составляет 0.007 эВ.

Установлена зависимость смещения атомов кислорода и компонент деформации ячейки кристаллической решётки от смещения атомов титана из симметричного положения. Рассчитана полная, локальная и парциальная зонная структура кристалла при различных положениях атома Ti, проведён анализ влияния изменения симметрии кристалла на её характеристики. Аналогичные результаты приведены для зарядовой плотности и плотности состояний. Обнаружено существенное изменение локальной плотности состояний на атомах Ba при смещении Ti. Проведённые расчёты согласуются с представлениями о том, что причиной возникновения сегнетоэлектричества в $BaTiO_3$ является неустойчивое положение атома Ti в центре элементарной ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва: Наука, 1983. 240 с.

2. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики. М: Мир, 1981. 736 с.

3. *Берсукер И. Б., Полингер В. З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.

4. *Wu Z.* More accurate generalized gradient approximation for solids // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 235116.

5. *Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.* Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 1706—1719.

6. *Kohler B., et al.* Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN // Comp. Phys. Comm. 1996. V. 94. P. 31—48.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С АНТИМОНИДОМ ИНДИЯ

© 2015 Д. С. Добровольский[1], А. П. Давыгора[1], Ю. В. Сыров[1], Е. В. Молодцова[2]

[1]Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова,
[2]АО «Гиредмет»
e-mail: yvsyrov@yandex.ru, тел.+7 (499) 2460018

В настоящее время антимонид индия широко применяется для изготовления фотоприемников инфракрасного диапазона, а также датчиков магнитного поля. Прямая зонная структура, обеспечивающая малое время жизни неосновных носителей заряда, а также наибольшая для полупроводников A^3B^5 подвижность носителей заряда делают этот материал перспективным для изготовления приборов, работающих на очень высоких частотах, вплоть до нескольких сотен гигагерц. Многие технологические операции при изготовлении приборной структуры требуют использования температур существенно выше комнатной. При этом между антимонидом индия и окружающими его веществами могут происходить химические реакции, в связи с которыми возможно изменение электрофизических параметров как самого InSb, так и других компонентов приборной структуры. Одним из наиболее часто встречающихся химически активных веществ является кислород, поэтому настоящая работа посвящена изучению взаимодействия кислорода с антимонидом индия.

Для исследований использовался нелегированный монокристаллический антимонид индия, выращенный по методу Чохральского в направлении [100]. Из слитка вырезали пластины толщиной 2 мм перпендикулярно направлению роста, а из этих пластин вырезали квадратные образцы размером 5×5×2 мм^3. Эти образцы шлифовали, удаляя с каждого торца ~ 100 мкм, а затем химически полировали в травителе СР-4. Образцы имели электронную проводимость, концентрация носителей заряда в них составляла $(3\div4)\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, подвижность $(5.5\div6.2)\cdot10^5$ см^2/(В·с). Образцы взвешивали с точностью $2\cdot10^{-5}$ г. Для отжига в атмосфере кислорода данные образцы помещали в кварцевые ампулы, снабженные перетяжкой, под которой размещался источник кислорода — хлорат калия с примесью диоксида марганца в качестве катализатора. Поверх хлората калия насыпали слой кварцевой крошки для предохранения образца InSb от брызг хлората калия в процессе разложения. Далее ампулы откачивали до остаточного давления ~ $3\cdot10^{-5}$ бар и запаивали. Затем ампулы помещали в вертикальную печь, предварительно нагретую до температуры отжига. После окончания отжига ампулы закаливали в воду, вскрывали и извлекали образцы.

В результате отжигов в атмосфере кислорода образцы приобретали золотистый оттенок, характерный для оксида индия (III). Извлеченные из ампул образцы снова взвешивали. Оказалось, что в пределах погрешности эксперимента масса образцов практически не изменяется. Это обстоятельство указывает на то, что в химической реакции с кислородом участвуют лишь приповерхностные области образцов антимонида индия. Поскольку масса кислорода в ампулах существенно превышала погрешность изменения массы образца, то есть кислород во время отжигов практически не расходовался, можно считать, что отжиги проходили при постоянном давлении. Исследования поверхности образцов с помощью растрового электронного микроскопа, снабженного блоком рентгенолюминесцентного анализа показали, что поверхность образца является однородной, элементный состав — In: Sb: O ≈ 1: 1:3. С учетом химических свойств индия и сурьмы можно ожидать, что на поверхности образцов присутствуют оксиды In_2O_3 и Sb_2O_3. На дифрактограммах поверхности образцов также присутствуют дифракционные пики, соответствующие оксидам индия и сурьмы, а также элементарной сурьме. Электронная микроскопия скола образца показывает, что кислород на поверхности образца присутствует в субмикронном слое, под которым находится антимонид индия.

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ИНТЕРФЕЙСАХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/A\text{-}Si)_{40}$ И $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$

© 2015 Э. П. Домашевская[1], В. А. Терехов[1], С. Ю. Турищев[1], Д. Е. Спирин[1], А. В. Чернышев[1], Ю. Е. Калинин[2], В. Г. Ситников[2]

[1]Воронежский государственный университет,
[2]Воронежский государственный технический университет
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Многослойные наноструктуры (МНС) получали путем ионно-лучевого напыления в атмосфере аргона на поверхность вращающейся ситалловой подложки из двух мишеней, одна из которых была металлическая пластина сплава $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$, а второй мишенью была пластина из кварца (SiO_2) или кремния. Исследования методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРЭС) и рентгеновской дифракции (РД) электронно-энергетического строения и фазового состава МНС показывают, что независимо от ожидаемого состава прослойки (аморфный кремний или диоксид) на интерфейсах металлический слой/прослойка образуются слои силицидов *d*-металлов, преимущественно силицидов кобальта разного состава. Толщина силицидных интерфейсов в МНС с оксидными прослойками (серия О) оказывается значительно меньше наименьшей толщины прослойки 0.5 nm в образце О1, и в более толстых прослойках центральный слой остается оксидным, как в образце О3 (рис. 1) При проведении количественного анализа фазового состава исследуемых образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам кремния Si $L_{2,3}$ были использованы алгоритм и разработанная нами математическая методика анализа сложной формы рентгеновского эмиссионного спектра валентной полосы образца путем сравнения моделированного спектра (сплошная линия) из нескольких эталонных спектров кремния Si $L_{2,3}$ от известных фаз эталонных образцов с экспериментальным спектром. Результаты моделирования фазового состава приведены справа от каждого спектра вместе с толщиной исследуемого слоя МНС.

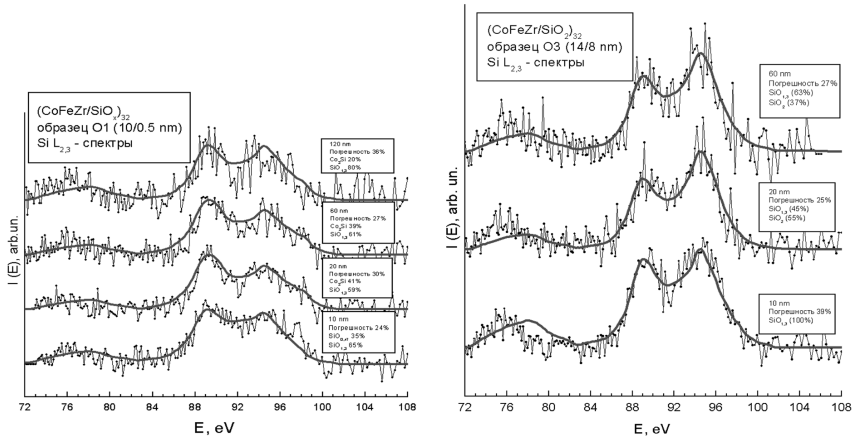


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры образцов О1 и О3 и результаты моделирования (сплошная кривая)

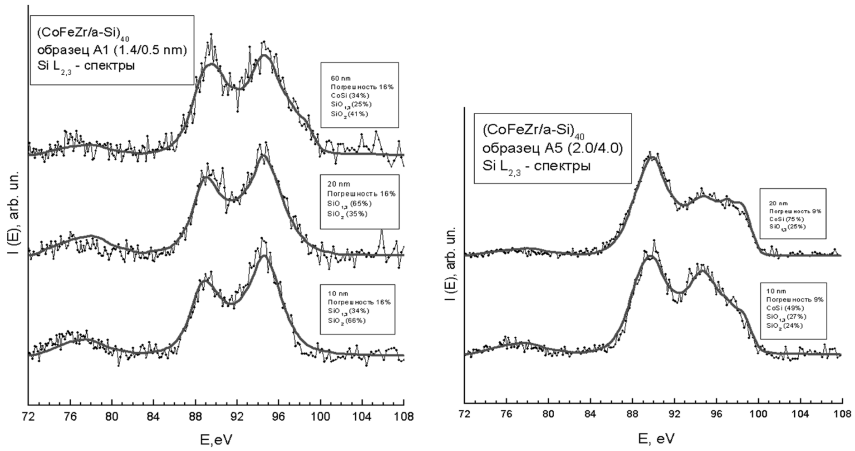


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры образцов А1 и А5 и результаты моделирования (сплошная кривая)

В МНС с прослойками из аморфного кремния практически весь кремний расходуется на образование немагнитных силицидных фаз. И когда толщина такой прослойки превосходит толщину металлического слоя, МНС становятся немагнитными.

Сравнение дифрактометрических данных для образцов двух серий с различными прослойками: из аморфного кремния (серия А) и из диоксида кремния (серия О) показывает, что аморфный кремний в результате твердофазных реакций с *d*-металлами на интерфейсах МНС образует силициды Co- Si и Co-Fe-Si. При этом составы твердых растворов металлических слоев могут содержать компоненты $Co_{0,7}Fe_{0.3}$ и $Co_{0,3}$ $Fe_{0,7,}$ образующиеся в результате спинодального распада твердых растворов половинного состава мишени $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$.

Влияние силицидных фаз на фазовый состав интерфейсов в образцах серии О значительно меньше ввиду сильной связи кремний-кислород диоксидных прослоек. Поэтому обменное взаимодействие между металлическими слоями в образцах этой серии осуществляется через тонкие диэлектрические прослойки SiO_{2-x}, в незначительной степени экранируемыми тончайшими силицидными интерфейсами, влияние которых мы обнаружили методом УМРЭС в образце О1 с самыми тонкими прослойками. В более толстых прослойках центральный слой остается оксидным.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПЁРСЕЛЛА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СЛАБЫМИ ПОТОКАМИ В СЛУЧАЕ ОТСТРОЙКИ ОТ РЕЗОНАНСА

© 2015 Е. А. Егорушина, А. А. Жданкина, Т. И. Заенцева, А. Ф. Клинских, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет
e-mail: eelena29@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208780

Структуры, позволяющие эффективно передавать оптические сигналы и управлять ими, часто формируются из металлических наночастиц (НЧ), полупроводниковых квантовых точек, люминесцирующих органических молекул и гибридных кластеров [1]. Взаимодействие диспергированных НЧ с квантовыми системами (атомы, молекулы) приводит к изменению вероятности спонтанных и вынужденных переходов [2]. Если квантовая система находится в резонаторе [3] вероятность спонтанного перехода увеличивается (эффект Пёрселла [4]). Вероятность спонтанного перехода в единицу времени в свободном пространстве между двумя такими состояниями будет [3]:

$$\omega_{\alpha\beta}^{сп,св} \equiv A_{\alpha\beta} = \frac{8\pi\nu_{\alpha\beta}^2}{c^3} h\nu_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}^{инд} = \rho_0 h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}|^2}{h^2},$$

где $\nu_{\alpha\beta}$ — частота перехода $il \to kf$ ($\alpha \sim il; \beta \sim kf$), $A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}^{инд}$ — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного и индуцированного переходов $il \to kf$, h — постоянная Планка, c — скорость света, $\mu_{\alpha\beta}$ — дипольный матричный элемент рассматриваемого перехода; $\rho_0 = \frac{8\pi\nu_{\alpha\beta}^2}{c^3}$ представляет собой число осцилляторов поля в единичном объёме и в единичном интервале частот для свободного пространства. Известно [5], что металлические нанотела играют роль резонаторов на частоте локализованных плазмон-поляритонов, попадающей в оптический диапазон. Следуя работе [6] будем считать, что

$$\omega_{\alpha\beta}^{сп,рез} = \rho_{рез} h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{рез}|^2}{h^2} = \frac{8\pi^2}{VQ} \cdot \frac{\nu_{рез}}{\left(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез}\right)^2 + \left(\nu_{рез}/Q\right)^2} h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{рез}|^2}{h^2},$$

где $\nu_{рез}$ — частота максимума резонансной кривой, V — объём резонатора, $Q = \nu_{рез}/\Delta\nu$ — его добротность, $\Delta\nu$ — ширина резонансной кривой, $\rho_{рез}$ — плотность состояний осцилляторов поля в резонаторе. Отношение плотностей состояний осцилляторов поля будет:

$$\frac{\rho_{рез}}{\rho_0} = \frac{\pi c^3 \nu_{рез}}{VQ\nu_{\alpha\beta}^2 \left[\left(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез}\right)^2 + \left(\nu_{рез}/Q\right)^2\right]} \times \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{рез}|^2}{|\mu_{\alpha\beta}|^2}.$$

Если $\rho_{рез} > \rho_0$, то и $\omega_{\alpha\beta}^{сп,рез}$ будет превышать $\omega_{\alpha\beta}^{сп,св}$. В этом заключается эффект Пёрселла [4]. В работе [7] показано, что поляризационное взаимодействие приводит к изменению вероятности вынужденного перехода:

$$|\mu_{\alpha\beta}^{рез}|^2 = |\mu_{\alpha\beta}|^2 \left[1 + |\alpha(\nu)|^2 \frac{\left(1 + 3\cos^2\theta\right)}{\varepsilon_m^2 r^6} + \text{интерф.чл.}\right].$$

Тогда изменение вероятностей перехода будет пропорционально фактору

$$F \approx \frac{\pi c^3 \nu_{рез}}{VQ\nu_{\alpha\beta}^2 \left[\left(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез}\right)^2 + \left(\nu_{рез}/Q\right)^2\right]} \times \left[1 + |\alpha(\nu)|^2 \frac{\left(1 + 3\cos^2\theta\right)}{\varepsilon_m^2 r^6}\right].$$

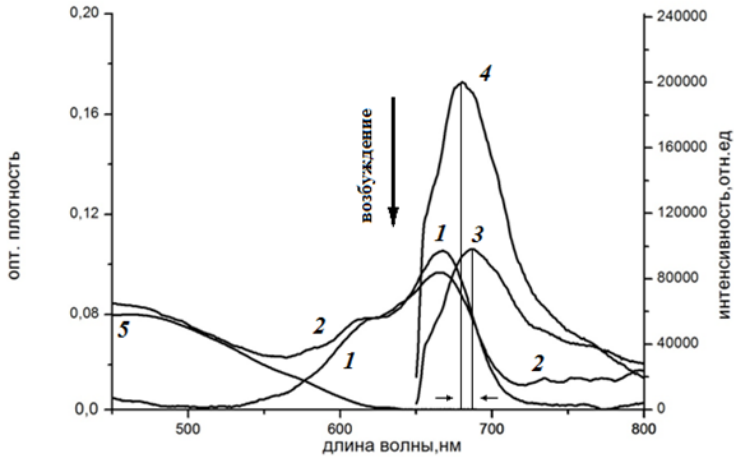


Рис. 1. Спектры поглощения образцов, содержащих молекулы метиленового голубого в отсутствии и присутствии наночастиц серебра (кривые 1, 2). Спектры люминесценции тех же образцов (кривые 3, 4). Кривая 5 — спектр ослабления наночастиц серебра

Для обычных потоков возбуждающего света интенсивность стационарной люминесценции $J_{люм} \sim \omega^{сп} \frac{\sigma N_ф N_0}{\omega^{сп} + \omega^{б/изл}}$. Вблизи наночастицы вероятность спонтанного перехода возрастает в F раз. Тогда $J_{люм}^{рез} \sim F\omega^{сп} \frac{\sigma N_ф N_0}{F\omega^{сп} + \omega^{б/изл}}$, и усиление интенсивности люминесценции определится отношением:

$$Y = \frac{J_{люм}^{рез}}{J_{люм}} = \frac{F\left(\omega^{сп} + \omega^{б/изл}\right)}{F\omega^{сп} + \omega^{б/изл}} = \frac{F}{\varphi(F-1)+1},$$

где φ квантовый выход. Отсюда видно, что при $\varphi = 1$ и любом значении F величина $Y = 1$. Для того чтобы $Y > 1$, φ должно быть меньше единицы. При $F \gg 1$ величина $Y \sim 1/\varphi$. Экспериментально исследовались молекулы метиленового голубого, находящиеся вблизи наночастиц серебра с диаметром 20 нм. На рисунке представлены спектры поглощения и люминесценции молекул в отсутствии (1 и 3) и в присутствии (2, 4) наночастиц. Обнаружено усиление интенсивности в два раза, что хорошо совпадает с оценками этой величины по вышеприведённым формулам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гапоненко С. В., Розанов Н. Н., Ивченко Е. Л., Федоров А. В., Бонч-Бруевич А. М., Вартанян Т. А., Пржибельский С. Г.* Оптика наноструктур. / Под ред. А. В. Федорова. СПб, Недра, 2005. 326 с.

2. *Новотный Л., Хехт Б.* Основы нанооптики. Пер. с англ. / Под ред. В. В. Самарцева. М.: Физматлит, 2009. 484 с.

3. *Карлов Н. В.* Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1984, 322 с.

4. *Purcell E. M.* // *Phys. Rev*. 1946. V. 69. P. 681.

5. *Anger P., Bharadwaj P., Novotny L.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 11. P. 113002 (1—4).

6. *Бункин Ф. В., Ораевский А. Н.* // Изв. высших учебн. заведений. Радиофизика. 1959. Т. 11. № 2, С. 181—186.

7. *Зейниденов А. К., Ибраев Н. Х., Кучеренко М. Г.* // Вестник ОГУ. 2014. Т. 170. С. 96—102.

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2015 Д. А. Жукалин, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет
e-mail: d.zhukalin@mail.ru, тел.: +7 (951) 5685250

Локальные взаимодействия нанокомпонентов и самоорганизация в активной среде при контролируемых начальных условиях открывают новые возможности формирования иерархически-связанных нанокомпозитов [1]. Для спонтанно образующихся динамических упорядоченных состояний в открытых системах при неравновесных условиях используется понятие «диссипативные структуры» (ДС) [2]. Универсальным типом ДС является «автоволновой процесс» (АВП), характерный для физических, химических, биологических и медицинских систем [3]. Значимость ДС существенно возрастает с развитием нанотехнологий. Полнота описания процесса самоорганизации при получении наноструктур заключается в необходимости согласованной характеризации целевого твердофазного продукта и нелинейного процесса (ДС) его порождающего.

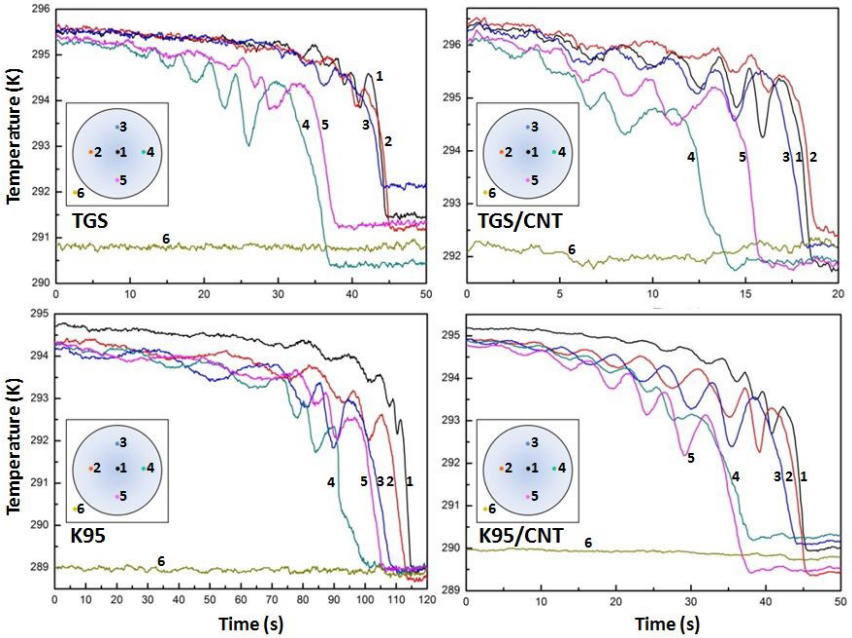


Рис. 1. Семейство автоволновых ДС на этапе самоорганизации в различных точках испаряющейся капли при формировании наноструктур TGS/CNT и K95/CNT в сравнении с исходными компонентами

Теплофизические исследования процессов формирования наноструктур в системах SiO_2-УНТ, CdS — УНТ, $CaSO_4$ — УНТ, TGS — УНТ, клиноптилолит — УНТ показали общность и закономерности образования автоволновых ДС при самоорганизации, как исходных компонентов, так и при их взаимодействии с УНТ. Некоторые тепловые автоволновые ДС из полученного массива данных представлены на рис. 1. Как видно, ДС образуется в любой точке системы, что свидетельствует о системном характере наблюдаемого явления.

Вместе с тем ДС для каждой системы имеет свой набор значений нелинейных параметров и морфологических характеристик: амплитуда, частота колебаний, длительность процесса, число мод колебаний и двумерный паттерн АВП.

При анализе АВП ДС в наносистемах на основе УНТ, по сравнению с АВП ДС исходных компонентов, обнаружено нелинейное возрастание амплитуд, увеличение числа мод и перераспределение температуры между экстремумами. Изменение параметров АВП может рассматриваться, как теплофизический индикатор процессов взаимодействия в наносистемах различной природы. Взаимодействие с УНТ приводит к усилению автоколебательных процессов, что свидетельствует о формировании новых фаз. Термографические, структурные и морфологические исследования показали, что короткие УНТ, обладая высокой хемоактивностью и селективностью, являются универсальным модификатором для систем различной природы.

Диссипативные процессы при твердофазном синтезе нанокомозитов являются термодинамической характеристикой самоорганизации и могут быть использованы для диагностики наносистем при получении функциональных материалов различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П. и др.* Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3—4. С. 5—23.

2. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных процессах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир. 1977. 512 с.

3. *Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г* Автоволновые процессы. М.: Наука, 1987. 240 с.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$)

© 2015 А. И. Звягин[1], В. Г. Клюев[1], Т. Л. Майорова[2]

[1]*Воронежский государственный университет*
[2]*Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина*
e-mail: andzv92@yandex.ru, тел.:8 (920) 4518781

Интерес к твердым растворам $Cd_xZn_{1-x}S$ связан с возможностью создания на их основе различных устройств: светодиодов, фотоэлектрических преобразователей, электролюминесцентных экранов, лазеров и многих других приборов. В связи с этим актуальной задачей является синтез пленок системы CdS-ZnS, в том числе и легированных металлами, с контролируемыми оптическими, люминесцентными, электрофизическими свойствами и кристаллической структурой.

Твердые растворы системы CdS–ZnS традиционные материалы, занимающие важное место в современной технике в связи с возможностью их применения в различных отраслях промышленности. Они давно используются для производства различных оптических приборов и устройств. При этом особое значение имеет получение тонких пленок системы CdS–ZnS с контролируемой структурой и свойствами [1—4].

Синтез пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$) проводили методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$, образующихся при взаимодействии броми-

дов кадмия и цинка (C_{Me} = 0.05 моль/л) и тиомочевины (C_{thio} = 0.2 моль/л). Для получения комплексов применяли соли $CdBr_2.2H_2O$ и $ZnBr_2$ марки «х.ч.» и тиомочевину N_2H_4CS марки «ос.ч.». Подложками служили пластины кварца и ситалла. Температуру подложек поддерживали 400 °С. Время напыления пленки составляло 2 мин.

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок определена по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D=f(hv)$ (D — оптическая постность) в допущении прямых разрешенных переходов из спектров поглощения образцов, осажденных на кварце, зарегистрированных на спектрофотометре СФ-2000—02 относительно чистой подложки в диапазоне 190—900 нм [5].

Таблица. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны $Cd_xZn_{1-x}S$ от x

Значения x	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
E_g, эВ	2.50	2.64	2.77	2.90	3.02	3.15

Фотопроводимость регистрировалась на установке позволяющей регистрировать малые фототоки ~ 10^{-12}—10^{-6} А в режиме заданного напряжения 10 В, при некоторой постоянной температуре. Для возбуждения фотопроводимости использовался светодиод HPLH77V1BA-V2 с λ = 380 нм (3,26 эВ) с фиксированной интенсивностью. При получении кинетик фотовозбужденной проводимости образцы возбуждались прямоугольными импульсами света с периодичностью 20 с, где время возбуждения 10 с, время темновой паузы 10 с. Предварительно на пленки магнетронным напылением наносились пленочные алюминиевые контакты, ширина щели между контактами составляла 2 мм. Темновой ток на всех образцах составил ~ 0.15 нА.

Из экспериментальных данных (рис. 1) видно, что добавление Zn изменяет характер начального участка кинетики фотопроводимости, т. е. появляется явление вспышечного разгорания фотопроводимости. Так же исчезают эффекты памяти и наблюдается значительное уменьшение времен нарастания и затухания фотопроводимости, вместе с увеличением сопротивления образцов (рис. 2).

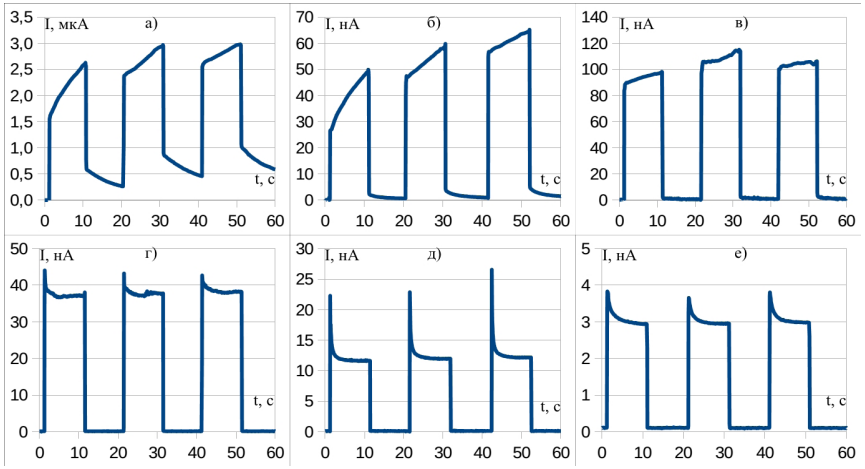


Рис. 1. Кинетики фотопроводимости пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$): а) x=1, б) x=0.9, в) x=0.8, г) x=0.7, д) x=0.6, е) x=0.5

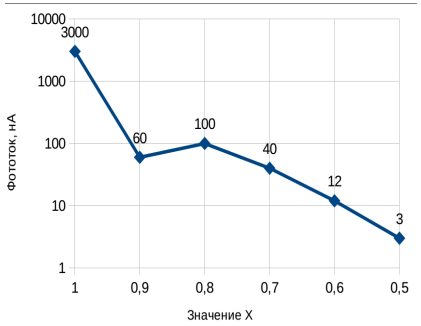


Рис. 2. Зависимость фототока от значения x

Вспышечное разгорание фотопроводимости явно наблюдается на пленке $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$, в то же время перестают наблюдаться длительные времена затухания проводимости. Можно заметить, что нарастание фотопроводимости характеризуются двумя компонентами быстрой (разгорание менее 20 мс) и медленной (10 с), причем для ($0.8 \le x \le 1$) медленная компонента с увеличением x уменьшается, а для ($0.5 \le x \le 0.7$) становится отрицательной. Объяснение данного эффекта требует проведения более детальных исследований и построения физической модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б., Кравченко Д. А.* Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.

2. *Павелец С. Ю., Бобренко Ю. Н.,. Комащенко А.В, Шенгелия Т. Е.* Новая структура поверхностно-барьерного сенсора ультрафиолетового излучения на основе CdS // ФТП. 2001. Т. 35. № 5. С. 626—628.

3. *Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А.* Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025—1055.

4. *Сеник Б. Н.* Применение кристаллов в перспективных разработках гиперспектральных оптических систем // Научно-технический журнал. Серия прикладная физика. 2007. № 3. С. 134—141.

5. *Уханов Ю. И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР Co_XO_Y/InP

© 2015 Л. С. Зеленина, Е. В. Томина, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет
e-mail: Lidiya.Zelenina@yandex.ru, тел.: 8 (473) 2208356, факс: 8 (473) 2208356

Эффективными хемостимуляторами оксидирования полупроводников класса $A^{III}B^{V}$, изменяющих механизм процесса и свойства формируемых пленок, являются оксиды d-металлов [1, 2], которые достаточно легко могут переходить из одной степени окисления в другую. В твердофазных реакциях устойчивыми степенями окисления для кобальта являются +2 и +3, в которых элемент проявляет преимущественно основные свойства. В связи с этим, можно предположить, что оксиды кобальта нанесенные на поверхность полупроводника как ограниченный источник хемостимулятора в виде наноразмерного слоя будут ускорять рост оксидных пленок на его поверхности и изменять их свойства.

Гетероструктуры Co_xO_y/InP формировали методом магнетронного распыления (Covap II) кобальта в смешанной атмосфере аргона и кислорода из металлической мишени (содержание кобальта не менее 99,57 %). В качестве подложки использовали InP (ФИЭ-1А (100)), обработанный травителем состава H_2SO_4: H_2O_2: H_2O=2:1:1 и многократно промытый дистиллированной водой. Оксидирование образцов проводили в печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) при 560 °С и 590 °С в потоке кислорода в течение 1 часа с измерением толщины расту-

щих пленок методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, точность измерения ±1 нм). Распределение элементов по глубине плёнки исследовали на установке ЭСО-3 с анализатором DESA-100 в сочетании с послойным травлением плёнок ионами аргона. Фазовый состав синтезированных пленок определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo-scientific ARL X'tra (Cu $K_{\alpha 1}$ с λ = 1,540562 Å).

По данным РФА (рис. 1) оксидная плёнка, сформированная оксидированием гетероструктуры Co_xO_y/InP в режиме 590 °C 60 мин состоит в основном из оксида кобальта Co_3O_4. Фаз, соответствующих окисленным формам компонентов подложки, не обнаружено.

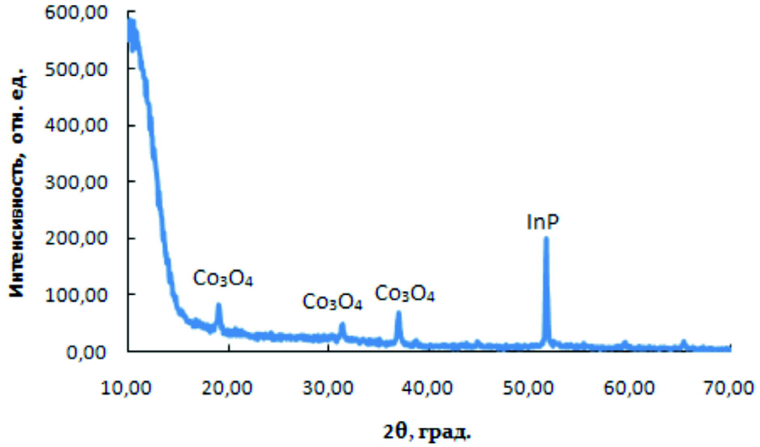


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры Co_xO_y/InP, оксидированной в режиме 590 °C 60 мин

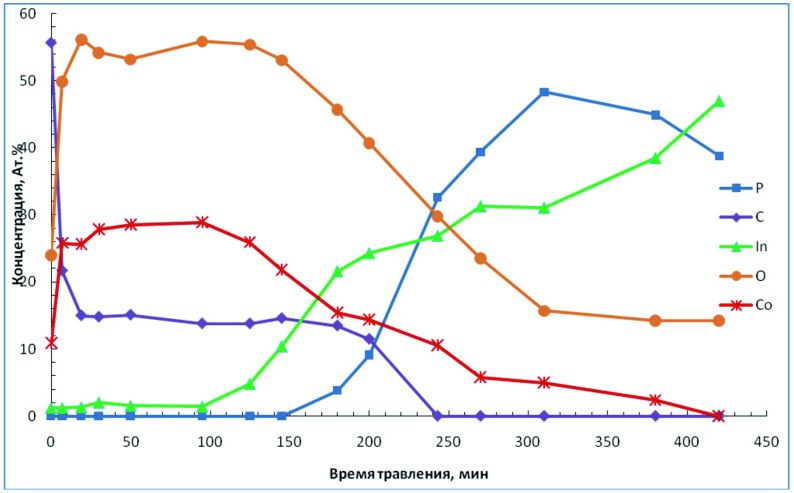


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в образце Co_xO_y/InP после оксидирования в режиме 560 °C 60 мин

Анализ элементного состава пленки, выращенной оксидированием Co_xO_y/InP при 560 °C в течение 60 минут (рис. 2), показывает отсутствие на внешней границе раздела фосфора и очень малое содержание индия. Это свидетельствует о возможном затруднении их диффузии в нанесенный на поверхность InP слой хемостимулятора. Ход профилей кислорода и кобальта позволяет сделать вывод о том, что кобальт находится в пленке преимущественно в виде оксидов, что коррелирует с данными РФА. Из данных представленных на рисунке 2, можно предположить, что наблюдается диффузия кислорода и кобальта в подложку.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Результаты исследований получены с использованием оборудования ЦКП НО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томина Е. В., Миттова И. Я., Сухочев А. С. и др.* Термическое окисление арсенида галлия с поверхностью, модифицированной оксидами переходных металлов // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 2. С. 297—306.

2. *Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др.* Термическое окисление полупроводников $A^{III}B^{V}$ с наноразмерными слоями V_2O_5 на поверхности // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 304—309.

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© 2015 П. А. Иванов[1], В. В. Козловский[2], В. Н. Ломасов[2], Т. П. Самсонова[1]

[1]Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе РАН
[2]Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
e-mail: kozlovski@fuexph.stu.neva.ru, тел.: 8 (812) 5527790, факс: 8 (812) 5527574

В последнее время в технологии полупроводников все чаще используют радиационные методы модифицирования [1]. В настоящей работе исследовано формирование контактов металл — SiC в условиях одновременного термического и радиационного воздействий. В качестве радиационного воздействия использовалось облучение потоком легких частиц — протонов. При облучении протонами металлургические реакции на интерфейсе могут дополняться ионно-стимулированными процессами (ИСП): внедрением атомов металла в полупроводник за счет имплантации атомов отдачи и ионно-стимулированным «перемешиванием» границы раздела металл — полупроводник. Предварительные исследования показали, что ИСП действительно улучшают качество контактов в системе Au-Ge-GaAs [1]. Это относится к улучшению однородности и адгезии контактов, снижению температуры их формирования и к улучшению электрических свойств. В проведенных экспериментах нами была выбрана такая схема облучения, при которой не происходит радиационного повреждения полупроводника (это необходимо для того, чтобы исключить влияние радиационных дефектов на электрические характеристики контактов).

Показано, что облучение сэндвича Ni-SiC при повышенных температурах (700—750 °C) усиливает процесс ионно-стимулированной диффузии кремния из SiC в никелевую пленку. В частности, относительный вклад ИСП в миграционные процессы на интерфейсе Ni-SiC может превышать 50 %. При этом формирование невыпрямляющей характеристики контактов Ni-SiC достигается, по-видимому, только благодаря совместному воздействию двух факторов: разупорядо-

чению карбида кремния (за счет «выедания» кремния из SiC) и термоактивированной перестройке разупорядоченной области, при которой образуются электрически активные донорные центры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Алферов Ж. И. и др.* Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385—398.

2. *Бимберг Д., Ипатова И. П., Копьев П. С. и др.* Спонтанное упорядочение полупроводниковых наноструктур // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 552—555.

3. *Домашевская Э. П., Гордиенко Н. Н. и др.* Состав и параметры доменов, образующихся в результате спинодального распада четверных твердых растворов в эпитаксиальных гетероструктурах GaInP/GaxIn1-xAsyP1-y/GaInP/GaAs(001) // ФТП. 2008. Т. 42. № 9. С. 1086—1093.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖЕК НА ТЕКСТУРУ ПЛЕНОК ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 В. М. Иевлев[1], А. В. Костюченко[2], А. А. Ермолаева[2]

[1]Московский государственный университет
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: av-kostuchenko@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208735, факс: 8 (473) 2208735

Текстура, присущая в силу специфики биологических процессов природному гидроксиапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА), оказывает значительное влияние на биомеханические свойства костных тканей. В работе рассматривается возможность получения эпитаксиальных пленок фосфатов кальция методами высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) и ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишеней ГА и трехкальциевого фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ). В качестве подложек использовали пластины фторфлогопита (ФФ), полученные методом электронно-лучевого распыления на поверхности ФФ монокристаллические пленки титана с ориентационным соотношением:

(0001), [11$\bar{2}$0] Ti || (001), [010] ФФ). (1)

Фазовый состав и субструктуру пленок фосфатов кальция исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Установлено, что на поверхности свежего скола (001) ФФ в результате ИЛР мишени ТКФ при температуре подложек 620 °С в среде аргона формируются эпитаксиальные однофазные пленки с решеткой ГА, в аргоно-кислородной среде — эпитаксиальные двухфазные пленки с решеткой ГА и моноклинной решеткой α-ТКФ (рис. 1а, б). Ориентационное соотношение, установленное для зерен ГА:

(0001), [11$\bar{2}$0] ГА || (001), [110] или [1$\bar{1}$0] или [010] ФФ. (2)

Двухосная текстура α-ТКФ в двухфазных пленках представлена тремя азимутальными позициями, разориентированными на 60°, с ориентационным соотношением:

($\bar{3}6\bar{1}$), [$\bar{7}4\bar{3}$] α-ТКФ || (001), [110] или [1$\bar{1}$0] или [010] ФФ. (3)

Средний размер зерен ГА составляет 20 нм, α-ТКФ — 50 нм. По данным ПЭМ высокого разрешения (рис. 1в) в пределах зерен разрешаются плоскости (1100) кристаллической решетки ГА и (130) решетки α-ТКФ.

Установлено, что на поверхности монокристаллических пленок титана формирование эпитаксиальных пленок происходит в результате ИЛР и ВЧМР мишени ГА в среде аргона при температуре подложек 650 °С.

Структура кристаллической фазы пленки, полученной методом ИЛР, соответствует решетке α-ТКФ (рис. 2 а, б). Ориентация α-ТКФ характеризуется двухосной текстурой по двум осям зоны: <$\bar{8}$35> и <21$\bar{6}$6>. Двухосная текстура α-ТКФ с осью зоны <$\bar{8}$35> представлена тремя азимутальными позициями, разориентированными на 60°, с ориентационным соотношением

($\bar{1}$11), [10$\bar{4}$5] α-ТКФ || (0001), <01$\bar{1}$0> Ti, (4)

и симметрично эквивалентными им двойниковыми позициями. Двухосная текстура α-ТКФ с осью зоны <21$\bar{6}$6> представлена тремя азимутальными позициями, разориентированными на 60°, с ориентационным соотношением:

($2\bar{3}\bar{1}$), [531] α-ТКФ || (0001), <01$\bar{1}$0> Ti. (5)

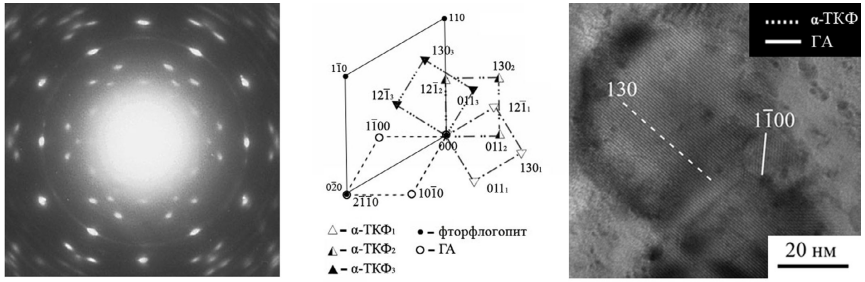


Рис. 1. Электронограмма (а), схема ее интерпретации (б) и светлопольные ПЭМ-изображение (в) пленки, полученной на поверхности (001) ФФ методом ИЛР мишени ТКФ в аргоно-кислородной среде

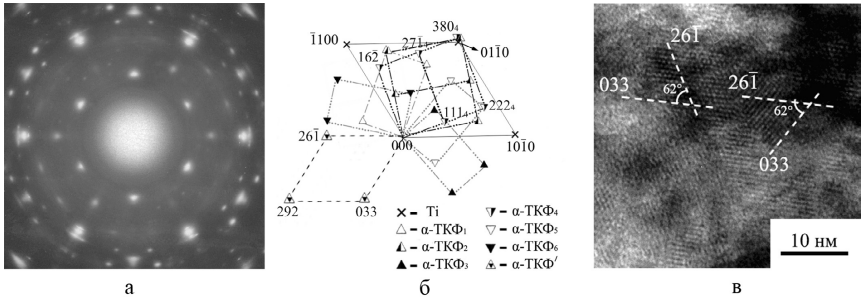


Рис. 2. Электронограмма (а), схема ее интерпретации (б) и светлопольные ПЭМ-изображение (в) пленок, полученных на поверхности (0001) монокристаллической пленки титана ИЛР мишени ГА в аргоне

По данным ПЭМ высокого разрешения (рис. 2в) в пределах зерен разрешаются плоскости (033) и (26$\bar{1}$) кристаллической решетки α-ТКФ, угол между которыми (62°) соответствует расчетному в пределах одного кристалла для оси зоны <21$\bar{6}$6>.

Структура кристаллических фаз пленки, полученной методом ВЧМР, соответствует ГА и α-ТКФ. Двухосная текстура α-ТКФ соответствует ориентационному соотношению (5). Двухосная текстура зерен ГА соответствует ориентационному соотношению:

(0001), [11$\bar{2}$0] ГА || (0001), <01$\bar{1}$0> Ti. (6)

При этом часть фазы ГА характеризуется одноосной текстурой с осью <1$\bar{2}$10>, нормальной к плоскости подложки ((0001)Ti).

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 15-03-09186).

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В СОЗДАНИИ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ МАГНИТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

© 2015 **В. А. Кецко**[1], **А. И. Стогний**[2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
[2]Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
e-mail: ketsko@igic.ras.ru, тел.: 8 (916) 4749378

В докладе обсуждаются проблемы создания материалов и пленочных гетероструктур для формирования методами микроэлектроники приборных структур спинтроники, магнитоплазмоники, магноники, при функционировании которых в составе электронных устройств для приема, хранения и передачи информации будет использован не только заряд, но и спин электрона. Использование наряду с зарядом спина электрона позволит в будущем создавать приборные пленочные устройства с функциональными характеристиками, недоступными современной микроэлектронике.

В первой части доклада рассматривается современное состояние работ по получению гомогенных магнитных полупроводниковых материалов с температурой магнитного разупорядочения выше комнатной. Подчеркивается, что до последнего времени развитие работ в этой области знаний сдерживалось отсутствием гомогенных магнитных полупроводников, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур и совместимых в пленочном виде с известными коммерческими полупроводниками (Si, GaN и др.). Подавляющее большинство ранее известных материалов характеризовалось либо отсутствием магнитного упорядочения при температурах, выше комнатных, либо представляли собой гетерофазные структуры. И только в последнее время, путем изоструктурного растворения в магнитной шпинели $MgFe_2O_4$ диэлектрической шпинели $MgGa_2O_4$, получены искомые гомогенные магнитные полупроводники с температурой Кюри, превышающей комнатную [1].

В докладе анализируется проблемы, которые возникают при получении пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ не эпитаксиальными методами с функциональными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами, на коммерческих подложках Si и GaN. Показано, что определяющим в получении пленочных гетероструктур является состояние межфазной границы.

Вторая часть доклада связана с проблемами создания пленочных структур (Au, Ag, Pt)/$Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ /полупроводник, которые в настоящее время рассматриваются как базовые структуры для устройств плазмоники и магноники. Анализируются проблемы получения высококачественных пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ с уникальными свойствами на подложках GaN [2, 3]. В таких пленках, согласно полученным теоретическим результатам [2], в отличие от объемных аналогов, возможно существование слабозатухающих спиновых волн. В результате на межфазной границе возможно формирование двумерного электронного слоя, и посредством спинового эффекта Холла преобразование зарядового тока в спиновый и обратно. Обсуждаются проблемы, которые необходимо решить в области материаловедения, при создании указанных гетероструктур для последующего конструирования электронных устройств с новыми функциональными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нипан Г. Д., Стогний А. И., Кецко В. А.* // Успехи химии. 2012. № 5. С. 458—475.

2. *Lutsev L. V.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 214413.

3. *Krutyanskiy V. L., Chekhov A. L, Ketsko V. A., Stognij A. I., Murzina T. V.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 121411(R).

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2015 **Н. Ф. Кизим**, **Е. Н. Голубина**

Новомосковский институт
ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» e-mail: nphk@mail.ru, тел.: 8 (48762) 46693

Экстракция редкоземельных элементов (Ln) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) сопровождается многочисленными межфазными явлениями, а именно, адсорбцией, возникновением и развитием спонтанной поверхностной конвекции, коагуляцией, полимеризацией, самопроизвольным формированием дисперсных структур (мицелл, микроэмульсий, жидких кристаллов, гелей, аморфных и кристаллических осадков). Указанные межфазные явления по-разному влияют на скорость процесса извлечения Ln(III). Например, спонтанная поверхностная конвекция приводит к увеличению скорости экстракции, а формирование межфазных пленок — к ее уменьшению. Поэтому исследование межфазных явлений представляет как теоретический, так и практический интерес.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения межфазных явлений в экстракционной системе $LnCl_3$ — H_2O — Д2ЭГФК — разбавитель и порождаемых ими процессов в контактирующих фазах.

Для исследования свойств контактирующих фаз использовали следующие методики. Оптическую плотность измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2мп. Использовали кюветы с длиной оптического пути 50,105 мм. Рабочая кювета помещалась в плотно прилегающий короб из плотной бумаги, в двух противоположных стенках которого на определенной высоте имелась прорезь шириной 2 мм для прохождения светового луча. Электропроводность системы измеряли с помощью двух, диаметрально расположенных проволочных (0,5 мм) электродов из нержавеющей стали, прилегающих к стенке конусообразной стеклянной ячейки. Электроды проходят через водную и, находящуюся с ней в контакте, органическую фазы. Использовали кондуктометр «Эксперт-002», данные с которого через заданный промежуток времени автоматически регистрировались на жестком диске компьютера.

Временная зависимость оптической плотности органической фазы проходит через максимум, что указывает на протекание ряда конкурирующих процессов. Образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида способен к образованию в органической фазе геля (по донорно-акцепторному механизму). Его возникновение в системе подтверждается появлением на реологических зависимостях предельного напряжения сдвига. С другой стороны, капли водной фазы, содержащие соль лантаноида, которые попали в органическую фазу (раствор Д2ЭГФК), могут, сталкиваться между собой и коалесцировать, седиментировать, сливаться с водной фазой, редиспергировать при столкновениях, образовывать флокулы, участвовать в процессе оствальдового созревания. Появление дисперсной фазы приводит к некоторому помутнению органической фазы, мало заметному при невысокой концентрации соли лантаноида в исходной водной фазе.

Временная зависимость оптической плотности водной фазы также проходит через максимум. Повышение оптической плотности может быть обусловлено рассеянием света микроэмульсией и (или) мицеллами, способными образовываться в водной фазе ввиду дифильности молекулы Д2ЭГФК.

Электропроводность осциллирует во времени и указывает на неустойчивость Релея—Тэйлора. Действительно, в результате обменной реакции происходит локальное исчерпывание соли лантаноида (III) и накопление HCl в переходном слое, что приводит к возникновению градиента концентрации, а следовательно, и плотности, так как более тяжелый слой жидкости находится над более легким. При достижении определенной

разности плотностей система теряет устойчивость, и обогащенные кислотой частицы жидкости, имеющие более высокую электропроводность (так как основным носителем тока является ион гидроксония), опускаются вниз, смешиваясь с раствором с низким содержанием кислоты HCl. Это приводит к наблюдаемому экспериментально резкому уменьшению электропроводности системы. Поскольку процесс экстракции продолжается такое движение жидкости повторяется, вызывая всплески на зависимости электропроводности системы от времени.

Таким образом, межфазные явления, протекающие в экстракционных системах на основе соли лантаноида в водной фазе и Д2ЭГФК в несмешивающейся с ней органической фазе, приводят к потере гидродинамической устойчивости системы, частичному диспергированию, гелеобразованию.

AB-INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК

© 2015 **М. С. Кириченко, О. И. Дубровский**

Воронежский государственный университет
e-mail: maksim.kiri4enko2010@yandex.ru, тел.: +7 (473) 208363

Наноструктуры являются объектами пристального внимания для исследователей, занимающихся поиском новых материалов с заданными механическими, термодинамическими и электронными свойствами. Поскольку современная микро- и наноэлектроника по-прежнему строятся на кремниевой основе, особый интерес представляют наноструктуры кремния, и в частности кремниевые нанотрубки. Для успешного производства и применения кремниевых нанотрубок необходимо углубление знаний об этом материале, причем в первую очередь востребованы данные об их электронном строении, поскольку подобная информация позволяет прогнозировать широкий спектр электрофизических характеристик. Вследствие существующих на данный момент сложностей получения и экспериментального исследования кремниевых нанотрубок, основным способом изучения этого типа наноструктур сейчас является вычислительный эксперимент.

Одним из мощных современных вычислительных средств, позволяющих проводить компьютерное моделирование электронного строения, является программный комплекс WIEN2k [1], в основе которого лежит метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) зонной теории. Ранее этот комплекс был успешно применен нами для объемных кристаллов [2, 3], однако, с его помощью можно исследовать и системы с пониженной размерностью. В настоящей работе пакет WIEN2k был использован для расчета электронной структуры однослойных кремниевых нанотрубок (single-walled silicon nanotubes — SWSiNT) типа «armchair». На данный момент в литературе не существует единого мнения о типе проводимости кремниевых «armchair» нанотрубок. Так, в недавно опубликованной работе [4] предсказывается наличие небольшой запрещенной щели у SWSiNT трубок (4,4) и (6,6), хотя согласно общепринятой до этого точки зрения SWSiNT трубки типа «armchair» должны быть металлическими.

В данной работе была изучена электронная структура SWSiNT трубок типа «armchair» (n, n) (n = 3—10). Расстояние между поверхностями нанотрубок было взято равным 8 Å, что практически исключает взаимодействие между соседними трубками. Для всех трубок были рассчитаны энергетические зонные структуры, а также полные и парциальные плотности электронных состояний. Оказалось, что все исследуемые SWSiNT трубки имеют схожее электронное строение, характеризующееся отсутствием запрещенной щели. Таким образом, согласно нашим расчетам, «armchair» SWSiNT нанотрубки должны обладать металлическим типом проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwarz K., Blaha P.* Solid state calculations using WIEN2k // Computational Materials Science. 2003. V. 28. P. 259—273.

2. *Манякин М. Д., Дубровский О. И.* Влияние изоструктурных замещений и вакансий на электронную структуру LaFeAsO // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 298—303.

3. *Курганский С. И., Манякин М. Д., Дубровский О. И. и др.* Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова // ФТТ. 2014. Т. 56. № . 9. С. 1748—1753.

4. *Wei W., Jacob T.* Many-body effects in semiconducting single-wall silicon nanotubes // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 19—25.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА УСТОЙЧИВОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2015 **В. Г. Клюев, А. А. Иванова, Д. В. Волыхин**

Воронежский государственный университет
e-mail: vgklyuev@rambler.ru, тел.: 8 (919) 2320338

Для исследований были синтезированы образцы квантовых точек (КТ) сульфида кадмия, синтезированные по золь-гель технологии в желатиновой матрице. Поверхность частиц была обработана кислородом для изучения его влияния на устойчивость и оптические характеристики КТ сульфида кадмия. В качестве источника кислорода была использована перекись водорода H_2O_2. Под действием света, тепла и других факторов перекись водорода разлагается и, вследствие взаимодействия выделившихся атомов кислорода с восстановителем, образуется отрицательно заряженный двухвалентный кислород [1]. Было определено количество перекиси водорода равное 15 мл в 50 мл воды, при котором интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) увеличивается почти на порядок. Исследованы следующие образцы КТ CdS: (1) — через 15 мин после начала синтеза; образцы (2) — через 1 мин, (3) — через 3 мин, (4) — через 10 мин, (5) — через 30 мин, (6) — через 100 мин, (7) — через 2 недели, (8) — через 4 недели, (9) через два месяца, (10) — через 3 месяца после добавления H_2O_2.

Для исследования оптических свойств были измерены спектры поглощения и ФЛ образцов КТ с различным временем выдержки в присутствии кислорода (рис. 1). Значения эффективной ширины запрещённой зоны КТ CdS были получены путём анализа вторых производных спектров оптического поглощения при энергии равной энергии первого электронного перехода. Наблюдается возрастание значений эффективной ширины запрещенной зоны КТ при увеличении времени выдержки до двух недель, а после её небольшое уменьшение. При этом положение максимумов полос ФЛ не зависит от времени выдержки в присутствии кислорода. Наблюдается корреляция между значениями интенсивности ФЛ эффективной шириной запрещенной зоны (рис. 2a).

Для дополнительного исследования образцов были применены методики рентгеновской дифракции (дифрактометр PANalytical Empyrean (ЦКП ВГУ)) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп Carl Zeiss Libra 120 (ЦКП ВГУ)). В ходе рентгеноструктурного анализа было установлено, образцы обладают кубической структурой решётки (рис. 2c) (карточки Crystallography Open Database: CdS COD ID9000108). По данным ПЭМ (рис. 2b) и уширению дифракционных пиков (формула Шеррера [2]) было установлено, что средние размеры КТ уменьшаются

с увеличением времени выдержки от порядка 3—4 нм до порядка 2—3 нм. По данным ПЭМ было выяснено, что имеет место повышение монодисперсности распределения частиц по размерам при воздействии на них кислорода.

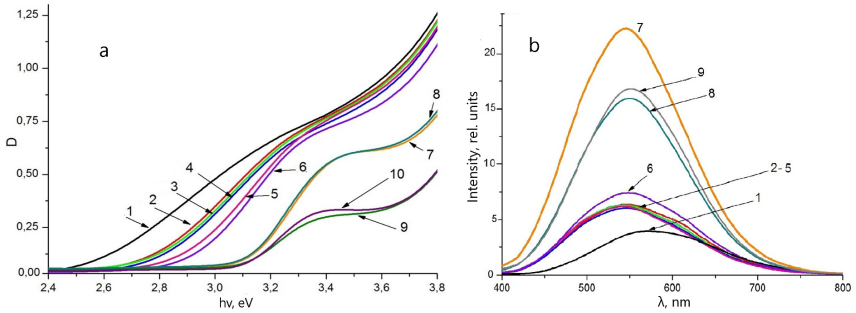


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (a) и ФЛ (b) образцов КТ CdS

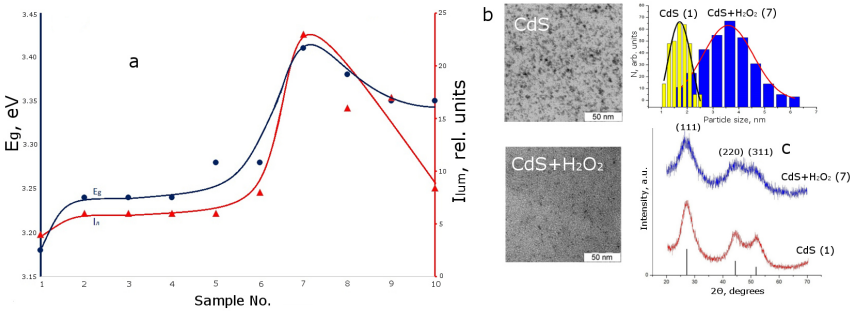


Рис. 2. Зависимости эффективной ширины запрещенной зоны и интенсивности ФЛ от образца (a); для образцов № 1 и № 7 фотографии ПЭМ и гистограмма распределения частиц по размерам (b), их дифрактограммы (c)

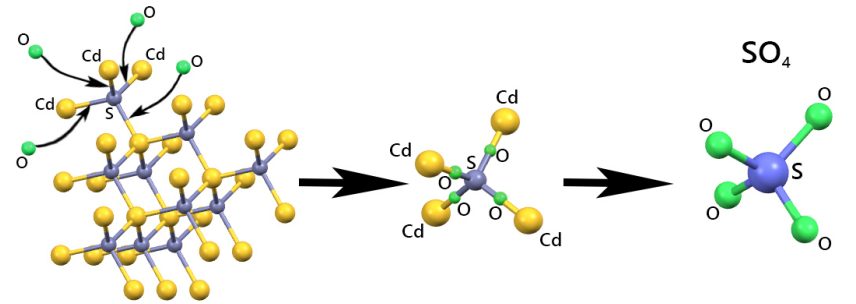


Рис. 3. Схема внедрения активного кислорода в элементарный тетраэдр КТ CdS с переходом иона SO_4^{2-} в раствор

При выдерживании КТ CdS в присутствии атомарного кислорода в жидкой среде имеют место два конкурирующих процесса: укрупнение КТ CdS в результате известного процесса перекристаллизации и уменьшение размеров КТ CdS в присутствии кислорода. Эти процессы термоактивированы и имеют разные скорости протекания при разных температурах. Скорость процесса растворения КТ CdS зависит не только от температуры, но и от концентрации кислорода.

Исходя из полученных результатов, можно предложить следующую модель воздействия кислорода на КТ CdS (рис. 3). Атомы кислорода, соединяясь с поверхностным ионом серы, образуют ион SO_4^{2-}, который переходит в раствор. Также в раствор переходят ионы Cd^{2+}. В результате этого размер КТ CdS уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рипан Р., Читяну И.* Руководство к практическим работам по неорганической химии (неметаллы). М.: Мир. 1965. С. 262—267.

2. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ МАТРИЦ

© 2015 А. Н. Кокатев, А. Г. Федотов, Н. М. Яковлева

Петрозаводский государственный университет
e-mail: nelan-oksid@bk.ru, тел.: 8 (8142) 719686, факс: 8 (8142) 711000

В настоящее время особый интерес вызывает изучение структуры и свойств оксидных пленок с регулярно расположенными порами или трубками нанометрового диаметра, которые ориентированы перпендикулярно металлической подложке и имеют узкое распределение по размерам. Одним из перспективных способов создания таких материалов является наноструктурное анодирование металлов. Наибольшее распространение получили нанопористые анодные оксиды алюминия (АОА), которые находят широкое применение в качестве основы для создания нанокомпозитных материалов различной функциональности.

С целью получения нанокомпозитных материалов широко применяют подход, связанный с включением наночастиц в химически инертную металлооксидную матрицу АОА [1]. Это предотвращает процесс агрегации наночастиц и защищает их от внешних воздействий, что способствует устойчивости получаемых нанокомпозитных структур. В настоящей работе обсуждаются результаты апробации различных методик модификации самоорганизованных матриц АОА наночастицами серебра.

Как известно, упорядоченность массива пор определяет однородность заполнения и распределения наночастиц в объеме АОА-матрицы. По этой причине формирование нанопористых АОА матриц проводили по методике двухступенчатого (ДСА) наноструктурного анодирования неполированного алюминия в водном растворе 3 % $C_2H_2O_4$ при строго определенных параметрах процесса. Методика ДСА позволяет сформировать на неполированном алюминии нанопористые АОА толщиной до нескольких десятков микрометров, характеризующиеся открытой пористостью и высокой степенью порядка в расположении пор.

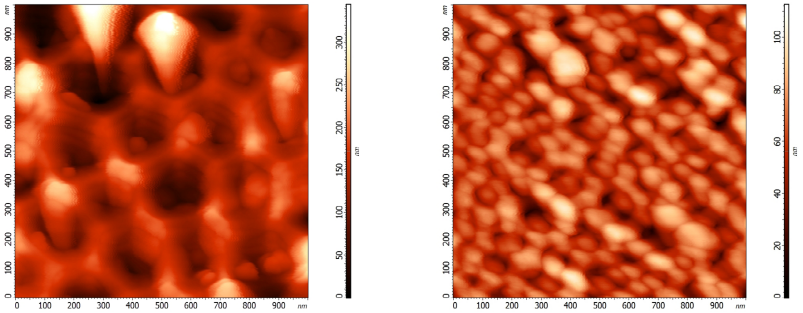
Модификация АОА матриц проводилась во-первых, с использованием традиционной методики фотохимического синтеза наночастиц серебра в порах оксидной матрицы [1], во-вторых, с помощью реакции «серебряного зеркала» [2].

Изучение структуры АОА- матриц и нанокомпозитных материалов на их основе проводили с применением экспериментально подобранной методики полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на

сканирующем зондовом микроскопе «Солвер некст» (ЗАО «НТ-МДТ»). Для обработки и анализа АСМ-изображений, получения информации о морфологии поверхности применялся пакет программ Image Analysis. Было показано, что анализ структуры поверхности АОА-матриц до и после их модификации наночастицами Ag оптимально проводить, используя стандартные кантилеверы NSG01 с радиусом кривизны зонда ~10 нм и малую скорость сканирования в интервале (0.5—0.7) Гц.

Методом АСМ установлено, что ДСА-анодирование алюминия в гальваностатическом режиме (ГСР) приводит к формированию самоорганизованных АОА матриц, характеризующихся упорядоченной системой пор диаметром от 80 до 100 нм.

На первом этапе для создания серебросодержащих нанокомпозитных покрытий была апробирована методика фотохимического синтеза наночастиц Ag в порах АОА матриц из водного раствора азотнокислого серебра. Проведенное АСМ-исследование поверхности нанокомпозитных покрытий полученных по данной методике подтвердило присутствие наночастиц серебра (40—120 нм), как в порах матрицы, так и на поверхности покрытия (рис. 1а). Однако по причине неоднородности наночастиц Ag по размерам, а также для увеличения их содержания в объеме АОА-матрицы была дополнительно апробирована методика модификации оксидных матриц наночастицами Ag по реакции «серебряного зеркала». Установлено, что получение нанокомпозитных покрытий на основе самоорганизованных АОА матриц с использованием реакции «серебряного зеркала» приводит к формированию наночастиц Ag, однородных по своему размеру, присутствующих не только по всей поверхности, но и в порах оксидного покрытия. Причем, в этом случае не выявлено кластерирования наночастиц по поверхности образца. Оценка размеров наночастиц дает величину от 50 до 70 нм (рис. 1б).



а *б*

Рис. 1. АСМ-изображения поверхности АОА-матриц, полученных двухступенчатым анодированием неполированного Al в 3 % $C_2H_2O_4$ (j=0.18А/дм^2, T=283 К) и модифицированных наночастицами Ag фотохимическим способом — (а), с помощью реакции «серебряного зеркала» — (б)

Таким образом, сравнительный анализ АСМ изображений поверхности АОА матриц, модифицированных наночастицами Ag с применением вышеописанных методик, меньшую эффективность методики фотохимического синтеза наночастиц Ag по сравнению с реакцией «серебряного зеркала». Таким образом, применение методики осаждения наночастиц серебра в пространственно-упорядоченные поры АОА-матрицы по реакции «серебряного зеркала» перспективно для создания антибактериально активных нанокомпозитных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кокатев А. Н.* Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастиц Ag и γ-MnO_2. Дис. … канд. техн. наук: 01.04.07. Петрозаводск, 2013. 170 с.

2. *Song Ye, et al.* Synthesis and Photoluminescence Enhancement of Silver Nanoparticles Decorated Porous Anodic Alumina // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27 (2). P. 165—169.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ, ОБРАЗОВАННОЙ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И НИТРИДОМ ГАЛЛИЯ

© 2015 О. Н. Кондратьева

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
e-mail: ol.kondratieva@gmai.com, тел.: 8 (915) 4356323, факс: 8 (495) 9541279

Получение пленок магнитоупорядоченных полупроводников на коммерчески доступных подложках является актуальной задачей, решение которой позволит формировать методами микроэлектроники приборные структуры для спинтроники. Необходимо отметить, что при создании пленочных структур с заданными функциональными свойствами определяющее значение имеет состояние межфазной границы [1—2].

Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов пленочных гетероструктур в определенной мере позволяет спрогнозировать и избежать протекания нежелательных реакций на межфазной границе. В докладе рассматривается термодинамический подход, позволяющий дать теоретическую оценку возможности формирования сверхтонкого межфазного слоя на границе раздела в гетероструктуре Al_2O_3 / GaN, используемой в качестве подложки при получении пленок магнитных полупроводников $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ [3]. Для вывода термодинамических соотношений была использована полуэмпирическая модель Миедемы [4—7].

Согласно [5], полная энергия Гиббса ячейки (ΔG_I, рис. (**а**)), состоящей из слоя A толщиной h_A, слоя B толщиной h_B и межфазной границы A–B, может быть описана уравнением:

$$\Delta G_I = h_A \cdot (G_A/V_A) + h_B \cdot (G_B/V_B) + \gamma_{A-B}, \quad (1)$$

где G_A и G_B — энергии Гиббса компонентов A и B, Дж·моль$^{-1}$; V_A и V_B — их молярные объемы, м^3·моль$^{-1}$; γ_{A-B} — энергия межфазного взаимодействия между компонентами A и B, Дж·м$^{-2}$.

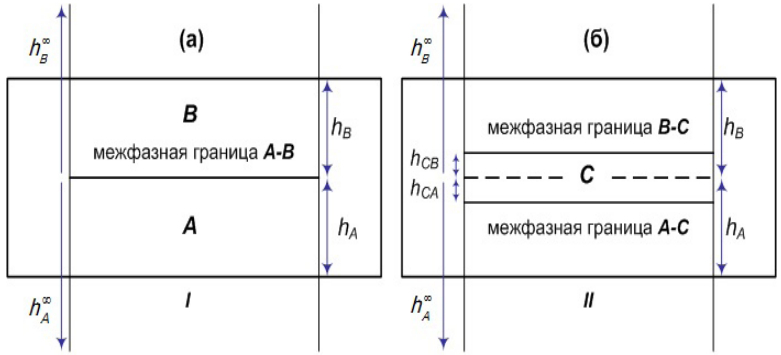


Рис. 1. Упрощенная схема межфазной границы A — B до (***а***) и после (***б***) формирования сверхтонкого межфазного слоя C. (A – GaN; B — Al_2O_3)

Предположим, что между компонентами A и B в результате взаимной диффузии и/или химической реакции, образуется сверхтонкий слой компонента C, характеризующийся объемной энергией Гиббса G_C и чрезвычайно малой толщиной h_C (по сравнению с h_A и h_B). В этом случае полная энергия Гиббса ячейки (ΔG_{II}, рис. (**б**)), включающей слой C толщиной h_C и две межфазные границы A — C и B — C, определяется по уравнению:

$$\Delta G_{II} = \left(h_A - h_{CA}\right)\cdot\left(G_A/V_A\right) + \left(h_B - h_{CB}\right)\times \\ \times\left(G_B/V_B\right) + h_C\cdot\left(G_C/V_C\right) + \gamma_{A-C} + \gamma_{B-C}, \quad (2)$$

где h_{CA} и h_{CB} — это условные толщины, из которых складывается суммарная толщина образовавшегося сверхтонкого слоя C. Следовательно, конечная толщина слоя A будет равна $(h_A - h_{CA})$, а конечная толщина слоя B — $(h_B - h_{CB})$; V_C — молярный объем компонента C; γ_{A-C} и γ_{B-C} — энергии межфазного взаимодействия между компонентами A и C и B и C.

С термодинамической точки зрения образование межфазного слоя C возможно при условии:

$$\left(\Delta G_{II} - \Delta G_I\right) < 0, \text{ или}$$
$$-h_{CA}\cdot\left(G_A/V_A\right) - h_{CB}\cdot\left(G_B/V_B\right) + \\ +h_C\cdot\left(G_C/V_C\right) - \gamma_{A-B} + \gamma_{A-C} + \gamma_{B-C} < 0 \quad (3)$$

На основании [7], условие формирования межфазного слоя C между компонентами A и B, может быть записано в виде:

$$\frac{1}{3}\cdot\left\{\frac{V_C^{2/3}}{A_C}\left\{\left[\left(\frac{\Delta H_A^{vap}}{V_A^{2/3}}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta H_C^{vap}}{V_C^{2/3}}\right)^{1/2}\right]^2 + \left[\left(\frac{\Delta H_B^{vap}}{V_B^{2/3}}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta H_C^{vap}}{V_C^{2/3}}\right)^{1/2}\right]^2\right\} - \\ -\frac{V_B^{2/3}}{A_B}\left[\left(\frac{\Delta H_A^{vap}}{V_A^{2/3}}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta H_B^{vap}}{V_B^{2/3}}\right)^{1/2}\right]\right\} < 0$$

где ΔH_A^{vap}, ΔH_B^{vap} и ΔH_C^{vap} — теплоты парообразования компонентов A, B и C, Дж·моль$^{-1}$; A_C и A_B — площадь поверхности раздела фаз, приходящаяся на 1 моль компонентов B и C, м^2·моль$^{-1}$.

В заключительной части доклада обсуждаются возможные варианты межфазных слоев (выбранные на основании литературных источников [8, 9]), образующихся на границе раздела Al_2O_3 / GaN. По результатам проведенных расчетов было установлено, что теоретическая оценка удовлетворительно согласуется с экспериментальными наблюдениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Стукалов О. М.* Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № . 1. С. 39—48.

2. *Беспалов А. В., Голикова О. Л.* Постростовая обработка пленок GaN в областях контактной металлизации // Сборник тезисов докладов 7-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы» (1—3 февраля, г. Москва). 2010. С. 195.

3. *Нипан Г. Д., Стогний А. И., Кецко В. А.* Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 5. С. 458—475.

4. *Miedema A. R., Chatel P. F.D., Boer F. R. D.* Cohesion in alloys — fundamentals of a semi-empirical model // Physica B. 1980. V. 100. No. 1. P. 1—28.

5. *Jeurgens L. P.H., Wang Z., Mittemeijer E. J.* Thermodynamics of reactions and phase transformations at interfaces and surfaces // International Journal of Materials Research. 2009. V. 100. No. 10. P. 1281—1307.

6. *Sommer F., Singh R. N., Mittemeijer E. J.* Interface thermodynamics on nano-sized crystalline, amorphous and liquid metallic systems // J. of Alloys and Compounds. 2009. V. 467. No. 1—2. P. 142—153.

7. *Manwani K., Panda E.* Thermodynamics of interface formation between Hexa-Peri Hexabenzocoronene and Cupric oxide // Thin Solid Films. 2015. V. 577. P. 6—10.

8. *Duan T. L, Pan J. S., Ang D. S.* Interfacial chemistry and valence band offset between GaN and Al_2O_3 studied by X-ray photoelectron spectroscopy // Applied Physics Letters. 2013. V. 102. No. 20. P. 201—604.

9. *Wu Y. Q., Shen T., Ye P. D., et al.* Photo-assisted capacitance-voltage characterization of high-quality atomic-layer-deposited Al_2O_3 / GaN metal-oxide-semiconductor structures // Applied Physics Letters. 2007. V. 90. No. 14. P. 143504—1—143504—3.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МАРГАНЦА (IV)

© 2015 В. Ф. Кострюков, А. А. Димитренко

Воронежский государственный университет
e-mail: vc@chem.vsu.ru, тел. 8 (473) 2208356

Химические сенсоры, основанные на полупроводниковых оксидах металлов, могут быть использованы для детектирования горючих или токсичных газов в воздухе. Их преимущество — высокая чувствительность, простая конструкция, малые массы и стоимость. Тонкие оксидные пленки на полупроводниковой подложке арсенида галлия с интегрированным маломощным нагревательным элементом также удовлетворяют требованиям массового производства. Диапазон их применения определен их чувствительностью и стабильностью пленочного газочувствительного элемента.

В связи с этим интенсивно развиваются исследования, направленные на создание новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенному типу молекул. Хемостимулированное термическое оксидирование полупроводников [1] — приемлемый способ синтеза на их поверхности оксидных пленок с контролируемым содержанием легирующего компонента [2].

Цель данной работы — выращивание на поверхности GaAs тонких оксидных пленок под воздействием композиций V_2O_5+MnO_2 и установление наличия у них газочувствительных свойств.

В качестве объектов исследования выступали тонкие пленки, полученные под воздействием композиций V_2O_5+MnO_2, на подложках арсенида галлия марки АГЦЧ-1 ориентации (111). Концентрация носителей составляла $1{,}5\cdot10^{18}$—$2{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$; удельное сопротивление — 0,010—0,018 Ом·см. В работе использованы оксиды ванадия (V) квалификации ХЧ (ГОСТ 9199—68) и марганца (IV) квалификации ЧДА (ГОСТ 10216—62). Оксидирование GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм печи МТП-2М-50-500 в режиме 530 °С, 60 минут при постоянном потоке кислорода 30 л/час. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось измерителем и регулятором ТРМ-10 (±1 °С). Расстояние от их поверхности до рабочей поверхности образца составляло 10 мм и поддерживалось постоянным. Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (λ = 632,8 нм) с абсолютной погрешностью ±2 нм. Измерение удельного сопротивления образцов оксидных пленок осуществлялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4.

Была установлена температурная зависимость электросопротивления пленок, синтезированных оксидированием GaAs под воздействием композиций V_2O_5+MnO_2, которая проявляет полупроводниковый характер до температур 350—400 °С, обусловленный ионизацией мелких примесных донорных уровней (экспоненциальное уменьшение сопротивления).

Установлены температурные зависимости подвижности и концентрации свободных носителей заряда, имеющие полупроводниковый характер.

Исследованы газочувствительные свойства пленок, выращенных на GaAs под воздействием композиций PbO+Bi_2O_3. Полу-

ченные пленки обладают хорошей чувствительностью к парам аммиака в воздухе в диапазоне концентраций 100—3000 ppm (0,01—2 об. %). Газочувствительные пленки характеризуются хорошей динамикой — время установления равновесия в системе пленка — исследуемый газ составляет 5—10 минут в указанном интервале концентраций.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 673) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р.* Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при примесном термооксидированиию // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1898—1919.

2. *Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф.* Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs: монография. Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, Воронеж, 2008. 160 с.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СИНТЕЗ, КОЛЛЕКТИВНЫЕ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

© 2015 Т. А. Котельникова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
e-mail: takotelnikova@mail.ru, тел.: 8 (919) 7760795

Синтезирован и изучен ряд нанокомпозитов на основе химически чистого однородно широкопористого промышленного силохрома С-120, промышленного сополимера стирола и дивинилбензола Полисорб-1 (Псб-1) и активированного кокосового угля АУ, с содержанием металла в нульвалентной форме 0,001—10 % мас.

Серебро наносили: 1 — пропиткой матрицы раствором и последующим термолизом нитрата серебра, 2 — пропиткой раствором и термолизом гидроксида диамминсеребра (I), 3 — пропиткой раствором гидроксида диамминсеребра(I), и последующим его восстановлением метаналем. Второй способ позволяет получать композиты, содержащие наночастицы металлического серебра нужной концентрации, не внося примесей, распределенных по поверхности равномерно.

Для изучения адсорбционных, каталитических свойств композитов, механизма влияния модифицирования адсорбента наночастицами металла на его структуру и химию поверхности и механизма появления наносвойств использовали нелинейную газовую хроматографию, рентгенофазовый анализ, потенциометрию, ИК спектроскопию, объемный адсорбционный, калориметрический и оптический методы.

Для свежеприготовленных растворов размер наночастиц серебра изменялся симбатно концентрации пропитывающего раствора от 3 до 6 нм, однако в процессе эксплуатации и длительного хранения происходила агломерация наночастиц до стабильного размера ~15—18 нм, независимо от способа синтеза, концентрации и природы матрицы. Роль стабилизатора частиц в данном случае выполняет матрица, препятствуя дальнейшей агломерации за счет адсорбции, возможно также, что дальнейший рост частиц ограничен размером пор.

На образцах кремнеземов с содержанием серебра 1,3—6,20 % мас наблюдали проявление эффекта поверхностного плазмонного резонанса (SPR). В отраженном свете гранулы на микрофотографиях имели серо-зеленое, а в проникающем — красное окрашивание (Чаша Ликурга). Эффект проявлялся сильнее с увеличение содержания серебра.

На адсорбционные свойства матрицы появление на поверхности наночастиц серебра влияет очень сильно: для всех адсорбентов имело место резкое увеличение гидрофильности как результат поляризации структурной и сорбированной воды и появления протонодонорных кислот Бренстеда, следовательно, резкое увеличение адсорбции полярных веществ, теплоты сорбции и появление каталитической активности.

По данным нелинейной газовой хроматографии увеличение при агломерации размера наночастиц металла в силохроме приводит к некоторому снижению концентрации первичных активных центров и сорбционной емкости по отношению к специфически сорбирующимся веществам, но теплоты сорбции этих сорбатов возрастают.

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ДЕСТРУКЦИЮ МИНЕРАЛОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ

© 2015 Г. Г. Кочегаров

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН им. А. А. Трофимука
e-mail: ggkoch@ngs.ru, тел.: 8 (383) 3332106

Исследование влияния адсорбционно-активной среды на физико-механические свойства твердых тел при диспергировании позволяет интенсифицировать технологические процессы с участием среды. Эффективность этих процессов зависит как от состава жидкой фазы и степени дисперсности компонентов гетерогенной системы, так и от изменений в структурной решетке материалов. Следовательно, одним из способов повышения результативности процессов, протекающих в гетерогенных системах, является получение материала в предельно дисперсном состоянии. Одним из методов достижения такого состояния материалов является использование при их диспергировании адсорбционно-активной среды. Тонкий поверхностный слой частиц кварца при диспергировании пластически деформируется, что вызывает деструкцию поверхности дисперсной фазы, и в результате механических воздействий изменяются физико-химические свойства твердых тел, а жидкая фаза позволяет регулировать протекание физико-механического воздействия в системе и повысить эффективность протекания гетерогенных процессов.

В работе изучено влияние среды на эволюцию дефектов и структуру кристаллической решетки диспергированных материалов при механических воздействиях. При механическом разрушении твердых тел на поверхности сколов вследствие деструкции имеет место пластическая деформация. Пластически деформироваться при механическом воздействии способны не только пластичные и вязкие материалы, но и хрупкие. Пластическая деформация, развивающаяся на поверхности излома, вызывает дробление блоков D и увеличение микроискажений кристаллитов ε в структурной кристаллической решетке материалов.

Проведено исследование изменения субструктуры тонкого поверхностного слоя диспергированных частиц. Изучение изменений степени совершенства кристаллической структуры поверностного слоя дисперсной фазы кварца проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Теоретическая величина ошибки для определения дисперсности областей когерентного рассеяния D рентгеновских лучей и микроискажений кристаллической решетки ε составляет: $\Delta D \leq \pm 0{,}85$ нм, $\Delta\varepsilon \approx \pm 0{,}3 \cdot 10^{-5}$ при D=50 нм.

В результате проведенных исследований по влиянию адсорбционно-активной среды на субструктуру дробления блоков D и микроискажений ε диспергированных минералов показано ее влияние на совокупность параметров поверхностного слоя их кристал-

лической структуры. Обнаружена общность закономерности влияния адсорбционно-активной среды на изменение структуры разных минералов при диспергировании. Показано, что адсорбционно-активная среда позволяет не только интенсифицировать процесс диспергирования минералов, но и влияет на изменение параметров субструктуры поверхностного слоя дисперсной фазы, повышая активное состояние материала.

ИЕРАРХИЯ МАСШТАБОВ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ГЛОБУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ GaSb

© 2015 Т. В. Куликова, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет
e-mail: me144@phys.vsu.ru

Наноструктурированные полупроводники группы $A^{III}B^{V}$ представляют интерес для применения в электронных и оптоэлектронных приборах. В настоящее время много работ посвящено формированию планарных структур — квантовых точек и нанонитей на основе антимонида галлия [1—3]. Однако в силу ряда причин, существует предел концентрации на единицу площади этих нанообъектов. Поэтому интерес представляют 3D наноструктуры с другим способом организации нанообъектов.

Настоящая работа посвящена фрактальной характеризации наноструктурированного самоорганизованного узкозонного полупроводника GaSb. Наноструктурированный антимониды галлия был получен оригинальным методом неравновесной кристаллизации из стехиометрического расплава в кварцевых контейнерах и представлял собой глобулярные частицы, образовавшиеся в результате диспергирования расплава (рис. 1.).

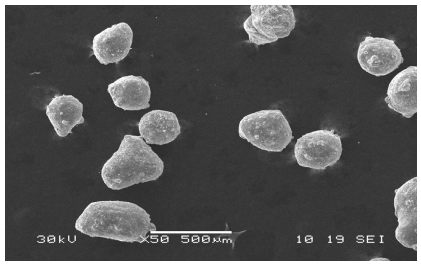


Рис. 1. Электронная микроскопия глобулярных частиц GaSb, x 50, 30 кВ

Изучение возможного самоподобия глобулярных частиц GaSb производилось с помощью метода атомно-силовой микроскопии скола глобулярной частицы.

На всех масштабах наблюдаемые глобулы имели одинаковую морфологию сферо-идальных связанных частиц. При увеличении разрешения морфология сколов не менялась. Латеральные размеры частиц лежат в диапазоне 20—120 нм, высота частиц составляет 0,4—4,5 нм. Расстояния между частицами сопоставимы с размерами частиц и составляют 10—100 нм (рис. 2).

Для фрактальной параметризации: определение фрактальной размерности и иерархии масштабов АСМ топограмм сколов глобул GaSb использовался вейвлет-анализ. Вейвлет-анализ АСМ топограмм скола глобулы GaSb проводился для размеров сканов: 0,6; 1 и 1,6 мкм с использованием различных базисных функций: MHAT, Gauss4, Gauss6, Gauss8. При обработке методом вейвлет-анализа топограмм поверхности сколов глобул GaSb подтвержден самоподобный характер взаимосвязи масштабов наноструктуры, сделана оценка иерархических уровней для сканов разного размера (табл. 1).

Фрактальная размерность АСМ топограмм сколов глобул антимонида галлия оценивалась двумя методами: методом сеток и методом вейвлет-анализа. Результаты расчета фрактальной размерности АСМ топограм скола глобулы GaSb представлены в табл. 2.

Таким образом, глобула GaSb обладает признаками самоподобия на макро-, микро- и наномасштабах, представляет собой иерархическую структуру с характерными масштабными уровнями и имеет нецелочисленную размерность. По своим морфологическим признакам глобула GaSb соответствует предложенной Маккеем [4, 5] модели формирования металлического суперкластера.

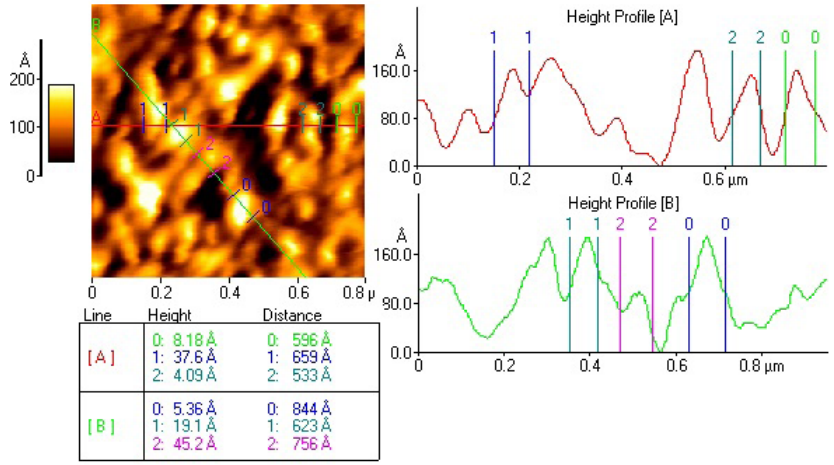


Рис. 2. АСМ топограмма морфологии скола глобулы антимонида галлия и профили сечений поверхности

Таблица 1. Оценка иерархических уровней наноструктур в глобуле GaSb

Размер скана, мкм	0,6×0,6	1,0×1,0	1,6×1,6
Вид базисной вейвлет функции	Характерные масштабы наноструктур в глобуле GaSb, нм		
Gauss 8	60 109 129	107 269 405	84 227 331 708

Таблица 2. Оценка фрактальной размерности АСМ топограмм сколов глобул GaSb

Размер скана, мкм	Метод расчета	
	Метод сеток	Вейвлет-анализ
0,6	1,7139	1,898
1	1,7168	1,861
2	1,8109	1,8295
5	1,7392	1,7155

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марончук И. Е., Кулюткина Т. Ф., Марончук И. И. и др.* Жидкофазная эпитаксия и свойства наногетероструктур на основе соединений III—V // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2012. Т. 7. No. 1. С. 77—88.

2. *Данилов Ю. А., Бирюков А. А., Goncalves J. L. и др.* Фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света в пористом GaSb, сформированном ионной имплантацией // ФТП. 2005. Т. 39. № 1. С. 145—148.

3. *Xiuli Zhou, Wei Guo, Alejandro G Perez-Bergquist.* Optical Properties of GaSb Nanofibers // Nanoscale research letters. 2011. No. 6. С. 1—6.

4. *Mackey A. L.* A dense non-crystallgraphic packing of equal spheres. // ActaCrystallogr. 1962. V. 15. С. 916—918.

5. *Shevchenko V., Mackey A. L.* Geometrical principles of the self-assembly of nanoparticles // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С.1—8.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА «РАСТЯНУТОГО» КРЕМНИЯ

© 2015 С. И. Курганский, Е. В. Гераськина, М. Д. Манякин, Д. Н. Нестеров, В. А. Терехов

Воронежский государственный университет
e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363, факс: 8 (473) 2208363

Перспективы применения различных наноформ кремния требуют особых подходов к анализу их фундаментальных характеристик. В [1] экспериментально была исследована одна из таких структур — кремний-на-изоляторе (КНИ) с разной толщиной нанослоя кремния, нанесённого на слой SiO_2. Дифрактометрические исследования, выполненные в [1], демонстрируют «растяжение» нанослоя кремния вдоль поверхности подложки, и, как следствие, уменьшение параметра решётки в направлении нормали к подложке. Исследования [1] показали также уменьшение ширины запрещенной зоны «растянутого» кремния по сравнению с кристаллическим образцом.

В данной работе с использованием средств компьютерного моделирования были выполнены расчёты электронной структуры обычного кристаллического и «растянутого» кремния, на основе которых показаны причины уменьшение ширины запрещенной зоны.

Эластичное сжатие кристаллической решётки кремния вдоль оси z (нормаль к поверхности) и эластичное растяжение её вдоль осей x и y приводят к трансформации исходной гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки. Кристаллическая структура «растянутого» кремния была задана как объёмноцентрированная тетрагональная (ОЦТ) введением новой системы координат поворотом старой вокруг оси z на угол 45°.

Расчёт электронной структуры проводился с помощью программного пакета Wien2k [2]. В качестве обменно-корреляционных функционалов использовались LDA (Local Density Approximation) и GGA (Generalized Gradient Approximation) приближения. Демонстрируя хорошие результаты для силицидов переходных металлов [3, 4] и кремниевых клатратов [5, 6], данные функционалы характеризуются систематической недооценкой ширины запрещённой зоны в полупроводниках. В связи с этим в расчётах с GGA использовался обменно-корреляционный потенциал mBJLDA [7], хорошо зарекомендовавший себя именно для полупроводников. Применение такого потенциала привело к получению в расчете значения ширины запрещённой зоны ГЦК кремния $E_g = 1.159$ эВ, очень близкого к экспериментальному.

На рис. 1 представлена зонная структура «растянутого» кремния в области запрещенной зоны. Сжатие кристаллической решётки по оси z и растяжение вдоль осей x и y в прямом пространстве приводит к растяжению обратной решетки вдоль оси k_z и сжатию вдоль осей k_x и k_y. Это приводит к понижению симметрии обратной решетки, соответствующей деформации первой зоны Бриллюэна и, как следствие, новым особым точкам. Понижение симметрии в ОЦТ структуре приводит к снятию трёхкратного вырождения состояния в вершине валентной зоны в точке Г. В результате это состояние расщепляется на невырожденное и двукратно вырожденное состояния (рис. 1). Из-за неэквивалентности направлений ГZ и ГХ для ОЦТ структур локальные минимумы энергии дна зоны проводимости теперь наблюдаются по обоим направлениям ГХ и ГZ, то есть, состояния дна зоны проводимости также расщепляются. Расщепление состояний потолка валентной зоны и состояний дна зоны проводимости совместно вызывают уменьшение ширины запрещённой зоны E_g в «растянутом» кремнии в сравнении с обычным кремнием. Величина этого сужения запрещенной зоны, согласно расчету, составляет 0,125 эВ.

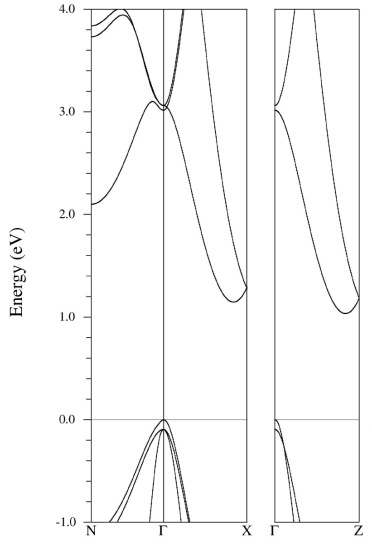


Рис. 1. Энергетическая структура «растянутого» кремния в области запрещённой зоны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Домашевская Э. П., Терехов В. А., Турищев С. Ю.* Интерференция синхротронного излучения перед краем поглощения кремния в структурах кремний-на-изоляторе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 2. С. 42—50.

2. *Schwarz K., Blaha P.* Solid state calculations using WIEN2k // Computational Materials Science. 2003. V. 28. P. 259—273.

3. *Курганский, С.И., Переславцева С. И.* Электронная структура пленки дисилицида кобальта // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1499—1504.

4. *Переславцева, Н.С., Курганский С. И.* Электронная структура и спектральные свойства пленок дисилицида никеля // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 2075—2080.

5. *Борщ, Н.А., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Электронная структура Zn-замещенных германиевых // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 5. С. 590—594.

6. *Борщ, Н.А., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 6. С. 729—739.

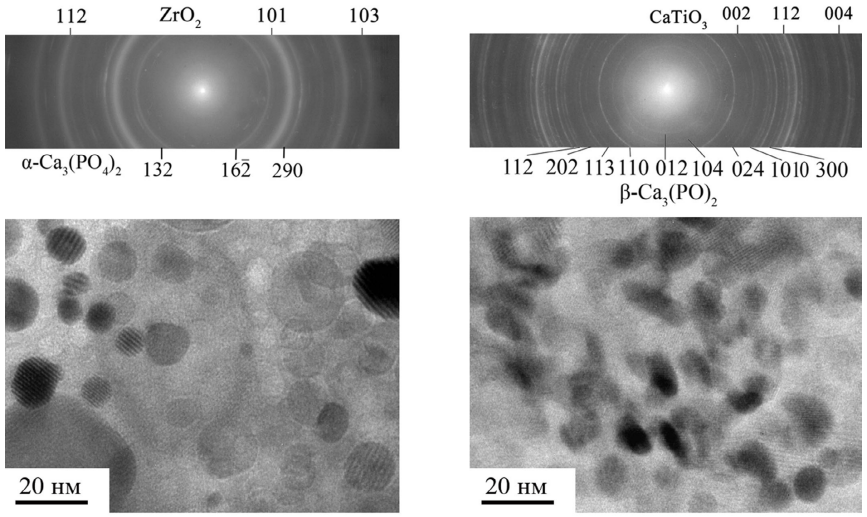
7. *Tran F.* Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 226401 (4).

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СУБСТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ Ca-P-O-H-Ti, Ca-P-O-H-Zr, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 С. Б. Кущев[1], А. В. Костюченко[1], В. А. Дыбов[1], Е. Н. Федорова[1], А. С. Степанова[2]

[1]Воронежский государственный технический университет
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: kushev_sb@mail.ru, тел.: 8 (473) 2467633, факс: 8 (473) 2461379

Актуальность задачи синтеза композитных покрытий, включающих биосовместимые нерастворимые в среде организма фазы (кристаллический гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), оксиды титана и циркония) и растворимые (аморфный фосфат кальция, трехкальциевый фосфат (ТКФ, $Ca_3(PO_4)_2$)), связана с необходимостью получения адаптивных к внешним условиям покрытий металлических медицинских имплантатов. В работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследованы субструктура и фазовый состав пленок, полученных на поверхности фторфлогопита методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР), составных мишеней из ГА и биосовместимых металлов (Ti, Zr) или их оксидов (TiO_2, ZrO_2).



а *б*

Рис. 1. Электронограммы и светлопольные ПЭМ-изображения пленок, полученных ВЧМР составных мишеней ГА-Zr (а) и ГА-Ti (б) ($S_{ГА}$: $S_{Ti(Zr)}$ = 5:1)

Установлено, что пленки, полученные на ненагретых подложках ВЧМР мишеней ГА-Ti, ГА-Zr (соотношение площади распыляемых поверхностей (*S*) $S_{ГА}$: $S_{Ti(Zr)}$ = 2:1 и 5:1) и мишени ГА-TiO_2 ($S_{ГА}$: S_{TiO2}=1:1 и 2:1) имеют аморфную структуру. Пленки, полученные ВЧМР мишени ГА-ZrO_2 ($S_{ГА}$: S_{ZrO2}=1:1), аморфно-нанокристаллические со структурой кристаллической фазы, соответствующей тетрагональной решетке ZrO_2; ВЧМР мишени ГА-ZrO_2 ($S_{ГА}$: S_{ZrO2}=2:1) — аморфно-нанокристаллические со структурой кристаллической фазы, соответствующей ГА.

На рис. 1 представлены электронограммы и светлопольные ПЭМ-изображения пленок, полученных ВЧМР мишеней ГА-Ti и ГА-Zr ($S_{ГА}$: $S_{Ti(Zr)}$ = 5:1), после их облучения in situ в колонне электронного микроскопа сведенным пучком электронов.

Анализ электронограмм показал, что исходные аморфные конденсаты состава Ca-P-O-H-Zr кристаллизуются с образованием фаз с решеткой α-ТКФ и ZrO_2 (рис. 1а). Как следует из ПЭМ-изображения (рис. 1а), размер зерен α-ТКФ представлен в диапазоне 5—50 нм. Конденсаты состава Ca-P-O-H-Ti кристаллизуются с образованием фаз с решеткой β-ТКФ и перовскита ($CaTiO_3$) (рис. 1б). Размер зерен β-ТКФ составляет 10—20 нм.

Зависимость структуры и фазового состава пленок от состава мишеней и постконденсационного облучения быстрыми электронами представлена в табл. 1.

Таблица 1. Структура и фазовый состав покрытий, полученных ВЧМР составных ГА-Ti, ГА-Zr, ГА-TiO_2 и ГА-ZrO_2 мишеней

Состав распыляемой мишени	Соотношение площади (*S*) распыляемых поверхностей	Облучение электронами	Структура покрытия	Структура решетки кристаллических фаз
ГА+Ti	$S_{ГА}$: S_{Ti}=5:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	β-ТКФ, $CaTiO_3$
	$S_{ГА}$: S_{Ti}=2:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	β-ТКФ, TiO_2 (рутил)
ГА+Zr	$S_{ГА}$: S_{Zr}=5:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	β-ТКФ, ZrO_2
	$S_{ГА}$: S_{Zr}=2:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	α-ТКФ, ZrO_2,
ГА+TiO_2	$S_{ГА}$: S_{TiO2}=2:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	ГА
	$S_{ГА}$: S_{TiO2}=1:1	нет	аморфная	-
		да	нанокристаллическая	α-ТКФ, ГА
ГА+ZrO_2	$S_{ГА}$: S_{ZrO2}=2:1	нет	аморфно-нанокристаллическая	ГА
		да	нанокристаллическая	ГА
	$S_{ГА}$: S_{ZrO2}=1:1	нет	аморфно-нанокристаллическая	ZrO_2
		да	нанокристаллическая	ZrO_2, α-ТКФ

Таким образом, исходные аморфные конденсаты состава Ca-P-O-H-Ti и Ca-P-O-H-Zr в результате облучения быстрыми электронами кристаллизуются с образованием фаз со структурой ГА, ТКФ, оксидов титана и циркония, перовскита. При этом с увеличением соотношения $S_{ГА}/S_{Ti,\ Zr,\ TiO_2,\ ZrO_2}$ в распыляемой мишени в кристаллизованных покрытиях наблюдается увеличение доли фосфатов кальция.

Работа поддержана грантом Минобрнауки (проект № 523) и грантом РФФИ (№ 15-03-09186).

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Ni-Al (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)

© 2015 Я. А. Лаврова, А. С. Прижимов, О. А. Чернятина

Воронежский государственный университет
e-mail: rnileme@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208735

Цель данной работы — оценка возможности гомоэпитаксии (автоэпитаксии) упорядоченных твердых растворов NiAl и Ni_3Al. Методом молекулярной динамики проведено моделирование процесса роста пленок твердых растворов состава 50 ат. % Ni — 50 ат. % Al и 75 ат. % Ni — 25 ат. % Al на монокристаллических подложках упорядоченных твердых растворов того же состава.

Молекулярно-динамический процесс конденсации пленок моделировали последовательным нанесением атомов Ni и Al порциями заданного состава и дозой в 1 ML при случайном распределении атомов на подложке. После нанесения каждой порции проводили изотермические отжиги системы при температуре 600 K в течение $2{,}25 \cdot 10^{-10}$ с, а по окончании роста пленки — дополнительный отжиг при температуре 1000 K в течение $4{,}5 \cdot 10^{-10}$ с.

Установлено, что в процессе роста пленки первого состава на подложках (001) и (110) NiAl формируется упорядоченный твердый раствор NiAl со структурой типа CsCl, т. е. имеет место автоэпитаксия. В данной системе отсутствует перемешивание между атомами пленки и подложки, характерное для гетеросистем Ni/Pd [1], Cu/Ag [2] и CuPd/Pd [3].

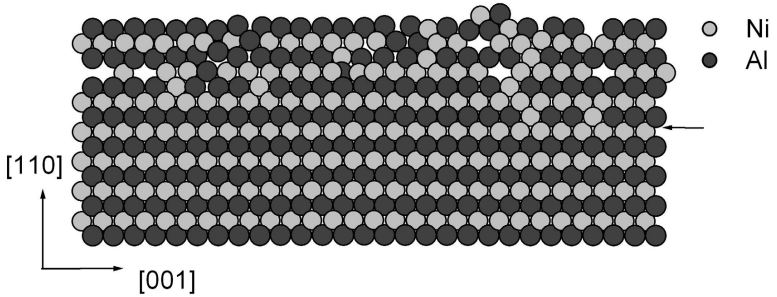


Рис. 1. Проекция плоскости $(1\bar{1}0)$ системы NiAl/(110)NiAl по окончании роста пленки. Стрелкой показана граница пленка–подложка

Для второго состава характерно образование пленок неупорядоченного твердого раствора с ГЦК-решеткой, при этом уже с первого слоя происходит перемешивание между атомами конденсата и подложки, приводящее к увеличению концентрации Al в двух верхних слоях подложки, вследствие чего концентрация Ni.в первых слоях возрастает до 79 ат. %. Концентрация Ni в объеме пленки составляет 76 ат. %. Таким образом, процесс автоэпитаксии не реализуется. Возможно, что нарушение автоэпитаксии вызвано обменным механизмом и изменением концентрации в зоне границы пленка — подложка.

Авторы благодарят д. ф.-м. н. Евтеева А. В. за предоставленную программу моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евтеев А. В., Иевлев В. М., Косилов А. Т., Прижимов А. С.* Ориентационная зависимость гетероэпитаксиального роста пленок Ni на Pd // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101. С. 630—637.

2. *Прижимов А. С., Иевлев В. М., Евтеев А. В.* Особенности сопряжения на межфазной границе при конденсации Cu на поверхность (001)Ag (молекулярная динамика) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 424—429.

3. *Прижимов А. С., Иевлев В. М., Евтеев А. В.* Молекулярно-динамическое моделирование гетероэпитаксиального роста пленок твердого раствора CuPd на (001) Pd // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 186—192.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Cu-Ni/ZrO_2 КОМПОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА

© 2015 А. А. Лыткина, Н. А. Жиляева, Н. В. Орехова, М. М. Ермилова, А. Б. Ярославцев

Институт Нефтехимического Синтеза им. А. В. Топчиева, РАН
e-mail: lytkina@ips.ac.ru, тел.: 8 (495) 9554387

Одной из важных практических задач, решение которых важно для развития альтернативной энергетики является получение высокочистого водорода, необходимого для низкотемпературных топливных элементов, из возобновляемого сырья — спиртов, получаемых из биомассы. Паровой риформинг метанола (ПРМ) протекает при относительно низких температурах (200—350 °C), а также дает мало побочных продуктов [1].

Традиционно в реакции ПРМ применяются катализаторы на основе меди, отличающиеся высокой активностью и селективностью [2]. Добавление никеля в медный катализатор повышает его устойчивость к дезактивации [3]. Известно, что структура носителя играет важную роль в каталитической активности композита. Обычно в качестве носителей для медных и никелевых катализаторов используются Al_2O_3, ZnO. Однако есть сведения и об использовании в качестве носителя оксида циркония [4]. При этом сведения об использовании различных структурных модификаций ZrO_2 в литературе отсутствуют.

Целью работы явилось разработка новых высокоактивных и селективных катализаторов для ПРМ на основе ZrO_2 с тетрагональной, моноклинной и кубической структурой для дальнейшего создания мембранно-каталитических систем и получения высокочистого водорода.

Оксид циркония был синтезирован золь-гель методом из оксонитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$. Полученный гидратированный оксид циркония был разделен на две части, одна из которых была отожжена при 350 °C, а другая — при 400 °C с целью получения тетрагональной и моноклинной структур. Для стабилизации кубической структуры носитель допировали оксидами индия и лантана. Методом пропитки носителя были приготовлены биметаллические катализаторы, содержащие Cu-Ni (соотношение металлов 4:1). Суммарное содержание металлов в катализаторах составляло 20 % от массы носителя. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами STA, BET, SEM, XRD и TEM, а также протестированы в трубчатом реакторе в реакции паровой конверсии метанола (рис. 1).

Проведено сравнительное исследование активности Cu-Ni катализаторов, синтезированных на поверхности оксида циркония с различной модификацией, в реакции паровой конверсии метанола. В процессе тестирования катализаторы показали хорошую стабильность. Также было показано, что активность катализаторов и распределение продуктов зависит от структуры подложки и площади поверхности катализатора. Было показано, что самым активным катализатором среди исследованных является Cu-Ni, осажденный на ZrO_2, допированном

La_2O_3. Был достигнут максимальный выход водорода 2,2 моль на моль поданного спирта. Композит, допированный оксидом иттрия, оказался самым селективным из ряда исследуемых, продемонстрировав минимальных выход монооксида углерода.

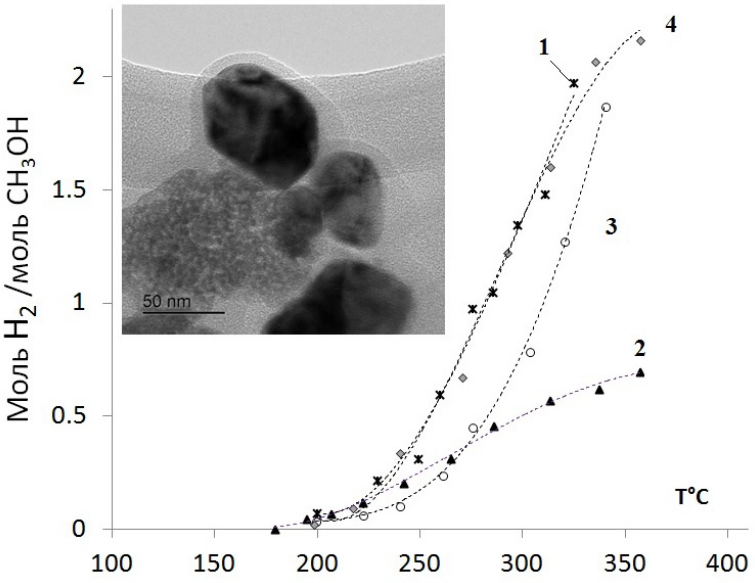


Рис. 1. Типичная микрофотография TEM и выход водорода в процессе ПРМ на 1) Cu-Ni/ tetragonal ZrO_2; 2) Cu-Ni/ monoclinic ZrO_2; 3) Cu-Ni/ cubic ZrO_2/ Y_2O_3; 4) Cu-Ni/ cubic ZrO_2/ La_2O_3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mironova Yu., Lytkina A. A., Ermilova M. M., Efimov M. N., Zemtsov L. M., Orekhova N. V., Karpacheva G. P., Bondarenko G. N., Muraviev D. N., Yaroslavtsev A. B.* Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 3557—65.

2. *Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J. M., Mendes A.* Catalysts for methanol steam reforming — A review // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 99. P. 43—57.

3. *Pérez-Hernández R., Mondragón-Galicia G., Mendoza-Anaya D., Palacios J., Angeles-Chavez C., Arenas-Alatorre J.* Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO_2 nanocatalysts: H_2 production by oxidative steam reforming of methanol // Int. J. Hydrogen Energy 2008. V. 33. P. 4569—76.

4. *Jung Eun Park, Sung-Dae Yim, Chang Soo Kim*. Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3 catalyst // Int J of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 11517—27.

ИЕРАРХИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АГРЕГАЦИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70}

© 2015 А. В. Лямичев, Л. А. Битюцкая, А. В. Тучин, А. А. Синельников, Б. Л. Агапов

Воронежский государственный университет
e-mail: lyamichevartem@mail.ru, тел.: 8 (904) 697 34 59

В качестве модельного реактора с распределенной активной средой в последнее время используется высыхающая капля. Наряду с биологической и медицинской диагностикой, самосборкой наночастиц и другими применениями, «капельный нанореактор» представляет большой интерес при синтезе наноструктурированных композитных и гибридных материалов [1, 2]. Фуллерен представляет интерес, как материал органической электроники, наноэлектроники, синтеза композитных материалов, смазок. Отличительной особенностью фуллеренов, в сравнении с другими углеродными наноматериалами (нанотрубки, графен), является их растворимость в неполярных растворителях [3], что позволяет разрабатывать методики нанесения и синтеза функциональных наноматериалов из растворов фуллеренов.

Большой интерес имеют саморганизованные структуры на основе фуллеренов C_{60}, C_{70} и др., но такие структуры, как правило, получаются в неравновесных условиях. Целью настоящей работы является установление закономерностей агрегации в неравновесных условиях (капле) в гомологическом ряду фуллеренов.

В ходе подготовки образцов использовались сертифицированные фуллерены C_{60} и C_{70} с чистотой 99 %, были приготовлены растворы фуллеренов в толуоле с концентрацией 1 г/л. Растворы диспергировали ультразвуком с мощностью 60 Вт в течение 10 минут. Далее капля при помощи пипетки наносилась на гидрофильную кремневую пластину. Средний размер капли составлял 5 мм. Испарение капли проходило при комнатной температуре и сопровождалось возникновением гидродинамических потоков, повышением концентрации растворенного вещества и последующей агрегации.

Агрегация фуллеренов C_{60} и C_{70} проходила с образованием самоорганизованных структур, но по различным механизмам. Агрегация фуллерена C_{60} проходила по фрактальному механизму, наблюдалось образование фуллеритового кольца и фуллеритовых дендритовых ветвей, а фуллерена C_{70} — по автоволновому механизму с образованием концентрических фуллеритовых колец и ядра.

Исследования морфологии поверхности и структуры самоорганизованных структур проводились на оборудовании ЦКП НО ВГУ, а именно: на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV. Полученная совокупность микроскопических исследований агрегатов C_{60} и C_{70}, сформированных в высыхающей капле, позволило представить фуллериты как иерархическую структуру на макро, микро и наноуровне. Макроуровень C_{60} — это фрактал, микроуровень — это полиэдр, длиной 9.5—11.5 мкм и поперечным размером 1.25—1.7 мкм, на субмикронном и наноуровне — это сфероидальные кластеры, которые имеют размеры 300 нм и 30 нм. В макроуровене C_{70} создается распределенная структура по автоволновому типу, на микроуровне структура для всех колец имела одинаковую полиэдрическую форму, но размер зависел от номера кольца, максимальный размер кластера на переферийном кольце — 6 мкм, минимальный — в ядре, 2.3 мкм. На субмикронном уровне — кластеры призматической формы со средним размером 400 нм, а на наноуровне — кластеры сфероидальной формы, так же, как и C_{60}, имеющие размер 40 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев-Степанов П. В.* Введение в самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 184 с .

2. *Тарасевич Ю. Ю.*, *Православнова Д. М.* Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 2. С. 17—21.

3. *Сидоров Л. Н., Юровская М. А. и др.* Фуллерены. Учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.

МОДЕЛЬ БАРЬЕРНОГО МЕХАНИЗМА ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CdS

© 2015 Т. Л. Майорова[1], В. Г. Клюев[2], А. И. Звягин[2]

[1]*ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»*
[2]*Воронежский государственный университет*
e-mail: mtl084@yandex.ru, тел.: 8 (473) 25514238, факс: 8 (473) 2551438

Тонкопленочный CdS находит широкое применение в качестве фотодетекторов, фотолюминесцентных материалов, термоэлементов, солнечных элементов, сенсорных материалов, декоративных покрытий, перспективных наноструктурированных катализаторов. Действие различных внешних факторов (термического отжига, радиационной обработки, электромагнитного облучения и т. д.) влияет на физико-технические свойства таких приборов, а также определяет их эксплуатационные и деградационные параметры, что представляет интерес не только в плане фундаментальных исследований, но и важно в прикладном аспекте.

В данной работе исследовано влияние фотовозбуждения различной интенсивности на фоторезистивные свойства пиролитических пленок CdS. Установлено, что при увеличении интенсивности света для исследуемых структур наблюдается эффект ограничения фототока. В данной работе предлагается, что особенности фотопроводимости пиролитических пленок CdS могут быть объяснены наличием потенциальных барьеров для дрейфа и рекомбинации. Такие барьеры возникают на межкристаллитных границах за счет захвата основных носителей заряда на поверхностные состояния.

На рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость стационарного фототока образцов от освещенности. Данная зависимость нелинейная и при больших интенсивностях света (более $80\cdot10^3$ лк) асимптотически стремится к некоторому предельному значению.

Величина тока I количественно определяется резистивными свойствами материала согласно выражению

$$I = \sigma\left|\vec{E}\right|S, \qquad (1)$$

где σ — удельная проводимость пленок, $\left|\vec{E}\right|$ — модуль напряженности внешнего поля, S — площадь поверхности, через которую осуществляется токоперенос. При этом

$$\sigma = qn\mu, \qquad (2)$$

где q — элементарный заряд, n — концентрация основных носителей заряда (для пленок CdS — электронов), μ — их подвижность. Отметим, что подвижность носителей заряда для структур, характеризующихся наличием потенциальных барьеров, уменьшена по сравнению с однородными структурами и связана с параметрами потенциальных барьеров следующим образом:

$$\mu_{бар} = \frac{qv_T}{NkT}\cdot\exp(-\frac{q\phi}{kT}), \qquad (3)$$

где $\mu_{бар}$ — подвижность носителей заряда с учетом потенциальных барьеров, v_T –тепловая скорость носителей заряда, N — среднее число кристаллитов на единицу длины, $q\varphi$ – высота потенциального барьера [1].

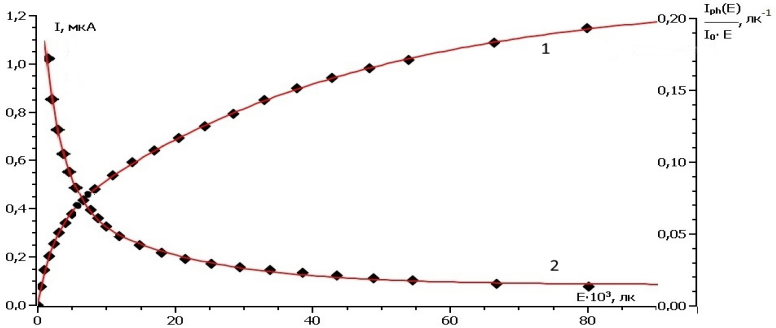


Рис. 1. Зависимости от освещенности: величины стационарного фототока пиролитических пленок CdS — кривая 1; величины $\frac{I_{ph}(E)}{I_0\cdot E}$ — кривая 2. ◆ — экспериментальные значения, сплошная линия — кривая аппроксимации

При фотовозбуждении проводимость пленок изменяется как за счет увеличения концентрации носителей заряда, так и за счет изменения их подвижности. Таким образом, изменение проводимости при фотовозбуждении $\Delta\sigma$ можно описать выражением:

$$\Delta\sigma = qn_0\Delta\mu_{бар} + q\Delta n\mu_{бар0} + q\Delta n\Delta\mu_{бар}, \qquad (4)$$

где n_0 и $\mu_{бар0}$ — темновые значения концентрации носителей заряда и их подвижности, при этом $\mu_{бар0}$ определяется темновым значением потенциального барьера $q\varphi_0$ согласно (3); $\Delta\mu_{бар}$ — изменение подвижности за счет модуляции потенциального барьера при фотовозбуждении:

$$\Delta\mu_{бар} = -\frac{v_T q^2}{N(kT)^2}\Delta\phi\exp(-\frac{q\phi}{kT}), \qquad (5)$$

где $\Delta\varphi$ — величина изменения высоты потенциального барьера в результате фотовозбуждения; Δn — концентрации неравновесных носителей заряда: $\Delta n = \alpha J\tau$, где α — коэффициент пропорциональности, характеризующий взаимодействие света с веществом, J — падающий световой поток, τ — время жизни неравновесных носителей:

$$\tau = \tau_0\cdot\exp\left(\frac{q\phi}{kT}\right) \qquad (6)$$

где τ_0 — время жизни носителей заряда в отсутствии потенциальных барьеров. При этом высоты потенциальных барьеров являются функциями интенсивности света. Таким образом, изменение фототока при увеличении интенсивности света можно описать сложной функцией, содержащей экспоненты и линейную компоненту:

$$I = \sigma_0\left|\vec{E}\right|S\left[\begin{array}{l}\frac{-q\Delta\phi(J)}{kT}\exp\left(\frac{-q\Delta\phi(J)}{kT}\right)+\\ +\frac{\alpha J\tau_0}{n_0}\exp\left(\frac{q\phi(J)}{kT}\right)-\frac{q\Delta\phi(J)}{kT}\end{array}\right] \qquad (7)$$

В работе проведена аппроксимация зависимости величины $\frac{I_{ph}(E)}{I_0\cdot E}$ функцией

$f(E) = C_1\exp(-a_1E) + C_2\exp(-a_2E) + C_3$

(рис. 1 кривая 2). Параметры аппроксимирующей функции принимают следующие значения: C_1=34, C_2=218, C_3=147, a_1=0,55, a_2=0,07.

Таким образом, анализ рассмотренной модели фотопроводимости пиролитических пленок CdS, основанной на барьерном механизме, и экспериментальных данных позволяет полагать, что в результате оптической генерации модуляция потенциальных барьеров $\Delta\varphi$ может быть описана линейной функцией интенсивности света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petriz R. L.* Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films // Phys. Rev. 1956. V. 104. No. 6. P. 1508—1516.

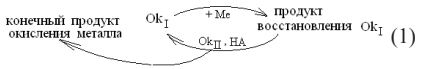
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ АНОМАЛЬНО БЫСТРОГО И ГЛУБОКОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2015 Т. В. Макеева, С. Д. Пожидаева, А. М. Иванов

Юго-Западный государственный университет
e-mail: mtv-1990@rambler.ru, тел.: 8 (4712) 587103

В настоящее время принято считать процессы коррозии металлов и сплавов как самые разрушительные, приводящие к большим потерям конструкционных материалов, поэтому крайне нежелательные и требующие определенных усилий для ослабления, замедления, а лучше предотвращения. С первой частью данного утверждения можно уже не согласиться, поскольку выявлена группа протекающих в сходственных условиях окислительно-восстановительных процессов с участием металлов и сплавов со скоростями в 10^4—10^9 раз большими в сравнении с коррозионными поражениями и приводящих к выходу из строя элементов оборудования и оснащения не за годы, как в случае коррозии, а за считанные часы, а иногда и минуты. Такие процессы нами выполнены в модельных условиях с участием цинка, алюминия, марганца, железа, никеля, олова, свинца и меди, их различных сплавов, а для покровных металлов и покрытий на разных подложках [1—3].

Исследование причин аномально быстрого и глубокого протекания обозначенных процессов показало, что в них задействованы комбинации из двух и более окислителей, обеспечивающих протекания макроциклических стадий по схеме



(1)

где Ok_I — высокоэффективный окислитель металла (для Zn, Mn, Fe, Sn, Pb — это могут быть галогены, для Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu и сплавов с их участием — соединения меди (II), для Al — вода); Ok_{II} — окислитель первичного продукта окисления металла, приводящий к регенерации Ok_I и образованию конечного продукта превращения металла, например:

$$MeHal_2 + MeO_2\ (Me_2O_3, Me_3O_4) + HA \rightarrow \rightarrow xMeA_n + y\ Hal_2 + zH_2O, \quad (2)$$

$$2CuA + 0.5O_2 + 2HA \rightarrow CuA_2 + H_2O, \quad (3)$$

где HA — кислота, в качестве Ok_{II} могут быть оксиды переходных металлов в более высоких степенях окисления, кислород воздуха, пероксиды металлов, водорода и т. д.

Схема (1) может возникнуть спонтанно (наличие хлора в хлорированной воде, кислые дожди и занос окислителей с пылью и т. д.), создана искусственно либо синициирована Ok_{II}, в том числе и продуктами коррозии.

Установлено, что поверхности твердых реагентов в обозначенных процессах уже с самого начала заняты отложениями продуктов превращения металла, которые десорбции не подлежат, а могут удаляться лишь путем растворения (обычно в небольшой степени), а также в результате механических воздействий (скалывания, истирания, соскабливания и т. д.). Незанятая ими поверхность чаще всего составляет доли процента от величины физической поверхности. Колебания в степени блокировки поверхности по ходу протекания приводят к промежуточным самоторможениям, вплоть до полных прекращений с последующими самовозобновлениями и самоускорениями. Самовозобновления могут реализовываться и в скачкообразных вариантах, если они вызваны разовыми большими сколами и другими вариантами удаления поверхностных отложений (центробежные сбросы капель с отрывом части менее разжиженной массы поверхностных отложений и т. д.). Тем не менее, это в целом не мешает аномально быстрому и глубокому протеканию этих разрушительных процессов. Более того не так уж и редко и в соответствии с законами формальной кинетики реакций простых типов, при том, что режим протекания диффузионный, а лимитирующая стадия является массообменной (адсорбция, растворение). Предложены объясняющие эти неувязки схемы с получением имитаций кинетических закономерностей реакций простых типов.

Все рассматриваемые процессы сопровождаются накоплениями твердой фазы продуктов (а это гидроксиды и основные соли с минимальным содержанием анионов типа $CuA_2{\cdot}3Cu(OH)_2$ $CoA_2{\cdot}4Co(OH)_2$, $A{\cdot}nCu(OH)_2$ и т. д.). Это, в конечном счете, приводит к автоускоренному увеличению вязкости, превращению реакционной смеси в пасту, и, как следствие, к неспособному к самовозобновлению прекращению процесса. Но если из таких систем каким-то образом убрать частично или полностью твердые продукты окисления металла, процесс сразу же возобновляется и протекает глубоко вплоть до повторного увеличения вязкости до отмеченных значений. Самопрекращение процесса наблюдалось и при превращении реакционных смесей в клее- и резиноподобные массы. Но и здесь никаких ингибиторов процесса не обнаружено.

К особенностям рассматриваемых процессов следует отнести большие стехиометрические недостатки Ok_I и HA на израсходованный металл (сплав). Это предопределено эффективным функционированием макроциклической стадии (I) ($\Delta n_{Me}/n_0 Ok_I$=30—50 моль/моль и более) и спецификой конечных продуктов превращения металла (гидроксиды и основные соли). При этом HA — не только кислота, в том числе и слабая, но и кислые соли, фенолы и спирты. Чтобы в конечных продуктах превращения металла доминировали средние соли, рассматриваемые процессы следует проводить в органических средах, но уже в отсутствие стехиометрического недостатка кислоты.

Рассматриваемые процессы сильно зависят от гидродинамической обстановки в зоне протекания и эффективности механических воздействий на занятую отложениями продуктов поверхность твердого реагента. Здесь разброс скоростей в 6 и более порядков обычное явление. Существенную роль играют геометрические параметры разрушаемой детали, в том числе и её внутренних полостей. Моделирование последнего вопроса показало, что по эффективности сечения реактора можно расположить в ряд: квадратное, прямоугольное, круглое, многогранное, овальное. Важны и изменения по высоте, а также размеры. Здесь далеко не линейные функции. Наиболее благоприятны варианты с наличием перемещаемых раздробленных, в том числе инородных твердых фаз (раздробленный металл, стеклянный бисер и т. д.), что и достигалось и перемешиванием высокооборотными механическими мешалками и на платформах механических встряхивателей.

К специфическим особенностям следует отнести и отсутствие определяющей зависимости характеристик процесса от степени предварительного дробления металла (сплава). При частицах одинаковой формы и близких размеров характеристики процесса по размерам частиц описываются зависимостями с максимумами. Для крупных элементов важны не их размеры, а местоположения в зоне реакции: ложные днища разрушаются много быстрее обечаек, а последние легче лопастей мешалок. И все эти элементы много быстрее раздробленного до размеров менее 5 мм металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пожидаева С. Д., Иванов А. М., Сотникова Д. А. и др.* Взаимодействие оксида меди (II) с одноосновными минеральными кислотами в модельных условиях и в присутствии металлической меди // Журнал Неорганической химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 21—27.

2. *Пожидаева С. Д., Елисеева А. Ю., Иванов А. М. и др.* Об использовании отходов меди и бронзы как вторичного сырья // Химическая технология. 2014. № 6. Т. 15. С. 356—363.

3. *Пожидаева С. Д., Иванов А. М.* Жидкие фазы в реакциях металлов с кислыми реагентами и окислителями. Deutschland / Германия: изд. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken. 2012. 353 с.

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ОЛОВА НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ XANES СПЕКТРОВ

© 2015 М. Д. Манякин, О. И. Дубровский, С. И. Курганский, О. А. Чувенкова, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет
e-mail: manyakin@phys.vsu.ru, тел.: +7 (951) 5668771

Диоксид олова — полупроводник, широко применяемый в современной промышленности. Он используется при производстве резистивных газовых сенсоров, прозрачных проводящих электродов и солнечных элементов [1]. Была также показана принципиальная возможность использования этого материала в качестве основы для создания элементов твердотельной памяти — мемристоров [2, 3]. Электронная структура и свойства диоксида олова сильно зависят от наличия дефектов в его кристаллической решетке. Поэтому для промышленно-технологического использования SnO_2 крайне важно контролировать его фазовый и химический состав, причем не только в объеме материала, но и на его поверхности. Для экспериментального изучения поверхностных свойств материала необходимо использовать методы чувствительные именно к поверхности. Таким, например, является метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure — XANES). Использование же для контроля фазового состава поверхности методов, чувствительных к объему, например, метода рентгеновской дифракции, может привести к получению некорректного результата и ошибочной интерпретации экспериментальных данных.

С использованием программного пакета Wien2k [4] в рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн проведено моделирование XANES Sn $M_{4,5}$ спектров для металлического олова, монооксида олова и двух фаз диоксида олова: тетрагональной и орторомбической. При вычислении спектров рентгеновского поглощения мы использовали моделирование суперъячеек, содержащих 1 атом олова с остовной дыркой на уровне $3d^{10}$. При этом параметры всех суперъячеек превышали 9.4 Å — величину, при которой взаимодействие атомов, содержащих остовные дырки, между собой практически исключено, что было показано нами ранее при расчете XANES-спектров для объемного SnO_2 [5]. Теоретически полученные спектры были применены для анализа экспериментальных спектров различных образцов оксидов олова, представленных в [6, 7].

Количественный анализ экспериментальных XANES-спектров проводился методом линейной комбинации рассчитанных спектров (linear combination fitting — LCF) [8]. Теоретическим обоснованием метода LCF является аддитивность природы поглощения рентгеновского излучения материалами самой различной структуры. Спектр поглощения материала представляет собой сумму спектров поглощения от компонент, из которых он состоит. Последнее справедливо как для отдельных атомов, так и для химических соединений и различных фаз, образующих исследуемое тело. Согласно методу LCF рентгеновский спектр поглощения тела неизвестного состава можно представить в виде линейной комбинации эталонных спектров известных образцов. Математически это выглядит как:

$$M = \sum_i f_i \bullet S_i,$$

где M — это модельная подборка спектра методом наименьших квадратов в выбранном энергетическом диапазоне, f_i — весовой коэффициент для интенсивности каждого эталонного спектра S_i в том же диапазоне. Сумма всех весовых коэффициентов:

$$\sum_i f_i = 1,$$

поэтому вклад каждого эталонного спектра в суммарный модельный спектр равен относительному весовому количеству данной компоненты в образце. В идеале, весовой коэффициент, найденный по методу LCF, является количественной долей каждого эталонного материала в исследуемом образце. Точность результатов такого подбора ограничена точностью эталонных спектров в представлении химических компонентов, присутствующих в образце, а также уникальностью особенностей спектров поглощения различных эталонов.

Установлено, что возникновение двухкомпонентного пика А, наблюдаемого в экспериментальных спектрах, связанно с образованием фазы монооксида олова в приповерхностном слое материала. Рассмотрен процесс эволюции формы XANES Sn $M_{4,5}$ спектра в различных образцах системы SnO_x при изменении x от 1 до 2. Даны численные оценки вероятного фазового состава поверхностных слоев экспериментально исследованных образцов. Эталонный образец монооксида олова, исследованный в работе [6], в действительности на поверхности содержит переходной оксид SnO_{2-x}.

Таким образом, показана возможность определения фазового состава поверхности материалов системы олово-кислород по форме их экспериментального Sn $M_{4,5}$ спектра XANES путем сопоставления с модельным спектром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reimann K., Steube M.* Experimental determination of the electronic band structure of SnO_2 // Solid State Communications. 1998. V. 105. No. 10. P. 649—652.

2. *Almeida S., Aguirre B., Marquez N., McClure J., Zubia D.* Resistive Switching of SnO_2 Thin Films on Glass Substrates // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. 2011. V. 126. No. 1. P. 117—124.

3. *Рябцев С. В., Попов А. Е., Черныш ов Ф. М., Рябцева Н. С., Домашевская Э. П.* Мемристорный эффект в сэндвич-структуре на основе оксида олова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 456—459.

4. *Schwarz K., Blaha P.* Solid state calculations using WIEN2k // Computational Materials Science. 2003. V. 28. P. 259—273.

5. *Курганский С. И., Манякин М. Д., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П.* Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № . 9. С. 1748—1753.

6. *Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Высоцкий Д. В., Вилков О. Ю., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю.* Влияние термообработки в аргон-водородной среде на состояние поверхности нитевидных кристаллов SnO_2 // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 2. С. 184—194.

7. *Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Юраков Ю. А., Чувенкова О. А., Щукарев А. В.* XPS и XANES исследования нанослоев SnO_x // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 98—108.

8. *Kelly S., Hesterberg D., Ravel B.* Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: Ulery A., Drees L. (Eds.), Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical methods // Soil Science Society of America. 2008. Inc. Madison. WI. P. 387—463.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК $YFeO_3$ НА Si МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

© 2015 И. А. Миляева, Д. О. Солодухин, В. О. Миттова, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет
e-mail: solodukhin@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356

Одним из актуальных направлений в современном материаловедении является синтез функциональных магнитомягких материалов, которые возможно использовать для создания носителей информации с повышенной плотностью записи. Один из таких материалов — ортоферрит иттрия $YFeO_3$. В наноразмерном состоянии $YFeO_3$ представляет собой суперпарамагнетик, а введение легирующих добавок позволяет добиться высоких значений удельной намагниченности [1].

На сегодняшний день существуют различные методы формирования наноразмерных тонких пленок, обладающие как достоинствами, так и недостатками. Особый интерес вызывает золь-гель метод, отличающийся высокими технологичностью, простотой и экономичностью. Создаваемые этим методом структуры характеризуются высокой степенью гомогенности и узким распределением по размерам, что положительно сказывается на свойствах соответствующих материалов.

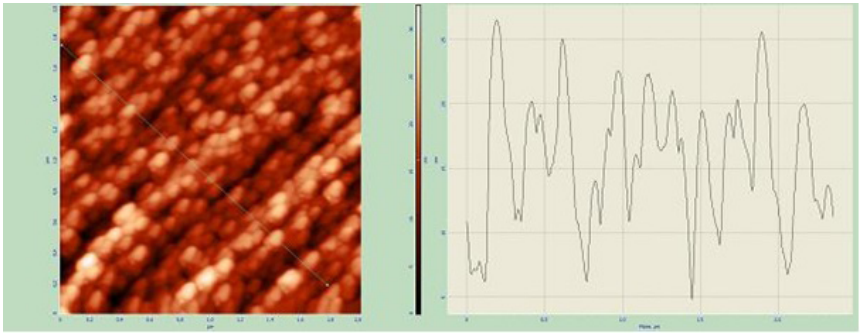


Рис. 1. АСМ изображение образца $YFeO_3$/Si (τ=5 мин, υ=4000об., нанесение из золя)

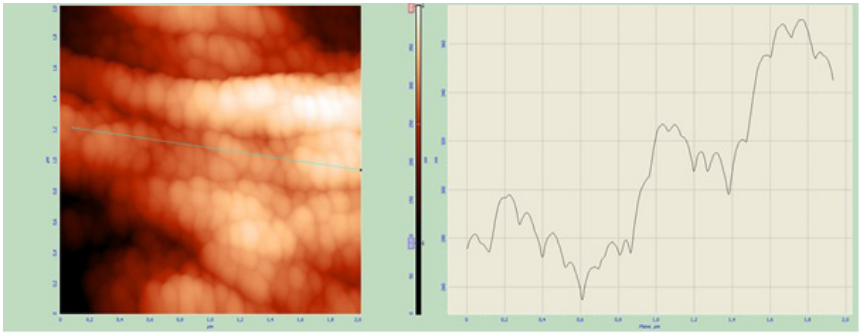


Рис. 2. АСМ изображение образца $YFeO_3$/Si (τ=15 мин, υ=2000об., нанесение из геля)

В данной работе использовался золь-гель процесс для формирования тонких пленок ортоферрита иттрия на поверхности кремния. В начале проводился синтез золя, содержащего прекурсоры железа и иттрия (квалификации ЧДА). Синтезированный золь наносился на кремниевую подложку методом центрифугирования. Оставшийся золь кипятился до образования геля в результате выпаривания воды. Затем так же наносился на кремниевую подложку центрифугированием. В дальнейшем образцы подвергались термическому отжигу при температуре 750 °С в течение часа с целью кристаллизации и удаления воды из сформировавшихся пленок.

Толщина синтезированных пленок определялась методами лазерной и спектральной эллипсометрии (ЛЭФ-754, «Эллипс-1981»). Морфология поверхности изучалась методом атомно-силовой микроскопии (Solver P47 Pro). Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Empyrean B. V., PANalytica).

Для пленок, синтезированных нанесением золя, толщина, по данным эллипсометрии, составляет 15—20 нм. Поверхность синтезированных образцов имеет развитую структуру с ярко выраженным волнистым характером (АСМ, рис. 1) и состоит из отдельных нанокристаллитов, перепад высоты рельефа 8—12 нм. Диаметр частиц составляет от 40 до 70 нм. Пленки являются наноструктурированными.

Для образцов, синтезированных нанесением геля, толщина пленок варьируется от 60 до 80 нм. По данным АСМ поверхность образцов имеет развитую поверхность с ярко выраженной зернистостью, размер зерен изменяется от 30 до 100 нм (рис. 2).

Согласно данным РФА, образцы представляют собой ортоферрит иттрия, нанесенный на кремниевую подложку (рис. 3).

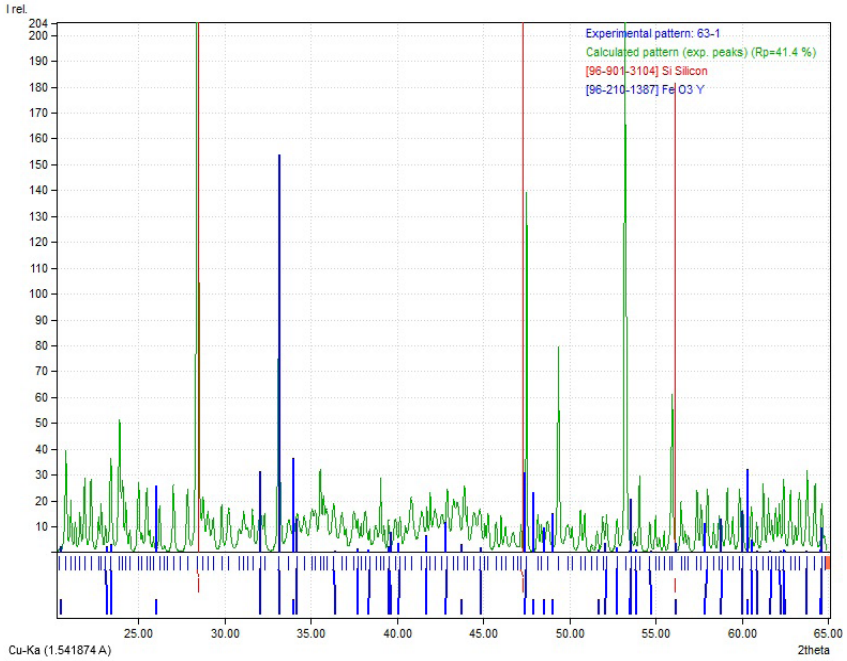


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца $YFeO_3$/Si

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нгуен Ань Тьен, Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Демидова С. Ю.* Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$ // Журнал неорганической химии. 2014. № 2. С. 166.

ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$/InAs и In_2Te_3/InAs

© 2015 **Е. А. Михайлюк[1], Т. В. Прокопова[2]**

[1]Старооскольский технологический институт имени А. А. Угарова (филиал) Национального исследовательского технологического университета МИСиС
[2]Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»
e-mail: gazon1978@yandex.ru, тел.: 8 (905) 6702780

Создание оптоэлектронных и микроэлектронных приборов на основе полупроводниковых соединений группы $A^{III}B^{V}$ весьма актуально ввиду значительного расширения функциональных возможностей этих приборов. В 1974 году в работах Б. И. Сысоева и В. Ф. Сыноровa было предложено важное решение для совершенствования работы кремниевых МДП–систем [1]. Однако существенной трудностью при реализации такого технического решения для соединений класса $A^{III}B^{V}$ является проблема поиска новых типов подзатворных слоев для полевых элементов интегральных схем (ИС). Поэтому в работе комплексно исследуются полупроводниковые соединения группы $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$ ограниченной толщины d в качестве слоев П' в структурах МП'П, на предмет образования глубоких центров на границе раздела П'П.

Методом адмиттанса, вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик изучены гетероструктуры $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$/InAs и In_2Te_3/InAs, полученные методами квазизамкнутого объема и напыления [2]. Установлен спектр распределения локальных энергетических уровней на границе раздела. Методом адмиттанса обнаружен новый акцепторный центр N_t с энергией 0.36 эВ, наряду с известным донором N_d с энергией 0.5 эВ [3]. Концентрация N_t зависит от способа получения и технологических режимов [4]. Результаты математического моделирования доказали, что кинетика генерационно-рекомбинационных процессов в интервале 70—400 К не влияет на изолирующие свойства диэлектрического слоя In_2Te_3 или $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$ (x~0.65) [5].

Таким образом, показана принципиальная возможность использования гетероструктур $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$/InAs и In_2Te_3/InAs в качестве полевых, наряду с аналогичными структурами, реализованными в концепции Б. И. Сысоева и В. Ф. Сыноровa.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сыноров В. Ф., Сысоев Б. И.* Вопросы использования широкозонных полупроводников с низкой концентрацией примесных центров в приборах диэлектрической электроники // Проблемы диэлектрической электроники: сб. статей под ред. С. А. Азимова. Ташкент: Изд-во ФАН, 1974. С. 292—302.

2. *Безрядин Н. Н., Михайлюк Е. А. и др.* Электрофизические свойства In_2Te_3 и $In_{2x}Ga_{2(1-x)}Te_3$ в гетероструктурах на основе InAs // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2014. Т. 10. № 4. С. 69—73.

3. *Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В., Татохин Е. А.* Построение эквивалентных схем для оценки параметров поверхностных состояний на границе раздела гетероструктур со слоями теллуридов индия // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2014. Ч. 5. № 6. С. 7—12.

4. *Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В. и др.* Проводимость плёнок In_2Te_3 в гетероструктурах на основе арсенида индия // Вестник Воронежского государственного университета. 2014. Т. 10. № 4. С. 37—44.

5. *Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В., Безрядин Н. Н.* Моделирование процессов токопрохождения пленок $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$ в гетероструктурах на основе арсенида индия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 2. С. 181—191.

К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ J-ЦИС АГРЕГАТОВ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC

© 2015 **Е. В. Михина, Т. В. Волошина**

Воронежский государственный университет
e-mail: katya0044@gmail.com, тел.: 8 (951) 5672431

Особенный интерес для практического применения представляют одномерные функциональные наноматериалы полиметиновых красителей, на основе которых ведется создание люминесцентных меток, спектральных сенсибилизаторов, фото- и электролюминофоров, компонентов лазерных и нелинейно-оптических сред [1]. Отдельно выделяют надмолекулярные структуры, известные как J-агрегаты полиметиновых (цианиновых) красителей, которые в растворах могут находиться в виде цис-, транс- пространственных изомеров [2]. Равновесие между цис- и трансизомерами цианинов существенно зависит как от строения красителя, так и от факторов среды — полярности растворителя, температуры и т. д. [3].

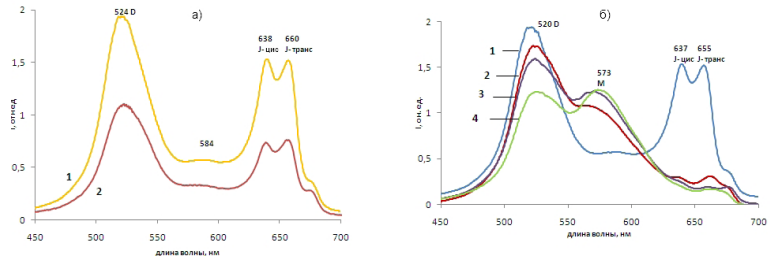


Рис. 1. ЭСП свежеприготовленных водных растворов DEC с концентрациями 2—10^{-4} моль/л (1) и 10^{-4} моль/л (2) (а) и динамика изменения изомерного состава водных образцов DEC в зависимости от времени выстаивания (б): исходный (1), через сутки (2), через 2 суток (3), через 1 неделю (4)

В литературе [3] существуют данные, о том, что цис- изомерная форма данного красителя является наиболее устойчивой и энергетически выгодной. Однако, как показали наши эксперименты, при комнатной температуре окружающей среды, достаточно трудно получить образцы, в которых существовали бы J-цис агрегаты. На основе экспериментальных данных, нами было установлено, что для формирования J- цис-агрегатной формы необходимо наличие полярного растворителя и соблюдение низкотемпературного режима.

Удалось получить образцы, содержащие J-цис- и J- транс- агрегатную формы, однако, спустя сутки после приготовления

происходит деградация J- цис- и J- транс-агрегатных полос, несмотря на сохранение низкой температуры выстаивания. Одновременно с этим процессом происходит разрушение димерных структур и увеличение мономеров.

В экспериментах с 1 % желатиновыми растворами удалось получить стабильную полосу J- цис агрегатов (рис. 2). Как известно, желатина способствует образованию J- агрегатов анионных красителей из димеров по принципу «блочного строительства», играя роль третьего партнера, облегчающего процесс формирования агрегата [4].

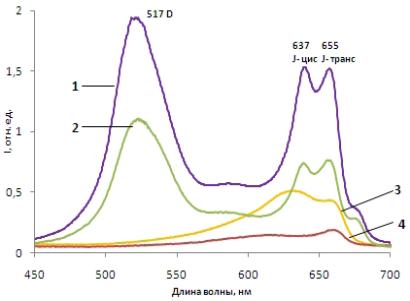


Рис. 2. ЭСП водных растворов DEC и 1 % желатиновых пленок: 2—10—4 моль/л водный (*1*), 10—4 моль/л водный (*2*), 2—10—4 моль/л в желатине (*3*), 10—4 моль/л в желатине (*4*)

Таким образом, было установлено, что соблюдение низкотемпературного режима, необходимо для получения J- цис- агрегатов, однако при длительном выстаивании даже при низкой температуре водных растворов красителя DEC, происходит практически полное разрушение агрегатов и димеров с увеличением количества мономеров. (рис. 1) Показали, что в водных растворах при комнатной температуре удается получить стабильную J- транс агрегатную форму. И кроме того, способствующая агрегированию желатина, дает возможность получать образцы с цис- и транс- изомерией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волошина Т. В., Гревцева И. Г., Дедикова А. О.* Спектральные свойства полиметинового красителя DEC. // Вестник ВГУ. Серия Физика. Математика. 2013. № 2. С. 26—32.

2. *Шапиро Б. И., Белоножкина Е. А., Кузьмин В. А.* Цис- и транс- агрегаты тиатриметинцианиновых красителей // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1—2. С. 92—98.

3. *Татиколов А. С.* Мезо — замещенные полиметиновые красители — эффективные спектрально-флуоресцентные зонды для биомакромолекул // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 3. С. 252—255.

4. *Авдеева В. И., Шапиро Б. И.* // Докл. Академии наук. 2003. Т. 389. С. 62.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

© 2015 С. Н. Мустафаева, М. М. Годжаев, А. Б. Магеррамов

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
e-mail: solmust@gmail.com, тел.: (99412) 5395913, факс: (99412) 5395961

Слоистые монокристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ представляют интерес в связи с высокой фоточувствительностью, эффектом памяти и тем, что в них наблюдается последовательность фазовых переходов [1—3]. В [3] рентгенографическим методом были обнаружены различные политипные модификации кристаллов $TlGaSe_2$, а в [4] приведены результаты низкотемпературных рентгенографических исследований монокристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$. Для расширения указанного класса полупроводников целесообразно создание твердых растворов на их основе, что позволит варьировать и управлять их физическими свойствами с целью получения высокочувствительных преобразователей, имеющих к тому же более широкую спектральную область чувствительности.

Цель настоящей работы — изучение влияния состава полученных кристаллов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ на их диэлектрические свойства и установление механизма переноса заряда в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

Твердые растворы $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ синтезированы в эвакуированных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах. Режим синтеза выбирали основываясь на температуре их плавления. Полученные сплавы были подвержены гомогенизирующему отжигу при 870 К в течение 500 ч. По результатам физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ — $TlInS_2$ и показано, что эта система является квазибинарной эвтектического типа с широкими областями растворимости. На основе $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ образуются твердые растворы, доходящие до 45 мол. %. Эвтектика плавится при 953 К и имеет состав (мол. %): 50 $TlInS_2$ и 50 $TlGaSe_2$. Монокристаллы $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ (x = 0; 0.2; 0.4; 1.0) для исследований выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера. Выращенные монокристаллы твердых растворов подвергали рентгенографическому анализу. Так, для $(TlGaSe_2)_{0.8}(TlInS_2)_{0.2}$ a = 10.531, b = 10.598, c = 15.632 Å, β = 100.6°, а для $(TlGaSe_2)_{0.6}(TlInS_2)_{0.4}$ a = 10.556, b = 10.685, c = 15.641 Å, β = 100.6°.

Диэлектрические коэффициенты выращенных монокристаллов твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ измерены резонансным методом. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5\cdot10^4$—$3.5\cdot10^7$ Гц.

Образцы из $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства измерены в направлении, перпендикулярном слоям монокристаллов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$. Толщина изученных монокристаллических образцов из $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ составляла от 0.02 до 0.3 см, а площадь обкладок — 0.24—0.35 см^2. Все диэлектрические измерения проведены при 300 K. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности (Q = 1/tgδ) ±1.0—1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3—4 % для ε и 7 % для tgδ.

В выращенных монокристаллах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ изучены частотные зависимости действительной (ε') и мнимой (ε'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) и *ac*-проводимости (σ_{ac}) в области частот $f = 5\cdot10^4$—$3.5\cdot10^7$ Гц. Изучение диэлектрических свойств слоистых монокристаллов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ в переменных электрических полях позволило установить релаксационный характер диэлектрической проницаемости и природу диэлектрических потерь.

В кристаллах $(TlGaSe_2)_{0.8}(TlInS_2)_{0.2}$ и $(TlGaSe_2)_{0.6}(TlInS_2)_{0.4}$ в частотной области $f = 5\cdot10^4$—$2\cdot10^5$ Гц *ac*-проводимость изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.4}$, а при частотах $2\cdot10^5$—$6\cdot10^6$ и $2\cdot10^5$—10^7 Гц, соответственно, имел место закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Выше этих частот наблюдалась суперлинейная зависимость σ_{ac} от f. В $TlInS_2$ выше 10^7 Гц также имел место суперлинейный участок зависимости σ_{ac} от f, предшествуемый участком $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Следует отметить, что с увеличением x от 0 до 1.0 проводимость на переменном токе в указанных кристаллах при всех частотах уменьшалась. При $f = 5\cdot10^4$ Гц проводимость образцов уменьшалась на два порядка по мере увеличения x. При этом значения σ_{ac} твердых растворов $(TlGaSe_2)_{0.8}(TlInS_2)_{0.2}$ и $(TlGaSe_2)_{0.6}(TlInS_2)_{0.4}$ мало отличались друг от друга. При увеличении содержания $TlInS_2$ в $TlGaSe_2$ в области твердых растворов наблюдалось увеличение на один порядок значения темнового удельного сопротивления также на постоянном токе. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в кристаллах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями [5]. В рамках прыжковой модели переноса заряда на переменном токе нами определены параметры локализованных состояний в запрещенной зоне кристаллов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ различного состава: плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми (N_F), среднее время (τ) и расстояние (R) прыжков,

энергетический разброс локализованных состояний (ΔE) и концентрация глубоких ловушек ($N_{t)}$ ответственных за перенос заряда в переменных электрических полях (табл.).

Таблица. Параметры локализованных состояний в кристаллах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$, полученные из высокочастотных диэлектрических измерений

Кристалл	N_F, эВ$^{-1}$см$^{-3}$	τ, с	R, Å	ΔE, эВ	N_t, см$^{-3}$
$TlGaSe_2$	$7.5\cdot10^{18}$	$1.2\cdot10^{-6}$	240	0.005	$3.8\cdot10^{16}$
$(TlGaSe_2)_{0.8}(TlInS_2)_{0.2}$	$1.5\cdot10^{18}$	$3.2\cdot10^{-7}$	218	0.030	$4.5\cdot10^{16}$
$(TlGaSe_2)_{0.6}(TlInS_2)_{0.4}$	$1.5\cdot10^{18}$	$2\cdot10^{-7}$	210	0.034	$5.1\cdot10^{16}$
$TlInS_2$	$5.2\cdot10^{18}$	$2\cdot10^{-7}$	86	0.140	$7.3\cdot10^{17}$

Установлено, что значения ε', ε'', tgδ и σ_{ac} кристаллов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ и их частотная дисперсия уменьшаются по мере увеличения x.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мустафаева С. Н., Мамедбейли С. Д., Асадов М. М., Мамедбейли И. А., Ахмедли К. М.* Релаксационные электронные процессы в монокристаллах $TlGaSe_2$ // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154—2158.

2. *Шелег А. У., Иодковская К. В., Куриловичч Н. Ф.* Влияние γ-облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов $TlGaSe_2$ при низких температурах // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1328—1331.

3. *Плющ О. Б., Шелег А. У.* Политипизм и фазовые переходы в кристаллах $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 873—877.

4. *Шелег А. У., Шевцова В. В., Гуртовой В. Г., Мустафаева С. Н., Керимова Э. М.* Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов $TlInS_2$, $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$ // Журнал Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 39—42.

5. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, СФРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ МЕТАЛЛ-АССИСТИРОВАННОГО ЖИДКОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ MAWCE

© 2015 Д. Н. Нестеров[1], С. Ю. Турищев[1], В. А. Терехов[1], К. Г. Колтыгина[1], Е. В. Паринова[1], Д. А. Коюда[1], В. А. Сиваков[2], Э. П. Домашевская[1]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany
e-mail: nesterov@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363

С момента получения видимой фотолюминесценции на пористом кремнии, сформированном традиционным электрохимическим способом, вопросы создания кремниевых наноструктур, обладающих стабильными во времени светоизлучающими свойствами, вызывают активный научный и практический интерес. Разработанные в последнее время технологии позволяют формировать массивы наноструктурированных кристаллических нитей кремния, в том числе нанометровых сечений, что, несомненно, представляет интерес для различных применений в областях оптоэлектроники, фотоники и фотовольтаники.

В настоящее время вопросы стабильности свойств (в первую очередь светоизлучающих), проявляемых кремниевыми наноструктурами, являются одними из самых главных. Они могут быть связаны с возможным изменением фазового состава и структуры поверхностных слоев, что требует детального изучения особенностей их локального атомного и электронного строения, поэтому неразрушающие методы рентгеновской спектроскопии, обладающие повышенной чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта, информативны и чрезвычайно востребованы. Такими методами являются ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (USXES — Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy) и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) с использованием синхротронного излучения.

С помощью методов рентгеновской спектроскопии показаны существенные отличия в электронном строении и фазовом составе образцов массивов нитевидного кремния, сформированного с различным временем травления подложек разного уровня легирования. Проведенный анализ фазового состава методом USXES, при изменении глубины информативного слоя от 10 до 120 нм, показал, что морфологически более развитый образец HD-SiNW гораздо сильнее подвержен окислению с образованием фаз промежуточных оксидов кремния. Массив более однородных нитей образца LD-SiNW подвержен естественному окислению в существенно меньшей степени и с увеличением глубины анализа содержит в основном фазу кристаллического кремния. Результаты синхротронного метода XANES, полученные для глубин информативного слоя ~ 5 нм и ~ 65 нм, находятся в хорошем согласии с данными метода USXES и показывают существенные отличия в структуре и окислении поверхностных слоев изученных массивов нитевидного кремния. Обнаружен эффект аномального провала интенсивности (проявление эффекта «обращенной интенсивности») в $L_{2,3}$ краях поглощения кремния для массива морфологически более однородных нитей образца LD-SiNW. Даны объяснения наблюдаемой аномалии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проект № 1606.

МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В ПОКРЫТИИ В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2015 Г. Г. Нечаев

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
e-mail nechaevgg@gmail.com, тел.: 8 (960) 3584836

Оксидные покрытия, получаемые методом микродугового оксидирования (МДО) (анодно-искрового, плазменно-электролитического оксидирования), находят самые различные применения, в том числе и в качестве износо- коррозионностойких. Однако коррозионная стойкость таких покрытий в значительной степени зависит от их пористости. В настоящее время не известны причины и механизм формирования пор в покрытии в процессе МДО.

Предлагается следующая рабочая гипотеза, описывающая механизм образования пор. Согласно известным модельным представлениям [1, 2] в канале микроразряда формируется плазменное образование с температурой в несколько тысяч градусов, давление в котором достигает тысяч атмосфер. Под термическим воздействием плазменного образования стенки разрядного канала, состоящие из оксида, оплавляются. В объеме пламенного образования протекают плазмо-

химические реакции, продукты которых конденсируются в «холодных» зонах.

Наряду с «конденсатом» и расплавом в объеме канала микроразряда имеются и газообразные продукты электрохимических, плазмохимических реакций и термического преобразования компонентов покрытия. Для микродугового оксидирования алюминиевых сплавов в силикатно-щелочном электролите возможные механизмы образования газов представлены уравнениями [1]:

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow \quad (1)$$

$$Al^0 — 1e + 2OH^- \rightarrow AlO_2^- + H_2\uparrow \quad (2)$$

В катодный полупериод будет происходить восстановление воды, ионов водорода и оксидов металлов, входящих в состав покрытия:

$$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2\uparrow \quad (3)$$

$$2H^+ + 2e = H_2\uparrow \quad (4)$$

При повышенных температурах в каналах пробоя пленки может протекать химическая реакция алюминия с метасиликатом натрия, приводящая к образованию силикатов типа $nSiO_2$ и $mSiO_2$, алюмосиликатов с фазами — $3Al_2O_3 3 \cdot 2SiO_2$ (муллит), $A_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (каолин), $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (силиманит):

$$2Al + 3Na_2O \cdot 3nSiO_2 + 6H_2O = 6NaOH + Al_2O_3 + 3nSiO_2 + 3H_2\uparrow \quad (5)$$

$$[mSiO_2 \cdot nSiO_2 \cdot HO_2] = mSiO_2 \cdot nSiO_2 \times H_2O + 1/2O_2\uparrow + 2e \quad (6)$$

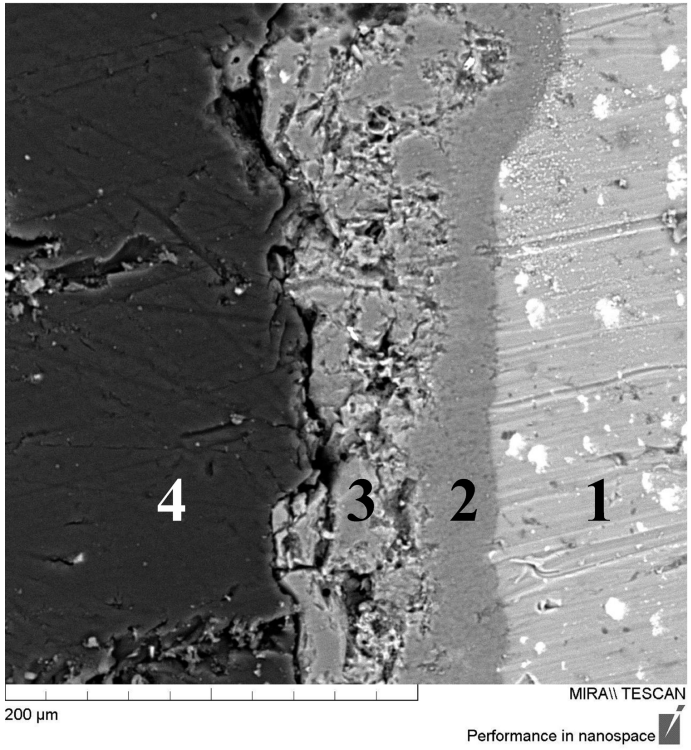


Рис. 1. Микрошлиф покрытия:

1 — металл; 2 — беспористый слой покрытия; 3 — пористый слой покрытия; 4 — полимерный материал

После «угасания» микроразряда плазменное образование в канале микроразряда остывает, происходит снижение давления, и газообразные продукты начинают выделяться из расплава в виде пузырьков. Пузырьки, всплывая к поверхности покрытия, формируют в структуре застывающего и кристаллизующегося материала расплава нано- и микропоры. Наибольшее количество газов вытесняется и скапливается по оси канала микроразряда. Выход газа на поверхность расплава оставляет характерный кратер. В силу более быстрого остывания поверхностных слоев покрытия в структуре поверхности образуется большое количество пор. Расплав, расположенный ближе к металлу застывает позже, газ из расплава успевает выйти ближе к поверхности, а место вышедшего газового пузырька заполняется расплавом. Изображение микрошлифа покрытия (рис. 1), полученного методом МДО в силикатно-щелочном электролите, служит наглядной иллюстрацией предложенной модели.

Таким образом, образование и выделение газообразных продуктов в процессе МДО приводит к формированию пор в покрытии. Формирование «беспористого слоя» становится возможным только тогда, когда возникают условия для дегазации части расплава.

СИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нечаев Г. Г.* Модель микроразрядов в процессе микродугового оксидирования // Вестник СГТУ. 2013. № 1(69). С. 107—112.

2. *Нечаев Г. Г., Попова С. С.* Динамическая модель единичного разряда в процессе микродугового оксидирования // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 4. С. 467—472.

3. *Михеев А. Е., Трушкина Т. В., Гирн А. В. и др.* Химические процессы при микродуговом оксидировании // Вестник СибГАУ. 2013. № 2 (48). С. 212—215.

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА

© 2015 А. Н. Нитута, О. В. Ребенок, Е. В. Такмакова

Воронежский государственный университет
e-mail: asiyat.nituta@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

В настоящее время существует простой и экономичный метод пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений, который применяют для получения твердых растворов системы CdS-ZnS, в частности $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, с уникальными свойствами для создания на их основе оптоэлектронных, фотоэлектрических и регистрационных устройств. Он позволяет получить образцы с заданной структурой и свойствами, а также вводить активные примеси.

Цель данной работы — исследование оптических, структурных и люминесцентных свойств твердых растворов $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, легированных ионами серебра.

Пленки твердых растворов $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ синтезировали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиокарбамидных координационных соединений $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$, образующихся при взаимодействии бромидов кадмия и цинка (C_{Me}=0.05 моль/л) и тиомочевины (C_{thio}=0.2 моль/л). Для получения комплексов применяли соли $CdBr_2 4H_2O$ и $ZnBr_2$ марки «х.ч.» и тиомочевину N_2H_4CS марки «ос.ч.». В качестве легирующей добавки использован нитрат серебра ($AgNO_3$). Концентрация примеси в распыляемом растворе варьировалась в пределах 10^{-7}—10^{-3} моль/л. Пластины кварца и ситалла использовали в качестве подложек. Температуру синтеза поддерживали равной 400 °С. Время напыления пленки составляло 1—2 мин.

Результаты ренгенофазового анализа, проводимого на рентгеновском дифрактометре PANanalytical Empyrean (излучение $CuK_{\alpha 1}$), показали, что все исследуемые об-

разцы твердых растворов $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ имеют структуру вюрцита (табл. 1). На дифрактограммах пленок легированных ионами серебра концентрацией 10^{-3} моль/л присутствуют дополнительные рефлексы сульфата кадмия.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$

Концентрация ионов серебра, моль/л												Отнесение
0		10^{-7}		10^{-6}		10^{-5}		10^{-4}		10^{-3}		
d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	
0.36	17.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	w (100)
0.34	100	0.32	73.9	0.33	100	0.32	100	0.32	100	-	-	*w* (002)
0.16	3.1	-	-	-	-	0.16	34.4	-	-	0.16	4.2	*w* (002)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24	2.4	$CdSO_4$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	2.1	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	2.0	

Обозначения: *d* — межплоскостное расстояние в пленках, нм; *I* — интенсивность дифракционного максимума, %.

Из результатов атомно-силового микроскопа SOLVER P47 следует, что микроструктура поверхности пленок сформирована плотно упакованными зернами с ярко выраженными границами и произвольной формы. Рост пленок сопровождается развитием рельефа в виде блоков — латеральных элементов первого уровня, на которых хорошо просматриваются субзерна — элементы второго уровня. Средний размер элементов первого и второго уровня составляет 30—50 нм.

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок, осажденных на кварце, определена из спектров поглощения, полученных на спектрофотометре UV mini — 1240, по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D=f(hv)$ (D — оптическая постность) в допущении прямых разрешенных переходов (табл. 2).

Таблица 2. Значение ширины запрещенной зоны для пленок состава $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ легированных ионами серебра различной концентрации

E_g, эВ±0.02	Концентрация ионов серебра, моль/л					
	0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
	3.14	3.24	3.09	2.50	3.28	3.09

В спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов, зарегистрированных с помощью автоматической спектральной установке ФЭУ R928P (Hamamatsu), наблюдается широкая сложная полоса, лежащая в области от 400 до 700 нм (рис. 1).

При легировании ионы примесных металлов замещают междоузельные ионы металла основной решетки, входящих в состав соответствующих центров люминесценции, а также кислород, в присутствии которого проводится синтез, участвует в формировании центров самоактивированной (SA) люминесценции. Во время легирования ионы серебра замещают междоузельные ионы металла в обеих подрешетках с образованием центров люминесценции. Для пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ наиболее вероятно образование комплексов $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet} \cdot V_{Me}''\}'$ и $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$.

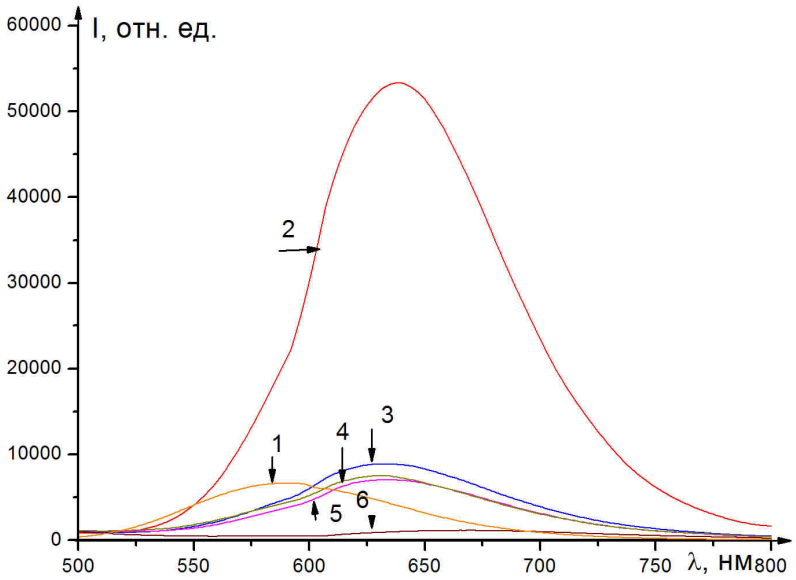


Рис. 1. Спектры ФЛ пиролитических пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, легированных ионами серебра: *1* — C_{Ag}= 0 моль/л, *2* — C_{Ag}= 10^{-7} моль/л, *3* — C_{Ag}= 10^{-6} моль/л, *4* — C_{Ag}= 10^{-5} моль/л, *5* — C_{Ag}= 10^{-4} моль/л, *6* — C_{Ag}= 10^{-3} моль/л

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Cd_XZn_{1-X}S$ (0.5≤x≤1), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

© 2015 А. Н. Нитута, Е. С. Артемова, В. Н. Семенов, В. Г. Клюев

Воронежский государственный университет
e-mail: asiyat.nituta@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

Люминесцентные свойства пленок $Cd_XZn_{1-X}S$ (0.5≤x≤1), представляют особый интерес в связи с перспективностью их использования для изготовления различных люминесцирующих приборов и устройств отображения информации.

Пленки $Cd_XZn_{1-X}S$ (0.5≤x≤1) были получены методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиокарбамидных координационных соединений $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$. Легирующими добавками выступают нитрат серебра ($AgNO_3$) и бромид меди ($CuBr_2$), концентрация которых варьировалась в пределах 10^{-6}—10^{-4} моль/л. Подложками служили пластины кварца и ситалла. Пленки синтезировали при температуре 400 °С. Время напыления 1—2 мин.

При изучении оптических свойств были получены спектры поглощения пленок, осажденных на кварце, на спектрофотометре UV mini — 1240 для пленок, легированных серебром и СФ-2000-02, легированных медью. Введение примеси не оказывает существенного влияния на оптическую ширину запрещенной зоны пленок. Ее значения лежат в интервале 2.50—3.15 эВ.

Пиролиз аэрозоля водных растворов тиокарбамидных координационных соединений

$[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$ осуществляется в присутствии кислорода, содержащегося в воздухе. Поэтому его атомы могут внедряться в решетку в качестве примеси и участвовать в формировании центров самоактивированной (SA) люминесценции. Кислород, являясь изоэлектронной примесью, может занимать место серы в одном из узлов элементарного тетраэдра O_S либо в нейтральном виде, либо, имея небольшой эффективный заряд O_S^x. В результате чего ближайшей атом металла (Zn или Cd), находящейся в центре тетраэдра, смещается и образуется одна из пар $\{Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}^x$, $\{Me_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$. Эти три пары совместно с кислородом образуют три центра люминесценции $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}^x$, $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$, которые проявляются в широких полосах люминесценции микрокристаллических или пленочных соединений ZnS или CdS.

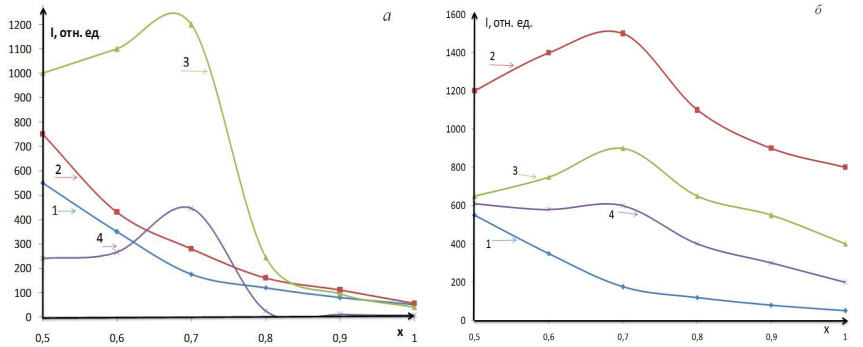


Рис. 1. Зависимость максимальной интенсивности ФЛ пиролитических пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$), легированных ионами меди (*а*) и серебра (*б*) ($C_{Cu,\,Ag}$, ат. %), от значений x:
1 — $C_{Cu,\,Ag} = 0$ ат. %, 2 — $C_{Cu,\,Ag} = 10^{-6}$ ат. %, 3 — $C_{Cu,\,Ag} = 10^{-5}$ ат. %, 4 — $C_{Cu,\,Ag} = 10^{-4}$ ат. %

В данной работе спектры фотолюминесценции (ФЛ) были зарегистрированы с помощью автоматической спектральной установки ФЭУ R928P (Hamamatsu).

Примесь меди практически не изменяет положения широких полос люминесценции. Из рис. 1 видно, что наличие примеси меди в концентрациях 10^{-6} и 10^{-5} ат. % приводит к увеличению максимальной интенсивности люминесценции пленок для $x < 0.8$. Широкая полоса люминесценции может быть разложена на три элементарные составляющие. Из которых следует, что в чистых пленках за три элементарные полосы ответственны комплексы дефектов $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}^x$, $\{O_S^x \cdot Me_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$, а после легирования ионы меди замещают междоузельные ионы металла в обеих подрешетках с образованием центров: $\{O_S^x \cdot Cu_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{O_S^x \cdot Cu_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}^x$, $\{O_S^x \cdot Cu_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$.

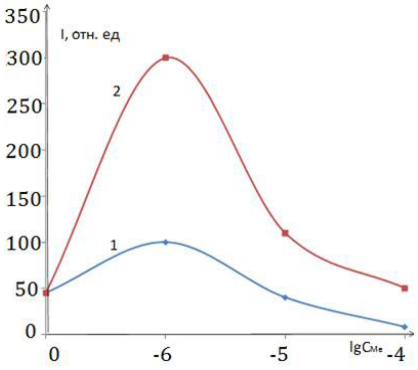


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности ФЛ пиролитических пленок CdS от концентрации вводимой примеси: 1 — Cu^{2+}; 2 — Ag^+

Полосы люминесценции этих пленок расположены в видимой области с λ_{max} в диапазоне 600÷760 нм. Интенсивность люминесценции в пределах наблюдаемых полос после легирования пленок ионами меди в концентрациях 10^{-6} и 10^{-5} ат. % увеличивается до 10 раз.

По данному механизму можно также объяснить поведение полос люминесценции $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0.5 \le x \le 1$), легированных ионами серебра. Каждая широкая полоса люминесценции может быть разложена на три элементарные составляющие. Во время легирования ионы серебра замещают междоузельные ионы металла в обеих подрешетках с образованием центров: $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}^x$, $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$.

Для пленок CdS серебро входит во все три центра люминесценции практически равномерно, повышая ее квантовый выход. Однако, для пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ наиболее вероятно образование комплексов $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet} \cdot V_{Me}^{''}\}'$, $\{O_S^x \cdot Ag_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Me}'\}^{\bullet}$.

Легирование пленок ионами серебра увеличивает интенсивность люминесценции в пределах наблюдаемых полос практически на порядок.

На рис. 2. представлена зависимость интенсивности ФЛ от концентрации вводимой примеси, которая показывает, что при легировании ионами серебра, интенсивность люминесценции увеличивается значительнее, чем при легировании ионами меди.

О СОСТОЯНИИ ВОДОРОДА В МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ПОРОШКЕ ТАНТАЛА С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2015 **В. М. Орлов[1], Р. Н. Осауленко[2], М. В. Крыжанов[1], А. В. Новожилова[2]**

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН
[2]Петрозаводский государственный университет
e-mail: oroman@petrsu.ru, тел.: 8 (921) 5231940

В последнее время получил развитие способ получения порошков конденсаторного сорта путем магниетермического восстановления тантала из пентаоксида тантала. Этим способом получены порошки тантала с удельной поверхностью до 15 м²/г. Использование танталата магния $Mg_4Ta_2O_9$ позволило в несколько раз увеличить поверхность образующегося порошка [1]. Поскольку реакционная масса обрабатывается растворами кислот для удаления оксида магния, то в случае растворения порошка на его поверхности выделяется водород, поглощаемый металлом. При использовании растворов азотной кислоты, пассивирующей поверхность металла, наводораживание порошков с поверхностью менее 30 м²/г не наблюдалось. У порошков с поверхностью больше 40 м²/г даже при отмывке раствором 15 % азотной кислоты содержание водорода достигало 0.5 мас. %. При этом на рентгенограммах не наблюдалось характерных отражений, соответствующих гидриду тантала. Поскольку магниетермические порошки с большой удельной поверхностью характеризуются мезопористой структурой, представляет интерес, в каком виде водород присутствует в порошке.

Исследовался порошок с удельной поверхностью 54 м²/г, который подвергали термообработке в вакууме при температуре 100—250 °С. Эти условия позволяют удалить водород, сорбированный в порах, не снижая содержание водорода в металле за счет разложения гидридов. Фазовый состав порошка на разных стадиях термообработки определяли методом рентгеновской дифрактометрии. Кривые рассеяния получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в CuKα излучении. Для расчета структурных характеристик и концентраций фаз, входящих в состав исследуемых порошков, использовался метод полнопрофильного анализа поликристаллов. Размеры областей

когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывались из полуширины Брэгговских максимумов методом аппроксимации.

На рис. приведены дифракционные кривые для пяти исследованных порошков. Асимметрия Брэгговских максимумов с их большей протяженностью влево для порошков 1, 2 и 3 может быть объяснена существованием в этих образцах твердого раствора Ta–H с различной концентрацией водорода. Форма правого «крыла» дифракционных линий полностью соответствует рассеянию на кристаллической решетке тантала с размерами ОКР на уровне 10—25 нм. Из данных табл. видно постепенное увеличение периода решетки тантала при отжиге, связанное с образованием твердого раствора водорода в тантале. На рентгенограммах порошков 5 и 6 кроме пиков тантала появляются дополнительные максимумы, что свидетельствует о выделении в порошках при температурах между 150 и 200 °C новой фазы, которая идентифицирована как гидрид тантала Ta_2H, имеющий ромбическую сингонию.

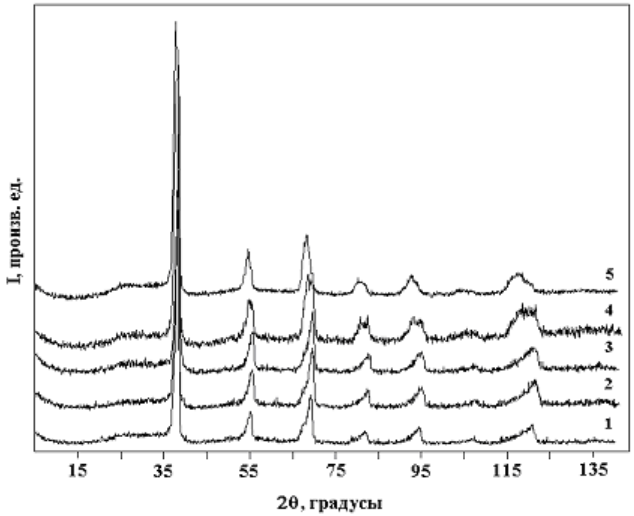


Рис. Дифракционные спектры исследованных порошков магнийтермического тантала:
1 — исходный, термообработанные при температуре °C: *2* — 100; *3* — 150; *4* — 200; *5* — 250

Таблица. Результаты уточнения структурных и фазовых характеристик порошков

Порошок		1	2	3	4		5	
Фаза		Ta	Ta	Ta	Ta	Ta_2H	Ta	Ta_2H
Периоды решетки, Å	a	3.319(5)	3.320(9)	3.323(2)	3.334(3)	4.75(8)	3.362(6)	4.77(9)
	b					3.37(2)		3.41(5)
	c					4.83(8)		4.83(5)
Концентрация, %		100	100	100	46	54	45	55
Концентрация H в Ta, ат. %		7.0	7.6	8.4	13.0	-	24.2	-

Примечание: порошок: *1* — исходный; термообработанный, °C: *2* — 100; *3* — 150; *4* — 200; *5* — 250. Фактор недостоверности при уточнении структурных параметров ниже 10 %.

Линии гидрида тантала сильно размыты, что соответствует размерам выделений фазы Ta_2H на уровне 1—2 нм. Из табл. видно, что содержание фаз с ростом температуры от 200 °C до 250 °C (порошки 4 и 5 соответственно) практически не изменяется, однако концентрация водорода в твердом растворе уже для порошка 4 вырастает почти вдвое по сравнению с порошками 1, 2 и 3. В порошке 5 она составляет уже 24 ат. %.

Это немного ниже предела растворимости H в Ta, который находится на уровне 30 ат. % [2]. Выделение гидрида происходит в нанообъемах, где локально содержание водорода становится выше предела его растворимости в тантале.

Таким образом, водород, поглощенный магниетермическим порошком тантала, растворяется в металле не образуя гидридную фазу, а только незначительно увеличивая период решетки за счет образования твердого раствора. Термообработка в вакууме способствует упорядочению структуры. С ростом температуры отжига от 150 °C до 200 °C атомы водорода занимают присущие им позиции в кристаллической решетке тантала. Увеличивается период решетки твердого раствора водорода в тантале, а также происходит образование фазы гидрида тантала Ta_2H в виде наноразмерных включений. При дальнейшем увеличении температуры процесс упорядочения структуры продолжается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинников В. Т.* Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Доклады АН. 2014. Т. 457. № 5. С. 555—558.

2. *Waite T. R.*, *Wallace W. E.*, *Craig R. S.* // J. Chem. Phys. No. 3. 1956. P. 634

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $In_{1-x}Ga_xSb$

© 2015 О. Н. Пашкова, А. Д. Изотов, А. В. Филатов, В. П. Саныгин, Н. Н. Ефимов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
e-mail: olg-pashkova@yandex.ru, тел.: 8 (495) 9523949, факс: 8 (495) 9541279

Ферромагнетики с высокой температурой Кюри на основе соединений III—V, легированных Mn, вызывают большой интерес в связи с перспективами создания на их основе новых устройств спинтроники. В работах [1, 2] установлено, что большую роль при формировании их магнитных свойств играют дислокации в решетке полупроводника, которые могут быть либо насыщены, либо нет. В насыщенной дислокации с максимальной концентрацией легирующего элемента в области ее ядра, превышающей обычный предел растворимости примеси, происходит образование кластеров магнитных соединений Mn-Sb.

Известно, что InSb и GaSb образуют непрерывный ряд твердых растворов [3]. Значительное рассогласование периодов решетки (~ 6,5 %) составляющих компонентов системы InSb-GaSb создаёт дополнительные упругие напряжения, которые могут привести к увеличению концентрации различных дефектов, что в свою очередь приводит к более интенсивной преципитации и кластеризации легирующей примеси на них. Этот фактор совместно с фактором синтеза в неравновесных условиях может быть использован при создании принципиально новых магнитных полупроводников, в которых ячейками магнитной памяти служат линейно протяженные дислокации, легированные *d*-элементами. В настоящей работе приведены результаты исследования твердых растворов $In_{1-x}Ga_xSb$, легированных 0,26 и 0.39 мас. % Mn.

Образцы твердых растворов $In_{1-x}Ga_xSb$ <Mn> (x = 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95) были син-

тезированы из расплава чистого Mn (99,9 %) и монокристаллических GaSb и InSb. Нагревание смеси проводили в вакуумированной кварцевой ампуле со скоростью 200 град/ч до T = 1050 K, выдерживали при этой температуре 30 ч, а затем закаливали в воде со льдом. По данным РФА фазовый состав образцов зависел от концентрации компонентов в исходном сплаве. Сплавы $In_{0,95}Ga_{0,05}Sb$ и $In_{0,05}Ga_{0,95}Sb$, легированные Mn, были однофазными с параметрами решетки: a = 6,459 Å и a = 6,112 Å соответственно. Данные фазы представляли собой твердые растворы замещения Ga, Mn в InSb и In, Mn в GaSb. При увеличении содержания GaSb в InSb на дифрактограммах образцов наблюдаются дифракционные максимумы, принадлежащие двум фазам, различающиеся параметрами решетки. Одна из фаз представляет собой неоднородные твердые растворы на основе InSb, другая — неоднородные твердые растворы на основе GaSb.

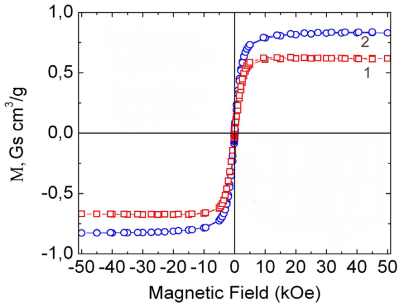


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности образцов $In_{0,95}Ga_{0,05}Sb$ (1) и $In_{0,05}Ga_{0,95}Sb$ (2), легированных 0,26 мас. % Mn, при T = 300 K

Магнитные измерения при 4 < T < 300 K и магнитном поле до H = 50 кЭ проводили на автоматизированном комплексе PPMS-9. Дополнительные исследования температурной (77 < T < 650 K) зависимости образцов исследовали с помощью вибрационного магнетометра и магнитных весов Фарадея. Согласно результатам проведенных исследований, все образцы обладали ферромагнитными свойствами. Температурные зависимости удельной намагниченности σ (T) всех образцов указывают на то, что в образцах содержится, вероятно, одна и та же магнитно-активная фаза на основе MnSb с температурой Кюри $Tc \approx 560$ K.

Необходимо отметить, что удельная намагниченность образцов, вырезанных из центра слитка, была на 2 порядка ниже, чем для образцов, вырезанных из периферии слитка.

Сделан вывод о том, что при введении Mn в образцы твердого раствора $In_{1-x}Ga_xSb$ атомы примеси в основном располагаются на дефектах кристаллической решетки — на межзеренных границах и дислокациях. В промежутках между ними полупроводниковая матрица практически свободна от атомов примеси. Исследование микроструктуры показало, что периферийные области слитка в отличие от центральных областей имели многочисленные протяженные межзеренные границы и дислокации.

Таким образом установлено, что неравновесные условия синтеза приводят к образованию дефектов высокой плотности, в связи с чем легирование твердых растворов $In_{1-x}Ga_xSb$ марганцем идентично легированию марганцем дефектов в нем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-05370).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саныгин В. П., Филатов А. В., Изотов А. Д. и др.* Дислокации в InSb, легированном марганцем // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1103—1109.

2. *Саныгин В. П., Тищенко Э. А. и др.* Концепция примесного дислокационного магнетизма в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 8—16.

3. *Tsaur S. C., S. Kou.* Growth of Ga_{1-x} In_x Sb alloy crystals by conventional Czochralski pulling // J. Crystal Growth. 2003. V. 249. No. 3. P. 470—476.

ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННО НАНЕСЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ V_2O_5+MnO_2 НА КИНЕТИКУ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ GaAs

© 2015 Д. И. Пелипенко, И. Я. Миттова, Е. В. Томина, А. А. Самсонов, Б. В. Сладкопевцев

Воронежский государственный университет
e-mail: pelipencko.dmitry@yandex.com, тел.: 8 (951) 8663034, факс: +7 (473) 2208735

Целью данной работы являлось изучение влияния композиций V_2O_5+MnO_2 на кинетику термооксидирования GaAs и морфологию поверхности сформированных пленок.

Объектами исследования выступали гетероструктуры V_2O_5+MnO_2/GaAs, синтезированные методом магнетронного распыления. Используемая мишень готовилась методом прессования порошков пентаоксида ванадия и оксида марганца (IV) в соотношении 1:1 по массе. Процесс распыления проходил на установке Covap II в атмосфере аргона. Далее образцы подвергались термическому оксидированию на установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 (± 1 °C) при 500, 530 и 550 °C в течение 60 мин. в потоке кислорода (30 л/ч). Контроль толщины нанесённых слоёв хемостимулятора и пленок, формирующихся в процессе термооксидирования, проводился методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, точность ±1 нм). Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47 Pro корпорации NT-MDT). Элементный состав нанесенных слоев определялся методом локального рентгеноспектрального микроанализа на приставке Bruker AXS Microanalysis GmbH к растровому электронному микроскопу Jeol JSM 6380 LV.

Согласно данным ЛРСМА после распыления мишени массовое соотношение оксидов V_2O_5 и MnO_2 в составе плёнки на GaAs составило 1:4, это связано с особенностью методики магнетронного распыления.

Анализ кинетических кривых (рис. 1) показал, что активный рост толщины пленок на поверхности GaAs в присутствии магнетронно нанесённых композиций оксидов происходил в первые 10 минут после начала термооксидирования при температурах 500 °C и 530 °C. После 10 минут термооксидирования толщина равномерно увеличивалась и к 60 мин. составила 95 и 132 нм соответственно.

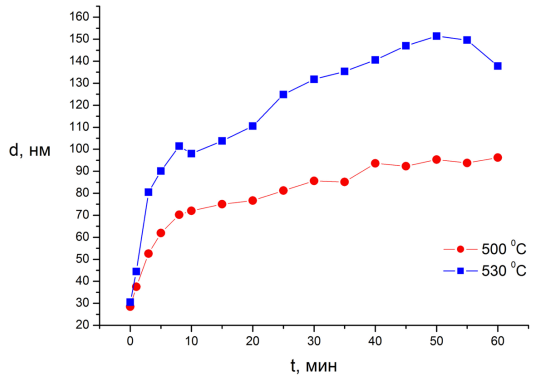
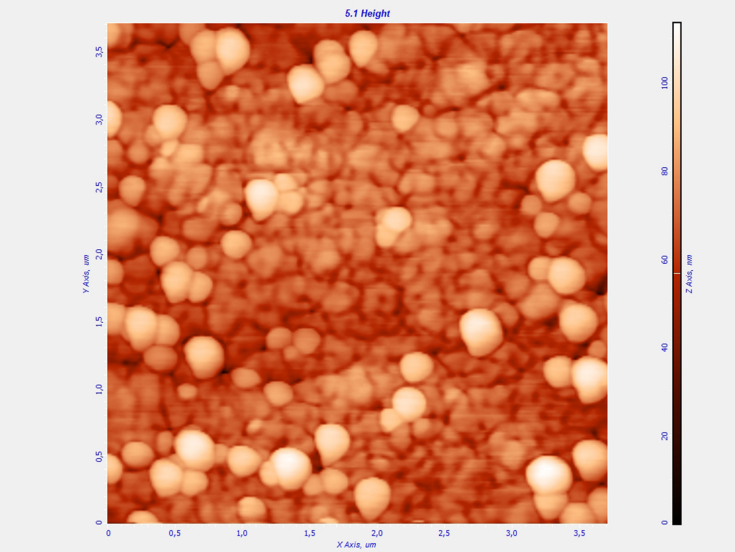
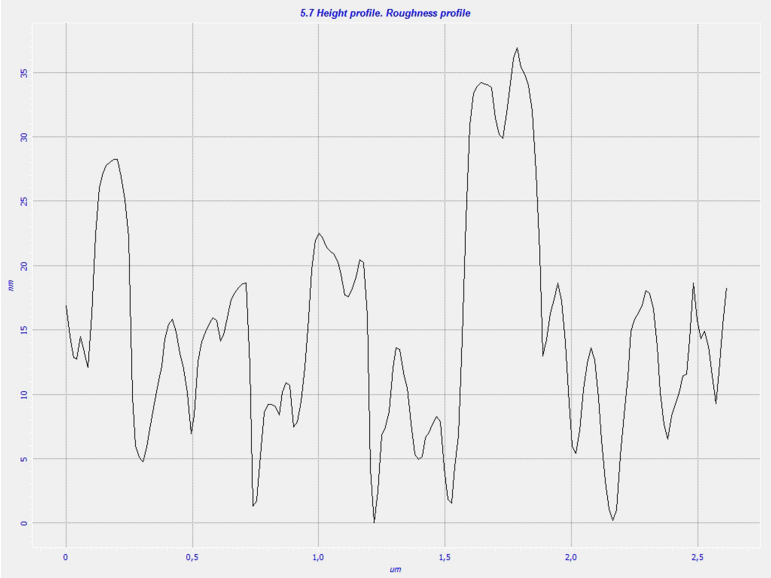


Рис. 1. Кинетические кривые термооксидирования гетероструктур V_2O_5+MnO_2/GaAs при 500 °C, 530 °C в течение 60 минут



1



2

Рис. 2. АСМ-изображение поверхности GaAs с магнетронно нанесённой композицией V_2O_5+MnO_2 (Оксидирование в режиме 530 °С, 15 мин). Область сканирования 3,5×3,5 мкм (*1*); профиль поверхности (*2*)

Для оценки хемостимулирующего влияния выбранной композиции рассчитывались значения относительного увеличения толщины оксидной пленки *g*:

$$g = \frac{\Delta d_{V_2O_5+MnO_2/GaAs} - \Delta d_{GaAs}}{\Delta d_{GaAs}} \cdot 100\%,$$

где $\Delta d_{V_2O_5+MnO_2/GaAs}$ — прирост толщины оксидной плёнки при оксидировании гетероструктур с нанесённым слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего, Δd_{GaAs} — прирост толщины оксидной плёнки при оксидировании чистого арсенида галлия. Для 500 °С относительное увеличение толщины оксидной пленки после термооксидирования 10 и 40 мин. составило 156 % и 141 % соответственно, а для 530 °С эти значения составили 297 % и 93 %. Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что в первые 10 мин. термооксидирования при всех температурах наблюдалось значительное ускорение процесса в присутствие V_2O_5+MnO_2 в сравнении с собственным термооксидированием GaAs. Поверхность после оксидирования образца в течение 15 минут при температуре 530 °С довольно однородна (рис. 2), часть кристаллитов имели ярко выраженную сферическую форму, другие довольно неравномерны, средний диаметр от 60 до 300 нм. Перепад высот (Peak-to-peak) составляет порядка 113 нм, а шероховатость поверхности около 9 нм.

Таким образом, магнетронно нанесённые слои V_2O_5+MnO_2 способствуют ускоренному формированию плёнок в процессе термооксидирования GaAs в температурном интервале 500—530 °С.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

ЗАВИСИМОСТЬ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АМФОАЦЕТАТОВ И АМФОДИАЦЕТАТОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОТ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕНОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФРАГМЕНТА

© 2015 А. С. Перегудова, А. В. Зорина, Н. В. Столповская

Воронежский государственный университет
e-mail: chocd261@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208433

Амфоацетаты и амфодиацетаты являются органическими соединениями, используемые во многих отраслях промышленности, а так же в косметических средствах для кожи и волос. Они обладают высокой пенообразующей способностью и хорошим моющим действием.

В настоящее время амфоацетаты и амфодиацетаты получают с использованием растительного сырья, в частности растительных масел и индивидуальных жирных кислот. Так для изучения влияния длины и насыщенности углеводородного радикала жирных кислот на пенообразующую способность амфотерных ПАВ был синтезирован ряд амфоацетатов и амфодиацетатов на основе различных жирных кислот и растительных масел. Были использованы каприловая, каприновая, миристиновая, лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая кислоты и подсолнечное, пальмовое, кокосовое масла.

Амидированием индивидуальных жирных кислот N-(2-гидроксиэтил)этилендиамином получен ряд имидазолинов **1 а-ж**, которые в водной среде преобразуются в аминоэтилэтаноламиды **2 а-ж**. Полученные амиды, алкилируют натриевой солью монохлоруксусной кислоты с образованием целевых амфоацетатов **3 а-ж** и амфодиацетатов **4 а-ж** [1, 2].

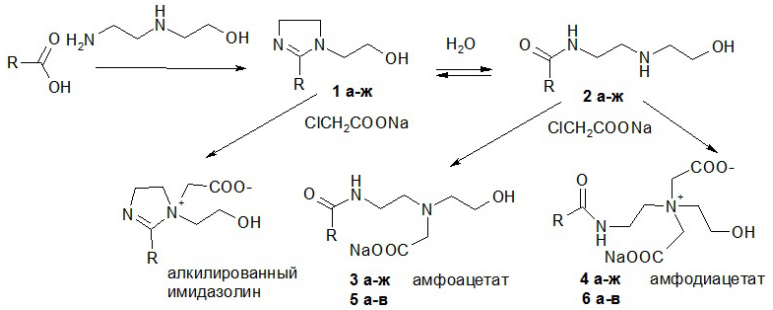


Рис. 1. Схема синтеза амфоацетатов и амфодиацетатов жирных кислот **3,4 а-ж**, где R — остаток жирных кислот: а — каприловой, б — каприновой, в-лауриновой, г — миристиновой, д — пальмитиновой, е — стеариновой, ж — олеиновой; **5,6 а-в**, где R — остаток жирных кислот растительных масел: а — кокосового, б — пальмового, в-подсолнечного

Одной из основных характеристик ПАВ является пенообразующая способность. Для продуктов **3 а-ж** и **4 а-ж** установлена зависимость пенообразующей способности в зависимости от исходной жирной кислоты. Наблюдается нелинейная зависимость пенообразующей способности от длины углеводородного радикала (рис. 2): при переходе от производных каприловой кислоты к производным лауриновой кислоты наблюдается существенный рост данного показателя, который снижается при переходе к более длинноцепочечным производным. Пенообразующая способность амфодиацетатов **4 а-ж** практически в два раза выше пенообразующей способности амфоацетатов **3 а-ж**, что обусловлено наличием в их структуре четвертичной аминогруппы.

Помимо доминирующего влияния длины углеводородной цепи на величине пенообразующей способности сказывается и наличие кратных связей. Так, амфоацетаты и амфодиацетаты полученные на основе олеиновой кислоты характеризуются низкой пенообразующей способностью 6 и 22 мм соответственно.

Для более подробного изучения влияния структурных особенностей углеводородного фрагмента жирных кислот на пенообразующую способность были синтезированы амфоацетаты и амфодиацетаты жирных кислот растительных масел: кокосового, пальмового и подсолнечного.

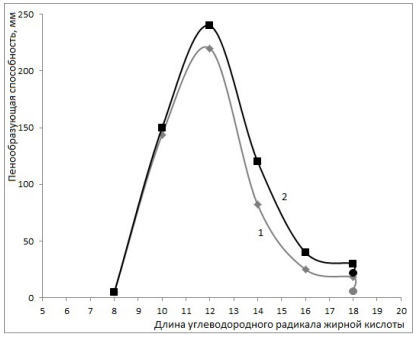


Рис. 2. График зависимости пенообразующей способности амфоацетатов — **1** и амфодиацетатов — **2** от длины углеводородного радикала жирных кислот

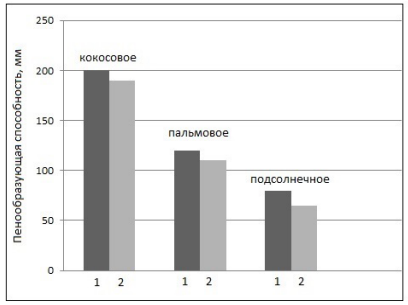


Рис. 3. Пенообразующая способность амфоацетатов-**1** и амфодиацетатов-**2** жирных кислот растительных масел

Амфоацетаты **5 а-в** получены при добавлении эквимольного количества натриевой соли монохлоруксусной кислоты к аминоэтилэтаноламидам жирных кислот растительных масел, а амфодиацетаты **6 а-в** с двукратным избытком натриевой соли монохлоруксусной кислоты [3].

Из рис. 3 видно, что пенообразующая способность уменьшается в ряду кокосовое >пальмовое >подсолнечное > масла. То есть зависимость обратно пропорциональная по отношению к степени ненасыщенности масла. Чем больше в масле жирных кислот с ненасыщенными связями, тем ниже способность к пенообразованию. На пенообразующую способность амфоацетатов и амфодиацетатов помимо кратных связей влияет и длина углеводородного радикала, чем больше кислот с длиной цепи больше С14 в масле, тем ниже их пенообразующая способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katz J.* Патент US. № 3555041. 1971.

2. *Cox G., Henning T., Vybiral R.* Патент ЕР. № 1048645. 2000.

3. *Шихалиев Х. С., Столповская Н. В., Зорина А. В., и др.* Амфоацетаты (амфодиацетаты) — пролукты переработки подсолнечного масла // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 68—70.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2015 Е. В. Попова, А. Н. Латышев, А. П. Бутков

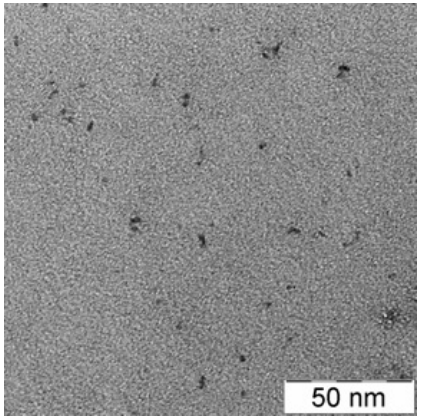
Воронежский государственный университет
e-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com, тел.: 8 (910) 2808396

Рассматриваемые наночастиц диоксида титана были получены используя следующий метод. Химически чистый порошок поликристаллического рутила промывался в дважды дистиллированной воде и настаивался в течение 5 дней. Осадок высушивался при температуре 80 °С до полного высыхания. Затем этот осадок перемалывался в агатовой ступке в течение нескольких часов для получения более мелких частиц. Затем порошок тщательно размешивались в воде. Полученная таким образом суспензия осаждалась в течение 5 часов в высоком и узком стакане. Использовалась четыре фракции суспензии, каждая объемом 25 мл, отличающиеся положением по высоте в стакане. Эти фракции добавляли в желатиновую матрицу.

По формуле Стокса теоретически оценивался размер частиц диоксида титана каждой фракции: $r^2 = \frac{9\eta L/t}{2g(\rho_ч - \rho_ж)}$, где, r — радиус частицы, η — вязкость жидкости, L — расстояние для фракции, t — время оседания, g — ускорение свободного падения, $\rho_ч$ — плотность вещества частицы, $\rho_ж$ — плотность жидкости.

В результате были получены образцы со следующими размерами наночастиц диоксида титана: 9 нм, 10 нм, 11,4 нм и 15 нм. Для удобства они были обозначены соответственно как TiO_2 1, TiO_2 2, TiO_2 3 и TiO_2 4. Оцененные по формуле Стокса размеры наночастиц хорошо согласуются с результатами для средних размеров, полученными с помощью электронного микроскопа Zeiss Libra 120 (Германия) (ЦКП ВГУ). На рис. 1 представлены электронная микрофотография (рис. 1а) и диаграмма распределения частиц по размерам для TiO_2 1 (рис. 1б). Гистограммы обратного электронного рассеяния указывают на то, что наночастицы образцов действительно относятся к фазе рутила.

На рис. 2 представлены спектры поглощения для рассматриваемых образцов. Хорошо видно, что по мере увеличения среднего размера наночастиц красная граница спектра смещается в длинноволновую сторону, что указывает на наличие размерного эффекта.



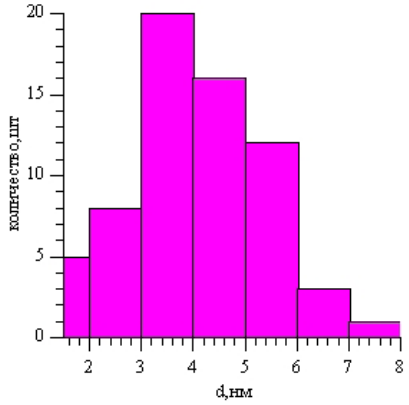


Рис. 1. а) Электронная микрофотография наночастиц образца TiO_2 1; б) Распределение по размерам наночастиц образца TiO_2 1

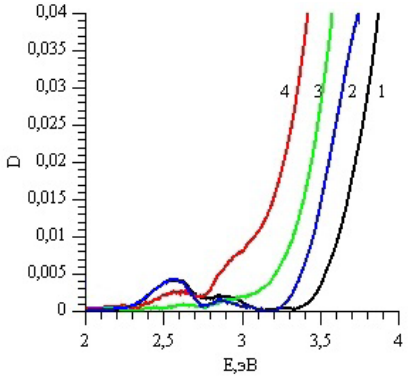


Рис. 2. Спектры поглощения исследуемых образцов: 1-TiO_2 1, 2-TiO_2 2, 3-TiO_2 3,4- TiO_2 4

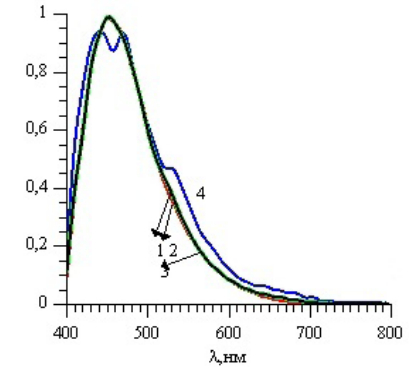


Рис. 3. Нормированные спектры стационарной люминесценции:1-TiO_2 1, 2-TiO_2 2, 3-TiO_2 3,4-TiO_2 4

Особый интерес представляют исследования люминесцентных свойств наночастиц TiO_2, так как в литературе [1] отмечается сложности наблюдения фотолюминесцентного излучения при комнатной температуре. Стационарная люминесценция возбуждалась излучением с длиной волны 380 нм (рис. 3). Видно, что все образцы кроме TiO_2 4 имеют спектральные полосы вблизи 441 нм. Образец TiO_2 4 имеет сложную структуру спектра люминесценции. Отчётливо видны пики при 440 нм, 450 нм и 530 нм, что согласуется с литературными данным [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiodo L., Garcia-Lastra J. M., Iacomino A., et al.* Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of TiO2 crystalline phases. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. No. 4. P. 045207/1—045207/12.

2. *Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilko T., et al.* Laser-excited excitonic luminescence of nanocrystalline TiO_2 powder // Ukr. J. Phys. 2014. V. 59. No. 3. P. 246—253.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, НАХОДЯЩИХСЯ В КОНТАКТЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2015 Е. В. Попова, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, А. П. Бутков

Воронежский государственный университет
e-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com, тел.: 8 (910) 2808396

Для получения нанокристаллов, находящихся в контакте с наночастицами диоксида титана их синтезировали золь-гель методом, который проводился в присутствии последних. В водной среде, в которой проводился синтез наночастиц сульфида кадмия, размешивалась какая-либо фракция суспензии порошка диоксида титана, полученная после осаждения в течение нескольких суток. Таких фракций было несколько. Оцененные размеры наночастиц этих фракций по формуле Стокса был следующим $TiO_2$1=10 нм, $TiO_2$2=11,4 нм, $TiO_2$3=15 нм. Синтез наночастиц сульфида кадмия проводился путём постепенного вливания в суспензию диоксида титана растворов $CdBr_2$ и Na_2S. При этом кристаллизация наночастиц сульфида кадмия происходила на наночастицах диоксида титана, представлявших в этом случае готовые центры кристаллизации. Для сравнения синтезировались наночастицы сульфида кадмия в отсутствии частиц диоксида титана. Обозначим образцы этого типа цифрой 1. Остальные образцы — порядковыми номерами в соответствии с увеличением размера наночастиц диоксида титана. На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов всех исследованных типов. Видно, что оптическая плотность образцов разная. Наименьшая оптическая плотность у образцов первого типа, относящихся к случаю синтеза наночастиц сульфида кадмия в отсутствии готовых центров кристаллизации. Наибольшая плотность наблюдается для образцов, полученных с крупными частицами диоксида титана. Это обстоятельство указывает на то, что в присутствии затравки для кристаллизации частицы сульфида кадмия растут быстрее. Это подтверждается сдвигом в длинноволновую сторону особенностей кривых, связанных с появлением экситонного перехода, соответствующему размерному эффекту. Положение этих особенностей, полученных по второй производной, для образцов первого типа соответствует 3,2 эВ, для второго — 3 эВ, для третьего 2,95 эВ и для четвёртого 2,8 эВ. Таким образом, для образцов с самыми мелкими частицами наблюдается самое большое смешение 0,4 эВ в сторону больших энергий. Эти результаты согласуются с данными работ [1, 2].

Размерный эффект хорошо проявляется в сдвиге максимума полосы стационарной люминесценции (рис. 2). Видно, что этот сдвиг согласуется с данными, полученными по спектрам поглощения, и соответствуют изменениям размера частиц сульфида кадмия, а также с результатами работы [3].

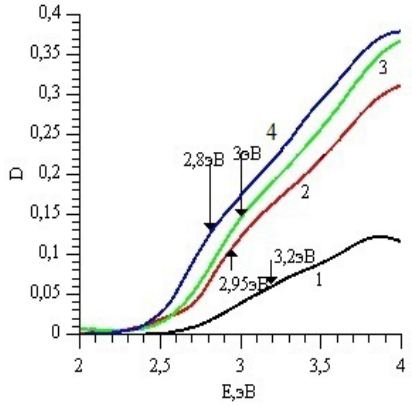


Рис. 1. Спектры поглощения образцов сульфида кадмия, полученных при отсутствии частиц диоксида титана (кривая 1), и в присутствии наночастиц диоксида титана со средними размерами 10 нм (кривая 2), 11,4 нм (кривая 3) и 15 нм (кривая 4)

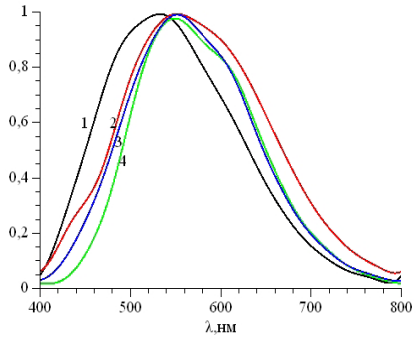


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции образцов всех типов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sai L., Kong X. Y.* Type II hybrid structures of TiO_2 nanorods conjugated with CdS quantum dots: assembly and optical properties // Applied Physics A. 2014. V. 114. No. 2. P. 605—609.

2. *Wu L. Yu J. C., Fu X.* Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO_2 nanocrystals under visible light irradiation // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. V. 244. No. 1—2. P. 25—32.

3. *Rayevska O. E., Grodzyuk G. Y., Dzhagan V. M., et al.* Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine // J. of Physical Chemistry C. 2010. V. 114. P. 22478—22486.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ГРАНЯХ (111), (110) И (100) МЕТАЛЛОВ ПОДГРУПП МЕДИ И НИКЕЛЯ

© 2015 А. В. Романов, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: romanov@chem.vsu.ru, тел.:8 (473) 2208538

Поведение атомарного водорода на поверхности IB и VIIIB металлов играет значимую роль во многих каталитических реакциях. В этом направлении выполнено большое количество экспериментальных работ, частично обобщенных в [1]. Число квантово-химических расчетов процесса адсорбции водорода не столь велико и не носит систематического характера, чаще ограничиваясь рассмотрением одного металла [2—4]. Поэтому целью данной работы является установление характеристик адсорбции атомарного водорода на монокристаллических низкоиндексных гранях, представленных IB (Cu, Ag, Au) и VIIIB (Ni, Pd, Pt) металлами, в рамках единой математической модели. Использована теория функционала плотности GGA PBE и приближение проекционно-присоединенных плоских волн (PAW), реализованных в программном пакете GPAW. В качестве модели поверхности взята семислойная полубесконечная пленка. Энергия отсечки плосковолнового пакета равнялась 300 eV; применялась сетка k-точек 4×4×1 с разбиением по Монхорсту-Паку. Для учета магнитного характера никеля вычисления выполнялись спин-поляризованными. Для Pt выполнен поиск переходного состояния методом эластичной ленты (NEB).

Для всех 6 металлов наиболее предпочтительными положениями для адсорбции атомарного водорода на грани (111) являются положения fcc и hcp hollow (табл. 1). В случае Cu, Ag, Ni и Pd положения bridge и top являются переходными состояниями. Однако ранее было установлено, что для Au переходные состояния сильно смещены относительно позиций top и bridge. Полученная пологая кривая изменения энергии на поверхности Pt позволила предположить сходный с золотом характер адсорбции. Для подтверждения данной гипотезы выполнен поиск переходных состояний на (111) грани Pt методом эластичной ленты. Установлено, что переходное

состояние смещено относительно положения bridge, а энергетический барьер составляет 18 кДж/моль, что сопоставимо с другими металлами IB и VIIIB групп. Для грани (110) Cu, Ag, Ni, Pd наиболее устойчивое состояние наблюдается в положениях bridge, переходными состояниями являются hollow и top. Золото и платина демонстрирую сходный характер адсорбции атомарного водорода: наиболее стабильными оказываются положения top и short bridge, тогда как hollow и long bridge — переходные состояния. Та же ситуация наблюдается для грани (100), где положения hollow и bridge для Cu, Ag, Ni и Pd наиболее энергетически выгодны, а top является переходным состоянием. Для Au и Pt на грани (100) наиболее выгодными является положение bridge, а top и hollow — переходные состояния.

Расстояние от атома водорода до поверхности (111) IB и VIIIB металлов в целом практически совпадает. Наиболее близко водород находится в положениях hollow, наименне — в top. Для грани (110) характерна более сложная топология адсорбент-адсорбат. Положение long bridge демонстрирует резкое различие металлов IB и VIIIB групп в случае поверхности (110). На Pd атом водорода опускается ниже плоскости поверхности и лежит всего на 12 пм выше нее на Ni. Для Pt и Ag расстояние от поверхности металла до водорода одинаково в положениях hollow и long bridge, а для Cu и Au в положениях long и short bridge. Поверхность (100) для всех металлов демонстрирует одинаковый характер длины связи водород-поверхность металла.

Таблица 1. Энергия адсорбции атомарного водорода (E_{ads}, кДж/моль) и расстояние металл-водород (R_{M-H}, пм) на гранях (111), (110) и (100) металлов IB и VIIIB групп

Адс. положение	Cu		Ag		Au		Ni		Pd		Pt	
	E_{ads}	R_{M-H}	E_{ads}	R_{M-H}	E_{ads}	R_{M-H}	E_{ads}	R_{M-H}	E_{ads}	R_{M-H}	E_{ads}	R_{M-H}
Грань (111)												
top	–215	153	–189	166	–211	162	–251	148	–254	154	–288	157
fcc hollow	–268	92	–232	95	–224	94	–302	94	–299	88	–288	96
hcp hollow	–270	94	–232	96	–224	94	–300	94	–295	89	–283	96
bridge	–258	107	–223	112	–220	111	–289	106	–286	104	–284	110
Грань (110)												
top	–206	152	–180	166	–217	162	–251	149	–250	155	–296	157
hollow	–233	38	–196	35	–181	29	–272	37	–269	28	–250	28
short bridge	–256	105	–222	110	–238	107	–294	105	–290	100	–307	107
long bridge	–248	107	–214	34	–198	90	–282	12	–286	–4	–260	24
Грань (100)												
top	–205	153	–177	166	–205	162	–250	148	–249	155	–289	157
hollow	–257	95	–216	51	–205	54	–298	60	–291	44	–276	61
bridge	–248	105	–216	110	–232	105	–291	106	–291	104	–310	109

Результаты исследования позволяют разделить данные металлы на две группы: в первую входят Cu, Ag, Ni и Pd, демонстрирующие сходный характер адсорбции; ко второй группе целесообразно отнести Au и Pt.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christmann K.* Interaction of hydrogen with solid surfaces // Surface Science Reports. 1988. V. 9. P. 1—163.

2. *Luo M., Hu G. R., Lee M. H.* Surface structures of atomic hydrogen adsorbed on Cu(1 1 1) surface studied by density-functional-theory calculations // Surface Science. 2007. V. 601. No. 6. P. 1461—1466.

3. *Luo M. F., Hu G. R.* Coverage-dependent absorption of atomic hydrogen into the sub-surface of Cu(111) studied by density-functional-theory calculations // Surface Science. 2009. V. 603. No. 8. P. 1081—1086.

4. *Groß A.* Coverage effects in the adsorption of H_2 on Pd(100) studied by ab -initio molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. No. 17. P. 174707—174719.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ

© 2015 **В. С. Руднев**[1, 2], **А. А. Ваганов-Вилькинс**[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН
[2]Дальневосточный федеральный университет
e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru, тел.: 8 (432) 2348356

Анодные оксидные покрытия, формируемые на вентильных металлах и сплавах в электролитах действием искровых и микродуговых электрических разрядов (плазменно-электролитическое оксидирование, ПЭО), находят применение как функциональные материалы, в том числе, для защиты от коррозии и механического износа. Значительный научный и практический интерес представляет разработка способов плазменно-электролитического формирования на поверхности металлов и сплавов полимер-оксидных композиций, в том числе содержащих политетрафторэтилен (ПТФЭ). Введение ПТФЭ в оксидные слои может заметно поднять уровень их практически значимых свойств: гидрофобных; антифрикционных и противокоррозионных.

В докладе будут представлены результаты исследования закономерностей плазменно-электролитического формирования ПТФЭ-оксидных покрытий на алюминии и титане в водном силикатном щелочном электролите, с дополнительно введенными дисперсными частицами политетрафторэтилена и силоксан-акрилатной эмульсиией, их состава, строения и свойств.

В качестве дисперсного порошка ПТФЭ в работе использован продукт, имеющий зарегистрированный в РФ товарный знак ФОРУМ®, размер основной фракции частиц ПТФЭ ~1 мкм (рис. 1а). В работе применили силоксан-акрилатную водную эмульсию марки КЭ 13—36 (содержание твердой фазы 50 %, средний размер мицелл 160 нм, вязкая непрозрачная жидкость белого цвета, pH 6—7) производства ООО «Астрохим» (г. Электросталь) (рис. 1б, в).

Оксидные слои формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 20 минут на образцах из сплавов алюминия АМг5 и титане ВТ 1—0 в сложном электролите суспензии-эмульсии (латексной дисперсии) состава 10.6 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ +2 г/л NaOH+100 мл/л эмульсии+X г/л порошка ПТФЭ.

Увеличение концентрации C порошка ПТФЭ в электролите до 60 г/л приводит к росту толщины h формируемых покрытий, увеличению угла смачивания покрытия водой Θ (рис. 2).

Покрытия, сформированные при концентрации порошка ПТФЭ более 30 г/л, становятся скользкими на ощупь, похожими в этом отношении на фторопласт.

На основе проведенных исследований разработан способ одностадийного формирования методом плазменно-электролитического оксидирования политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминии и титане,

предусматривающий использование водных коллоидных электролитов, содержащих силикат натрия, дисперсные частицы политетрафторэтилена и силоксан-акрилатную эмульсию. Показано, что покрытия на сплаве алюминия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном силикатном электролите с дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией, имеют нетрадиционное для ПЭО-слоев строение. Основной массив покрытия толщиной до 100 мкм состоит преимущественно из продуктов деструкции ПТФЭ и силоксан-акрилатного сополимера, содержит частицы политетрафторэтилена. Переходный слой между металлом и полимерным покрытием имеет толщину ~10 мкм, содержит оксиды алюминия и кремния.

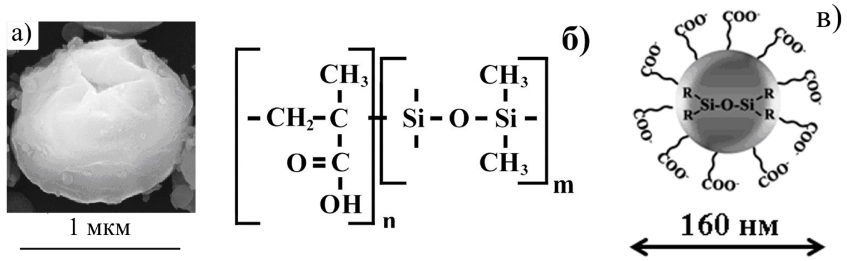


Рис. 1. СЭМ-снимок частицы ПТФЭ (а), структурная формула силоксан-акрилатного сополимера (б) и строение мицеллы эмульсии в воде (в)

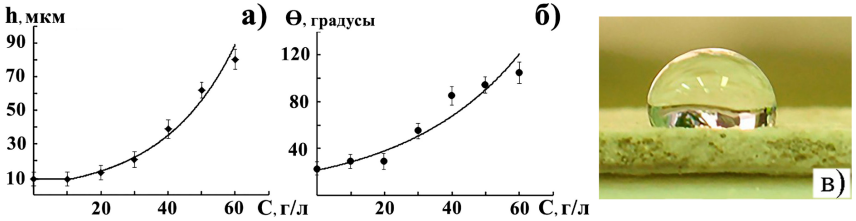


Рис. 2. Зависимости толщины формируемых покрытий (а) и угла смачивания их водой (б) от концентрации порошка ПТФЭ в электролите. Профиль капли воды на покрытии (в), сформированном при концентрациях порошка 60 г/л

Показано, что дополнительная температурная обработка при 200 °C приводит к заполнению пор на поверхности за счет вязко-тягучего состояния полимерной части покрытия и, соответственно, росту противокоррозионных характеристик ПТФЭ-оксидных покрытий на фоне неизменной толщины и постоянного элементного состава. Температурная обработка при 300 °C приводит к уменьшению толщины и изменению элементного состава покрытий вследствие возгонки полимерного слоя. После температурной обработки при 400 °C остается оксидный слой толщиной ~ 10 мкм с параметрами, характерными для покрытий, формируемых в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

Установлены условия формирования ПТФЭ-оксидных покрытий износостойких, гидрофобных (с углом смачивания водой >90°). Такие покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на детали, работающие в узлах трения, в качестве гидрофобных покрытий, например, препятствующих обледенению.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $CaTiO_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2015 И. В. Салманов, Д. О. Солодухин, В. О. Миттова, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет
e-mail: solodukhin@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356

Проблема создания функциональных наноматериалов является одной из наиболее актуальных на сегодняшний день. В наноразмерном состоянии материалы проявляют свойства, которые не наблюдаются в макросостоянии. Управляя процессом синтеза можно добиться формирования наноструктур с желаемыми свойствами, необходимыми для применения в той или иной отрасли науки и техники.

Среди всего многообразия методов создания наноструктур выделяется золь-гель метод, приобретший значительную популярность благодаря своим возможностям. Создаваемые данным методом нанопорошки отличаются высокой степенью гомогенности, узким распределением по размерам и широким спектром составов.

Для создания сложнооксидных систем, таких как $CaTiO_3$ данный метод является одним из наиболее удобных и технологичных. Он не требует сложного оборудования или высоких энергозатрат, в тоже время, позволяя синтезировать порошки с широким спектром составов и свойств.

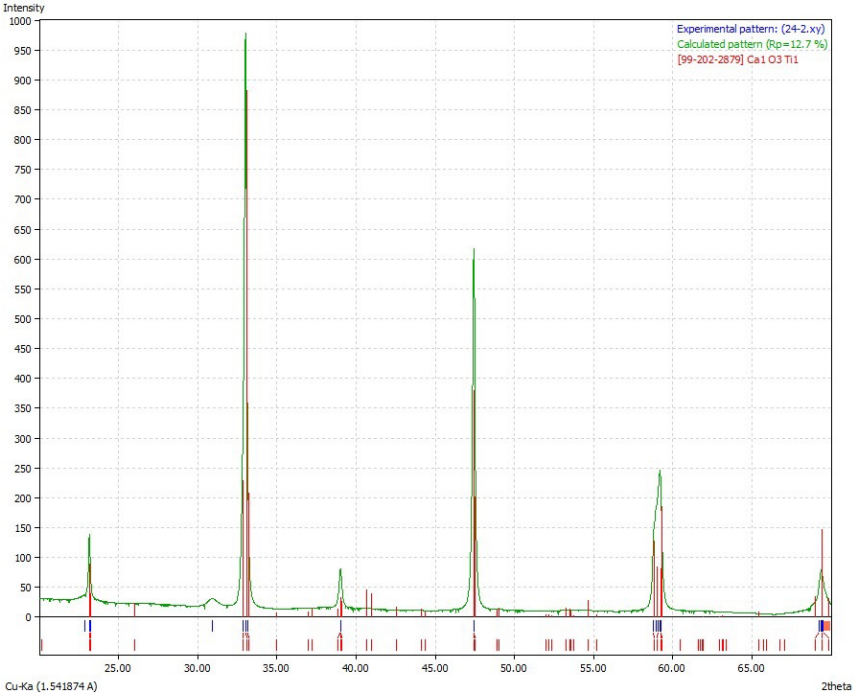


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца $CaTiO_3$, синтезированного по методике № 1

В данной работе для создания порошков титаната кальция использовался золь-гель метод. В качестве прекурсоров выбраны нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$ (ЧДА), сульфат титанила $TiOSO_4$ (ХЧ), хлорид титана $TiCl_4$ (ХЧ).

Синтез велся по двум методикам:

1. Раствор, содержащий нитрат кальция и сульфат титанила кипятился 5 минут, охлаждался до комнатной температуры, после чего сформированный таким образом золь переводился в гель добавлением осадителя (Na_2CO_3 + NaOH).

2. Хлорид титана предварительно растворялся в абсолютированном этиловом спирте с образованием соответствующего алкоксида, который затем по каплям при постоянном перемешивании добавлялся к кипящему раствору, содержащему нитрат кальция. Образованный таким образом золь переводился в гель по той же методике, как и в первом случае.

Синтезированный двумя этими способами гель подвергался термическому отжигу для удаления воды и перекристаллизации при температуре 750 °C в течение часа.

Фазовый состав сформированных порошков определялся методом рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Empyrean B. V., PANalytica).

Согласно данным РФА в обоих случаях наблюдается однофазный продукт CaTiO3 со структурой перовскита (рис. 1, 2). Все наблюдаемые пики принадлежат целевому продукту. Исходя из этого, можно сделать вывод, что с точки зрения состава данные методики эквиваленты, но первый способ представляется предпочтительным в силу большой простоты.

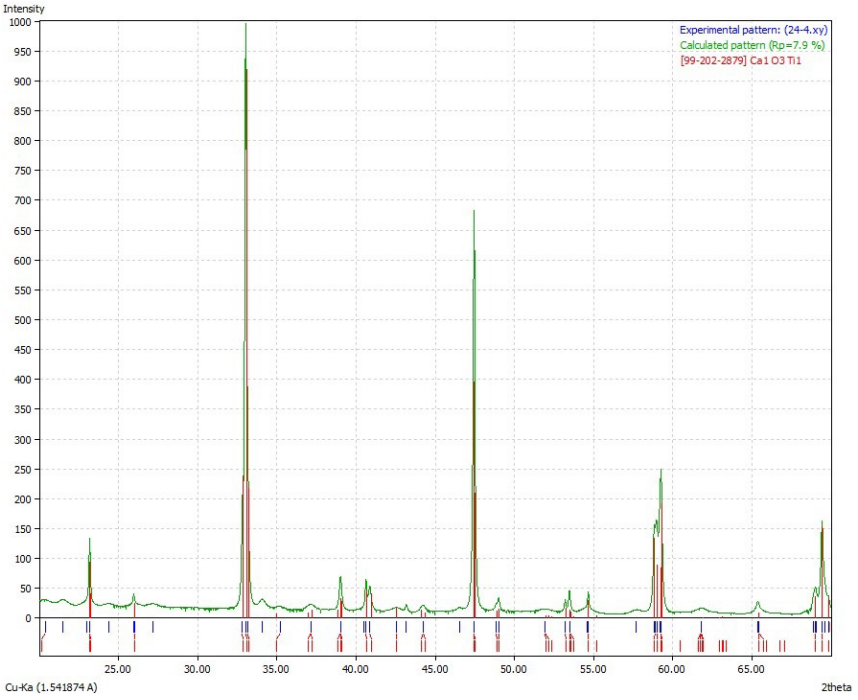


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца $CaTiO_3$, синтезированного по методике № 2

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

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ Si (100)

© 2015 С. Н. Салтыков, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет
e-mail: saltsn@mail.ru, тел.: +7 (4742) 328155

Важнейшей проблемой современного материаловедения является поиск новых путей улучшения коррозионных и механических свойств сталей. Использование меди в качестве легирующего элемента, добавление которого в небольших концентрациях к низкоуглеродистой стали вместо триады дорогостоящих элементов (Nb, Ti, V) ведет к появлению высоких коррозионных и механических характеристик, связанных с формированием преципитатов Fe-Cu в объеме материала. Установлено, что эти преципитаты представляют собой наноразмерные частицы насыщенного твердого раствора меди в железе, тогда как в равновесном состоянии максимальная растворимость меди в железе не превышает 0,38 % ат. Однако условия и механизм образования раствора Fe(Cu) дискутируются [1]. Новым подходом к решению задачи является получение тонкого поверхностного защитного слоя, содержащего преципитаты Fe(Cu), не на основе традиционного легирования, а путем создания тонкой пленки меди на поверхности с последующей термической обработкой. Однако для этого требуется систематическое исследование фазообразования, химических взаимодействий и превращений структуры не только двухкомпонентной системы Fe-Cu, но и тонких пленок железа, что и составляет цель настоящей работы.

Объектом исследования являлись пленки железа в интервале толщин от 20 до 270 нм, полученные методом магнетронного распыления на подложку монокристаллического кремния (100). Характеристики процесса составляют: содержание примесей в мишени не более 0,01 %, остаточный вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ Па, напряжение 500В, ток 0,5 А. Фазовый состав и структуру пленок изучали на основе результатов РФА (прибор ARL X'TRA), топографию поверхности исследовали методом АСМ (прибор Solver P47 Pro). Концентрационные профили по глубине пленки элементов получали методом резерфордовского обратного рассеяния, а температурные зависимости электросопротивления изучали с помощью четырехзондового метода.

Результаты показали различие в среднем размере зерна, найденном по результатам АСМ и РФА, что, по нашему мнению, связано с глобулярной структурой пленки, в которой под глобулой следует понимать структурную единицу, представляющую конгломерат зерен [2]. Оксидные фазы в составе пленки не обнаружены, поэтому атомы кислорода, обнаруженные в малой концентрации методом РОР, располагаются на межзеренных границах и являются «закапсулированными» в этих участках. В ходе нагрева наблюдаются изменения структуры пленки, для которых установлены температурные интервалы. При температуре ниже 130 °С происходит увеличение параметра решетки железа, что в сочетании с результатами РОР свидетельствует о формировании твердого раствора Fe(Si). При достижении температуры 180 °С формируется фаза силицида железа Fe_5Si_3, представляющего собой в равновесном состоянии высокотемпературный упорядоченный твердый раствор (η-фазу). То есть в тонкопленочном состоянии происходит его стабилизация, при этом образование Fe_5Si_3 происходит без распада твердого раствора Fe(Si). Обнаружены два типа температурных зависимостей электросопротивления, разделенных «точкой перехода», отвечающей толщине пленки около 100 нм [3]. Характерные точки, наблюдаемые на R-T-зависимостях пленки, отвечают протеканию стадий возврата, полигонизации и рекристаллизации ее структуры. При этом стадия рекристаллизации структуры при толщине пленки более 100 нм отсутствует, что связано с меньшей дефектностью. С ростом толщины пленки ее дефектность снижается, что повышает температурный порог рекристаллизации. Установлено, что в тонких пленках железа наблюдается преобладание влияния дислокаций на электропроводность по сравнению с точечными дефектами. То есть природу найденного размерного эффекта при толщине пленки до 100 нм составляет стадия полигонизации зерен, ведущая к снижению электросопротивления.

Таким образом, фазообразование в пленках железа зависит от структуры и протекает в два этапа: формирование твердого раствора Fe(Si) в переходной области «пленка/подложка» и стабилизация высокотемпературной фазы Fe_5Si_3 и при комнатной температуре. При этом образование твердых растворов инициировано процессом возврата микроструктуры и последующей полигонизацией зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fine M. E., Liu J. Z., Asta M. D.* An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 463. P. 271.

2. *Салтыков С. Н., Ховив А. М., Максименко А. А.* К вопросу о полиморфных модификациях железа в тонкопленочном состоянии // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 373.

3. *Салтыков С. Н.* Влияние структуры пленок железа на поверхности Si(100) на их электросопротивление // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 77—83.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР PbTe/Si (100) И PbTe/BaF_2 (100) МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

© 2015 А. М. Самойлов[1], Б. Л. Агапов[1], Ю. В. Сыноров[2], О. Г. Кузьминых[1], А. С. Тореев[1]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: samoylov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356, факс: 8 (473) 2208445
[2]Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: synor@mail.ru

Монокристаллы и тонкие пленки теллурида свинца, а также твердых растворов на его основе могут быть использованы в различных приборах ИК-оптоэлектроники и термоэлектрических устройствах [1—2]. При создании планарных детекторов ИК-излучения тонкие пленки PbTe обладают рядом существенных достоинств по сравнению с основными конкурентами — твердыми растворами $Cd_{1-x}Hg_xTe$ или InSb [3—4]. Несколько лет назад для монокристаллов и пленок PbTe было установлено явление фотопроводимости в терагерцовой области спектра, что подтверждает конкурентноспособность этого материала при создании оптоэлектронных приборов [5].

Целью настоящей работы является анализ и систематизация экспериментальных данных, полученных при изучении скорости формирования пленок PbTe на подложках Si (100) и BaF_2 (100) модифицированным методом «горячей стенки» (ГС), для установления общих закономерностей процесса синтеза и его особенностей, обусловленных различной природой используемых подложек.

С помощью рентгенографического анализа для дальнейшего изучения были отобраны однофазные пленки PbTe/Si (100) и PbTe/BaF_2 (100), текстура которых соответствовала ориентации используемых подложек. По данным ЛРСА состав синтезированных образцов соответствовал области гомогенности теллурида свинца. Для расчета средней эффективной скорости роста $\overline{v}_{PbTe}$ пленок теллурида свинца на подложках Si

(100) и BaF_2 (100) методом РЭМ анализировали сколы синтезированных гетероструктур (рис. 1). Для повышения точности расчетов величин $\overline{v}_{PbTe}$ изображения сколов гетероструктур были получены при увеличениях ×100 000, ×50 000 и ×25 000 (рис. 1).

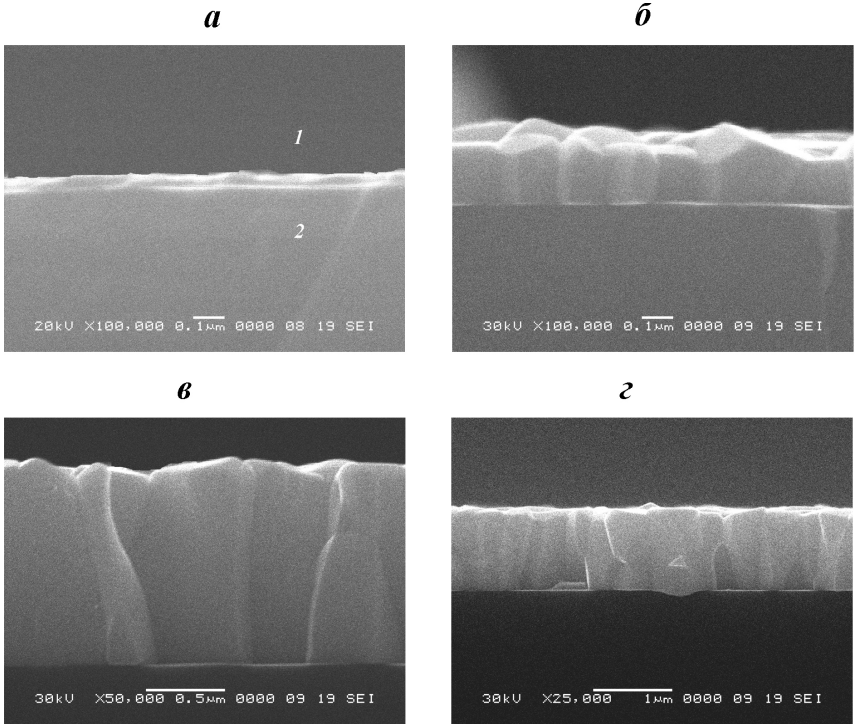


Рис. 1. Микрофотографии сколов гетероструктур PbTe/Si (100) и PbTe/BaF_2 (100): *а*) пленка PbTe/BaF_2 (100); *б* — *г*) пленки PbTe/Si (100); *1* — пленка PbTe; *2* — подложка BaF_2 (100) или Si (100)

В настоящей работе на первом этапе было установлено, что независимо от природы подложки средняя скорость роста пленок PbTe снижается с увеличением продолжительности процесса синтеза от 15 до 120 минут (рис. 2). При увеличении длительности процесса синтеза до 180 минут уменьшения значений $\overline{v}_{PbTe}$ оказалось в пределах статистической погрешности. Установлено, что падение скорости роста пленок PbTe на подложках BaF_2 (100) с увеличением продолжительности синтеза для всего изученного интервала времени происходит практически линейно для всего интервала значений τ (рис. 2, кривые *2* и *4*). В то же время для образцов PbTe на подложках Si (100) наблюдается более резкое падение $\overline{v}_{PbTe}$ при увеличении продолжительности синтеза от 15 до 90 минут (рис. 2, кривые *1* и *3*).

Установлено, при синтезе пленок теллурида свинца при помощи модифицированного метода ГС отчетливо проявляются две тенденции: во-первых, увеличение парциального давления паров свинца приводит к увеличению скорости формирования пленок PbTe; во-вторых, увеличение давления паров теллура, наоборот, способствует снижению скорости роста слоев PbTe.

Полученные экспериментальные данные позволят выбрать оптимальные режимы синтеза пленок PbTe на различных подложках, позволяющие обеспечить заданный количественный состав и оптимальную степень структурного совершенства.

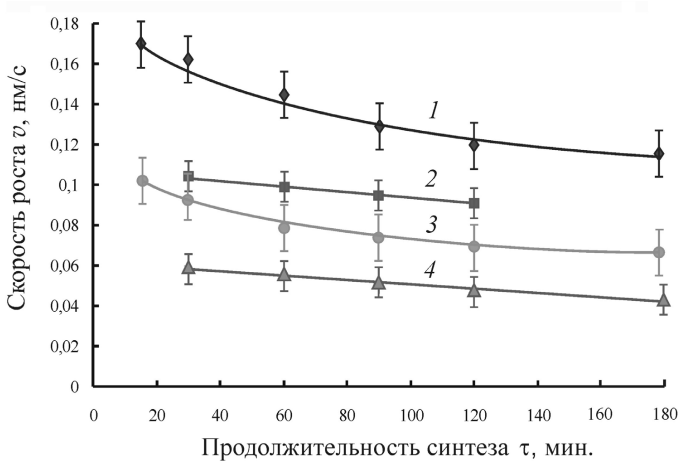


Рис. 2. Зависимость величины средней скорости роста пленок $\overline{v}_{PbTe}$ PbTe на подложках Si (100) и BaF_2 (100) от продолжительности процесса синтеза: *1*, *2* — T_{sub} = 573 K, p_{Pb} = 6,83 Па; p_{Te} = 0,0085 Па; *3*, *4* — T_{sub} = 623 K, p_{Pb} = 6,83 Па; p_{Te} = 0,0085 Па; *1*, *3* — пленки PbTe на подложках Si (100); *2*, *4* — пленки PbTe на подложках BaF_2 (100)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lead Chalcogenides: Physics and Applications / *Ed. D. Khohlov*. New York: Gordon & Breach, 2002. 687 p.

2. *Zogg H., Arnold M.* Narrow Spectral Band Monolithic lead-chalcogenide-on-Si mid-IR photodetectors // Opto-Electron. Rev. 2006. V. 14. No. 1. P. 33—36.

3. *Samoylov A. M., Belenko S. V., Sharov M. K. et al.* The deviation from a stoichiometry and the amphoteric behaviour of Ga in PbTe/Si films // J. Cryst. Growth. 2012. V. 351. P. 149—154.

4. *Zogg H., et al.* Epitaxial Lead Chalcogenides on Si for Mid-IR Detectors and Emitters Including Cavities // J. of Electronic Materials. 2008. V. 37. No. 9. P. 1497—1503.

5. *Рябова Л. И. Хохлов Д. Р.* Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // Успехи физических наук. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033—1044.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Cd_xZn_{1-x}S$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2015 Т. В. Самофалова, А. Н. Лукин, О. В. Ребенок, А. В. Федюкин, В. Н. Семенов

Воронежский государственный университет
e-mail: TSamofalova@bk.ru, тел.: 8 (473) 2208610, факс: 8 (473) 2208610

Твердые растворы сульфидов кадмия и цинка являются важными объектами исследования в связи с их применением для создания фотоэлектрических преобразователей, сенсоров, датчиков и различных оптоэлектронных устройств [1, 2]. Поэтому особое значение имеет синтез пленок системы CdS–ZnS с контролируемыми свойствами и кристаллической структурой. В данной работе были изучены оптические свойства пленок CdS–ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[M(thio)_2Cl_2]$, $[M(thio)_2Br_2]$, $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$, $[M(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$, $[M(thio)_4]SO_4$ и $[M(thio)_4](NO_3)_2$ (M = Cd, Zn; thio — N_2H_4CS) в диапазоне температур 350—500 °C.

Проведенные исследования показали, что химическая природа координационных прекурсоров и температура осаждения оказывают совместное влияние на твердофазную растворимость в пленках системы CdS–ZnS и их полупроводниковые свойства [3, 4].

Спектры поглощения всех образцов имеют сходный вид, причем более резкий край поглощения характерен для пленок, полученных из бромидных и хлоридных ТКС, что может быть обусловлено более совершенной структурой этих образцов. Вместе с тем для пленок, осажденных из всех координационных соединений при разных температурах синтеза, при увеличении содержания сульфида цинка происходит смещение края поглощения в область коротких длин волн.

Существование двух гладких ветвей зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок от их состава $E_g(x)$ (рис. 1, кривая *1*), примыкающих к компонентам, для образцов, осажденных из ТКС $[M(thio)_2Cl_2]$ при 350 °C, позволяет отнести их к ограниченным твердым растворам. Средний линейный участок указывает на образование гетерофазной смеси твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка.

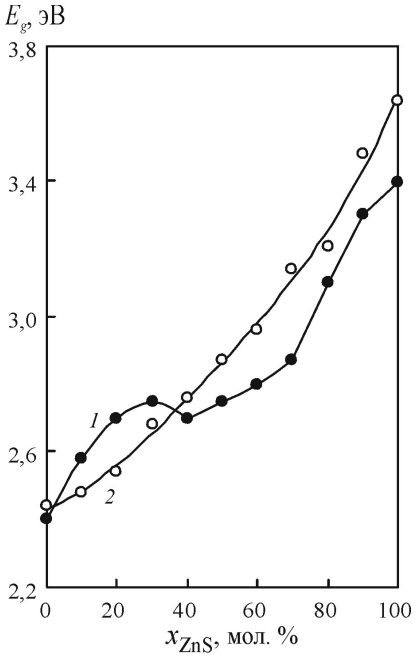


Рис. 1. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $Cd_xZn_{1-x}S$, осажденных из ТКС $[M(thio)_2Cl_2]$ при температурах 350 °C (*1*) и 500 °C (*2*)

Плавный характер зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS–ZnS, полученных из хлоридных прекурсоров при температурах 400—500 °C (рис. 1, кривая *2*), отражает неограниченную растворимость компонентов, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Аналогичный характер зависимости $E_g(x)$ наблюдается для образцов, синтезированных из комплексов $[M(thio)_2Br_2]$ и $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ при любой температуре осаждения, а также из соединений $[M(thio)_4]SO_4$ при 400 °C и $[M(thio)_4](NO_3)_2$ при высоких температурах (450—500 °C).

Присутствие в пленках системы CdS–ZnS, осажденных из растворов комплексов $[M(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$, примеси сульфатов металлов приводит к тому, что зависимость $E_g(x)$ приобретает сложный характер. Аналогичное поведение характерно для образцов, выделенных из растворов координационных соединений $[M(thio)_4](NO_3)_2$ при низких температурах синтеза (350—400 °C).

Спектры фототока всех исследуемых образцов имеют сходный вид. Для пленок системы CdS–ZnS, полученных при участии различных прекурсоров при любой температуре осаждения, наблюдается смещение положения максимума фототока в область более коротких длин волн при увеличении содержания сульфида цинка в осаждаемых слоях. При этом фоточувствительность имеет максимальное значение для чистого сульфида кадмия, а затем резко падает при увеличении доли сульфида цинка. Фоточувствительность образцов, осажденных из растворов галогенидных комплексов, гораздо выше таковой для пленок, выделенных из кислородсодержащих ТКС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаврилов С. А. и др.* Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.

2. *Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А.* Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 9. С. 1025—1055.

3. *Наумов А. В., Самофалова Т. В. и др.* Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$ // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.

4. *Самофалова Т. В., Семенов В. Н.* Пленки на основе твердых растворов системы CdS–ZnS из тиомочевинных координационных соединений и их свойства // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 12. С. 1863—1871.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnS, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2015 Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов, А. Н. Лукин

Воронежский государственный университет
e-mail: TSamofalova@bk.ru, тел.: 8 (473) 2208610, факс: 8 (473) 2208610

Сульфид цинка по ряду свойств является уникальным полупроводниковым соединением, а твердые растворы на его основе перспективны для создания фоточувствительных и фотолюминесцентных материалов, работающих как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра [1, 2]. Поэтому актуальным является получение пленок сульфида цинка с варьируемой структурой и физико-химическими характеристиками.

В данной работе проведено исследование кристаллической структуры, оптических, люминесцентных и электрофизических свойств пленок ZnS, синтезированных методом пиролиза аэрозоля из растворов тиомочевинных координационных соединений $[Zn(thio)_2Cl_2]$, $[Zn(thio)_2Br_2]$, $[Zn(thio)_2(CH_3COO)_2]$, $[Zn(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$ и $[Zn(thio)_4](NO_3)_2$ (thio — N_2H_4CS) в интервале температур 350—500 °C [3, 4].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что из растворов ТКС $[Zn(thio)_2Cl_2]$ при температуре 350 °C выделяется сульфид цинка сфалеритной структуры (*s*), а при 400—500 °C — вюртцитной модификации (*w*). Применение бромидного прекурсора

$[Zn(thio)_2Br_2]$ при любой температуре осаждения приводит к формированию пленок *w*-ZnS [4].

Из растворов ацетатных комплексов $[Zn(thio)_2(CH_3COO)_2]$ при температурах синтеза 350—400 °C выделяется ZnS кубической модификации, при более высоких температурах (450—500 °C) сульфид цинка имеет гексагональную структуру. Из растворов ТКС $[Zn(thio)_4](NO_3)_2$ при 400 °C осаждается ZnS преимущественно сфалеритной структуры, а из комплексов $[Zn(thio)_4]F_2$ — преимущественно вюртцитной. При любой температуре осаждения из растворов ТКС $[Zn(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$ формируются пленки ZnS преимущественно вюртцитной модификации.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок сульфида цинка, полученных из различных координационных прекурсоров, представлена в табл. 1. Для образцов ZnS, осажденных из комплекса $[Zn(thio)_4]F_2$ при 400 °C, характерна ширина запрещенной зоны 3,35 эВ.

Таблица

Координационное соединение	Оптическая ширина запрещенной зоны, эВ			
	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
$[Zn(thio)_2Cl_2]$	3,40	3,43	3,78	3,64
$[Zn(thio)_2Br_2]$	3,44	3,51	3,57	3,59
$[Zn(thio)_2(CH_3COO)_2]$	3,72	3,38	3,51	3,42
$[Zn(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$	3,58	3,61	3,59	3,51
$[Zn(thio)_4](NO_3)_2$	3,41	3,33	3,46	3,43

Следует отметить, что пленки, осажденные из кислородсодержащих ТКС, обладают удельной электропроводностью на несколько порядков меньшей, чем образцы, полученные с участием галогенидных комплексов. Это обусловлено присутствием в пленках примеси кислорода в виде дефектов $O_S^{\times}$, а в случае использования сульфатных и нитратных ТКС — сульфатов и оксидов металлов. Так, для пленок ZnS наблюдается электропроводность порядка 10^{-4}—10^{-7} См·м$^{-1}$ в случае галогенидных прекурсоров и 10^{-8}—10^{-10} См·м$^{-1}$ в случае кислородсодержащих прекурсоров.

Люминесценция пленок сульфида цинка, осажденных из галогенидных комплексов, вызвана комплексами дефектов $[V_{Zn}Cl_S]'$ ($[V_{Zn}Br_S]'$) и $[V_{Zn}O_S]''$. Комплексы дефектов на основе кислорода ($O_S^{\times}$) обуславливают свечение образцов, полученных из ацетатных ТКС. При этом пленки сульфида цинка менее интенсивно люминесцируют по сравнению с остальными образцами системы CdS–ZnS, причем уже небольшая добавка кадмия ($Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$) значительно активирует их люминесценцию [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метелева Ю. В., В. Н. Семенов и др.* СВЧ-фотопроводимость и люминесценция сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39—45.

2. *Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А.* Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 9. С. 1025—1055.

3. *Наумов А. В., Самофалова Т. В. и др.* Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$ // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.

4. *Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др.* Синтез и свойства пленок системы CdS–ZnS, полученных из тиомочевинно-галогенидных координационных соединений // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 42—48.

ДИСЛОКАЦИИ И МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА GaSb<Mn>

© 2015 В. П. Саныгин, А. Д. Изотов, О. Н. Пашкова, А. Е. Баранчиков, А. В. Филатов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
e-mail: sanygin@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 9523949, факс: 8 (495) 9541279

Идентификация микроструктурных источников поляризованных электронов в магнитных полупроводниках является приоритетной составляющей исследования свойств функциональных материалов спиновой электроники. В данной работе представлены и обсуждены результаты исследований микроструктуры объемного поликристаллического магнитного полупроводника антимонида галлия, легированного марганцем, GaSb<Mn>.

Согласно [1], GaSb<Mn> получали прямым сплавлением GaSb и 2 ат. % Mn с последующей закалкой в воду. По данным РФА порошок материала помимо GaSb содержал некоторое количество магнитоупорядоченной фазы $Mn_{1,1}Sb$, температура Кюри которой по литературным данным составляет примерно 560 K, что соответствовало результатам проведенных исследований магнитных свойств материала. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) поперечного шлифа слитка, закаленный GaSb<Mn> являлся ограниченным твердым раствором $Ga_{1-x}Mn_xSb$ с многочисленными марганецсодержащими включениями неопределенного состава. Наличие таких включений дало повод для дополнительных исследований GaSb<Mn>. На рис. 1 приведены данные РФА поперечного шлифа (а) и порошка (б) GaSb<Mn>, из которых следует, что шлиф является ярко выраженной текстурой (111).

Полупроводниковые соединения группы AIII-BV кристаллизуются в структуре сфалерита и имеют плоскость легкого скалывания (110), в то время как полупроводниковые элементы IV-й группы кристаллизуются в структуре алмаза и имеют плоскость легкого скалывания (111). Это различие объясняют тем, что в структурах полупроводниковых соединений всегда имеется некоторое количество дислокаций с плоскостями скольжения (110), энергия межплоскостного сцепления которых меньше энергии сцепления двойных плоскостей (111) [2].

Смена плоскости текстуры в результате легирования марганцем говорит о том, что атомы марганца, сегрегируют на имеющихся дислокациях, заполняют дислокационные вакантные позиции галлия и придают структуре сфалерита свойства структуры алмаза.

Из данных СЭМ (рис. 1в) следует, что при одновременном пересечении трех полос скольжения дислокаций, углы между ними близки углам сечения плоскости (111) тремя плоскостями (110), равным 60°. При этом в пересекающихся плоскостях скольжения происходит линейное накапливание дислокаций так, как это происходит в плоскостях скольжения меди при небольших деформациях [3] (рис. 1г).

Таким образом, области одновременного пересечения трех плоскостей скольжения являются линейными накопителями дислокаций, а сами плоскости скольжения — линейными «путепроводами» дислокаций при их движении по кристаллу. На рис. 1д отчетливо различимы движения дислокаций по плоскостям скольжения к блокам треугольной формы. Дислокации в этом случае останавливают встречные полосы скольжения и треугольные блоки становятся объемными накопителями дислокаций.

Вершины треугольных блоков являются либо точками соприкосновения с соседними блоками, либо началами микротрещин. Наблюдение микротрещин на множестве дислокаций высокой плотности (рис. 1 в, д) позволяет заключить, что их зарождение и раз-

вление происходит либо по безбарьерному Коттрелла [4] — (рис. 1в), либо по барьерному Стро [5] — (рис. 1д) дислокационным механизмам разрушения кристалла.

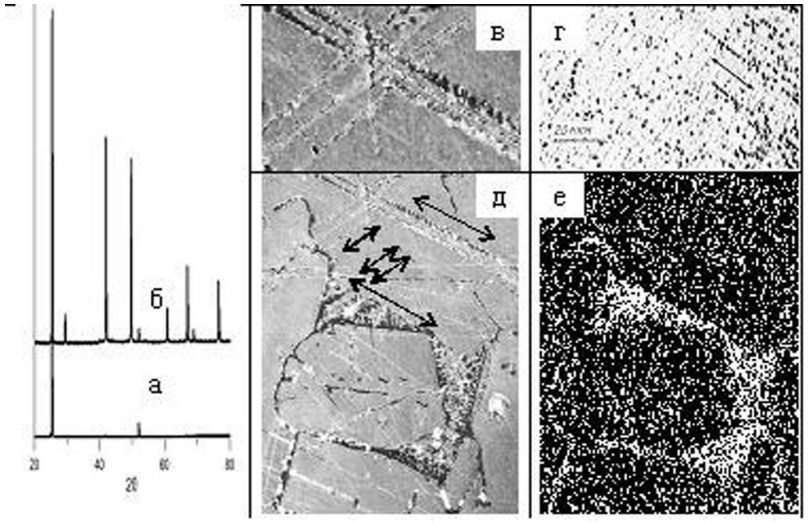


Рис. 1. Микроструктура GaSb<Mn>:

а, *б* — результаты РФА шлифа и порошка GaSb<Mn>; *в*, *г*, — плоскости скольжения дислокаций в GaSb<Mn> и Cu [3]; *д* — формирование блоков треугольной формы движением дислокаций; *е* — накопление в блоках дислокаций, легированных марганцем

По данным карты ЭДА распределения элементов на поверхности при регистрации рентгеновского излучения (рис. 1е) в значительной степени повторяют микронеоднородности, регистрируемые методом СЭМ. Разброс концентраций в образце регистрировался как при точечном анализе рентгеновского излучения марганца, так и при регистрации излучения при сканировании по площадям.

По результатам проведенных исследований делаем вывод о том, что возникновение и движение дислокаций является основным механизмом формирования микроструктуры, а дислокации, легированные атомами марганца, — основными магнитными микроэлементами гетерогенного магнитного полупроводника GaSb<Mn>.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-05370).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пашкова О. Н., Изотов А. Д., Саныгин В. П. и др.* Ферромагнетизм сплава GaSb(2 % Mn). // Журнал Неорганической Химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1—4.

2. *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1987. 480 с.

3. *Халл Д.* Введение в дислокации. М.: Атомиздат, 1968. 280 с.

4. *Коттрелл А. Х.* Теоретические аспекты процесса разрушения. // Атомный механизм разрушения. М.: Металлургиздат, 1963. С. 30—68.

5. *Stroh A. N.* The formation of cracks as a result of plastic flow. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1954. V. 223. No. 1154. P. 404—414.

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ СВИНЦА С ТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 В. Н. Семенов[1], Н. М. Овечкина[2]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: office@chem.vsu.ru, тел.: 8 (4732) 208404, факс: 8 (4732) 208797
[2]Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко
e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru, тел.: 8 (906) 5836858

Традиционно для получения фоточувствительных пленок сульфида свинца для ближней ИК области используются высокотемпературные методы синтеза и вакуумные технологии, требующие сложного и дорогостоящего оборудования. В настоящее время разработан простой и дешевый способ осаждения слоев PbS распылением растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) свинца на нагретую подложку, основанный на термической деструкции комплексов.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах различных солей свинца и тиомочевины (ТМ) и установления концентрационных интервалов максимального выхода тиомочевинных комплексов, являющихся прекурсорами процесса формирования сульфида свинца.

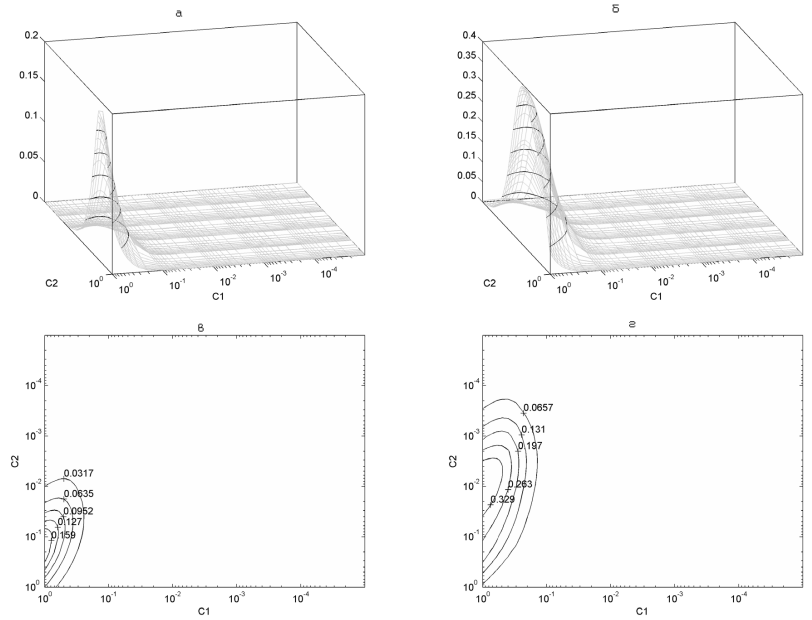


Рис. Трехмерные распределительные диаграммы для комплексов $PbTM_3Cl^+$ (а), $PbTM_3CH_3COO^+$ (б) и сечения линий равных долей для комплексов $PbTM_3Cl^+$ (в), $PbTM_3CH_3COO^+$ (г), где $C_1 = C_{TM}$, $C_2 = C_{Pb^{2+}}$

В настоящей работе с помощью термодинамического расчета, учитывая 14 ионных равновесий для систем «$PbCl_2$ — N_2H_4CS» и «$Pb(CH_3COO)_2$ — N_2H_4CS», построены

распределительные диаграммы в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей для всех комплексных форм (всего пятнадцать), присутствующих в растворе. На рисунке в качестве примера приведены концентрационные интервалы формирования координационных соединений $[PbTM_3Cl]^+$ (рис. а, в) и $[PbTM_3CH_3COO]^+$ (рис б, г). Как видно из приведенных данных, для ацетатного комплекса выход смешанного тиомочевинного комплекса в 2 раза выше, чем из хлоридного. Образование всех однородных ТКС в системе «$PbCl_2$ — N_2H_4CS» и «$Pb(CH_3COO)_2$ — N_2H_4CS» происходит в одинаковом количестве и в тех же концентрационных интервалах.

Для смешанных (неоднородных) ТКС для системы «$PbCl_2$ — N_2H_4CS» максимальная доля возрастает в ряду: $PbTMCl_3^- < PbTM_2Cl^+ < PbTM_2Cl_2 < PbTMCl_2 < PbTMCl^+ < PbTM_3Cl^+$. Для системы «$Pb(CH_3COO)_2$ — N_2H_4CS»: $PbTM_2CH_3COO^+ < PbTM(CH_3COO)_2 < PbTMCH_3COO^+ < PbTM(CH_3COO)_3^- < PbTM_2(CH_3COO)_2 < PbTM_3CH_3COO^+$.

Образованию тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами в процессе осаждения пленок сульфида свинца, мешает формирование ацидо- и аквакомплексов. Увеличение концентрации N_2H_4CS приводит к значительному возрастанию долей тиомочевинных координационных соединений.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗНОРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC С АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2015 А. С. Семенова, Т. В. Волошина

Воронежский государственный университет
e-mail: alennka777@mail.ru, тел.: 8 (951) 5484495

Значительный интерес к полиметиновому красителю DEC обусловлен его способностью образовывать структуры, обладающие различными спектральными характеристиками [1]. Мезо-замещенные полиметиновые красители используют в качестве спектрально-флуоресцентных зондов для биомакромолекул при анализе биологических систем. Так при взаимодействии с различными сывороточными альбуминами в водных растворах происходит разрушение димерных ассоциатов красителя и образование различных разнородных ассоциатов. Вследствие таких изменений может происходить изменение изомерной формы основного продукта взаимодействия красителя с альбуминами [2, 3].

В связи с этим исследовали спектральное проявление разнородной ассоциации красителя с аминокислотами: триптофаном и цистеином. На рис. 1 показано, что полосы поглощения самих аминокислот не вносят ощутимый вклад в исследуемую область. В обоих случаях в спектрах поглощения водных растворов наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения мономеров (λ_{max}=578 нм). В случае с цистеином немного увеличивается интенсивность полосы поглощения Jтранс-агрегата (λ_{max}=661 нм), а в случае с триптофаном практически не меняется характер полосы поглощения Jтранс агрегата. По полученным результатам можно сказать, что взаимодействие происходит с отдельными молекулами, а с J-агрегатами подобное взаимодействие не проявляется.

В ИК-спектре цистеина и в НПВО-спектре триптофана обнаружены полосы валентных колебаний карбоксильной группы (1560—1600 $см^{-1}$), также эти полосы сохраняются при взаимодействии с красителем. Валентные колебания аминогруппы (3300—3500 $см^{-1}$) обнаружены в ИК-спектре триптофана, которые остаются при взаимодействии с красителем DEC и дополнительно появляется полоса деформационных колебаний аминогруппы (1560—1620 $см^{-1}$). Деформационные колебания аминогруппы также присутствуют в спектре цистеина и цистеина с красителем. И важно отметить, что полосы колебания двойной углеродной связи красителя пропадают в области частот 1620—1680 $см^{-1}$.

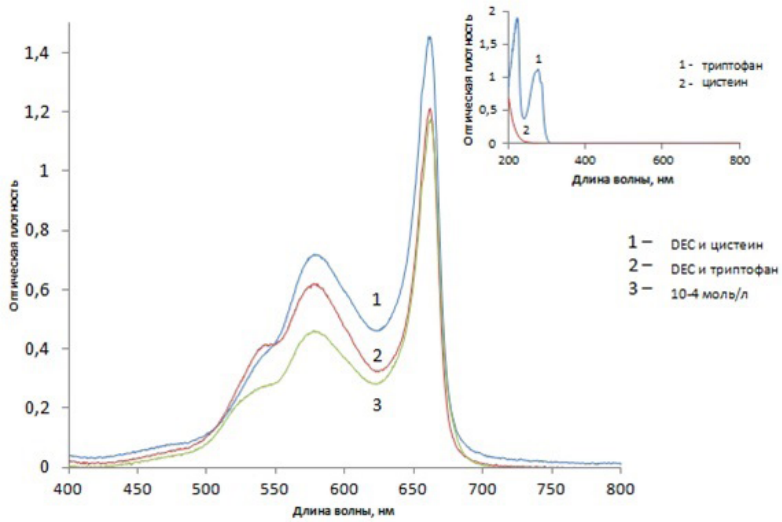


Рис. 1. Электронный спектр поглощения водных растворов красителя DEC и аминокислот; на вкладке спектр поглощения водных растворов аминокислот

Для более точного определения механизма взаимодействия красителя DEC с цистеином и триптофаном были исследованы ИК-спектры высушенных слоев (рис. 2).

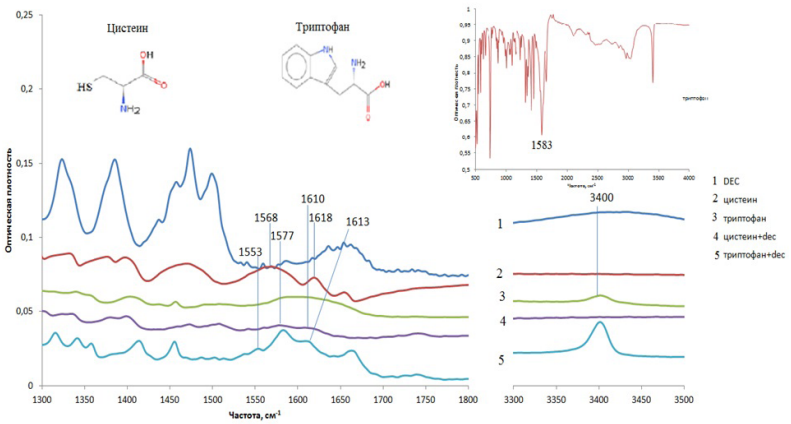


Рис. 2. ИК-спектр высушенных слоев красителя DEC, цистеина и триптофана; на вкладке структурные формулы цистеина и триптофана и НПВО-спектр триптофана

Полученные результаты дают основание предположить, что взаимодействия молекул аминокислот и красителя происходят при участии ионизированных карбоксильных групп и аминогрупп аминокислот по месту разрыва двойной углеродной связи полиметиновой цепочки красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колесников А. М., Михайленко Ф. А.* Конформации полиметиновых красителей // Химия высоких энергий. 1987. Т. 56. № 3. С. 466—488.

2. *Татиколов А. С., Панова И. Г.* Спектрально-флуоресцентное изучение нековалентного взаимодействия мезо-замещенного цианинового красителя с сывороточными альбуминами // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 116—122.

3. *Татиколов А. С. и др.* Мезо-замещенные полиметиновые красители — эффективные спектрально-флуоресцентные зонды для биомакромолекул // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 3. С. 252—255

ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР Al_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 П. В. Середин[1], А. С. Леньшин[1], И. Н. Арсентьев[2], А. Д. Бондарев[2], И. С. Тарасов[2]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: paul@phys.vsu.ru
[2]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Целью работы стало получение наноразмерных пленок Al_2O_3 на поверхности нанопористого кремния, а также фундаментальные исследования структурных, оптических и морфологических свойств этих материалов.

Проводя сравнение литературных данных с экспериментальными результатами, полученными в нашей работе структурными и спектроскопическими методами, можно утверждать, что метод ионно-плазменного распыления позволяет вырастить ультратонкие наноструктурированные пленки Al_2O_3 слое пористого кремния.

Важной особенностью роста оксида алюминия на слое пористого кремния является потенциальная возможность получить ультратонкую пленку Al_2O_3 в виде ориентированных в одном направлении нитей, расположенных на поверхности на расстоянии 300—500 нм друг от друга.

Данные оптической спектроскопии гетерофазной структуры Al_2O_3/por-Si/Si(111) показывают, что пленка оксида алюминия, полученная методом плазменного распыления, в области 190—900 нм отлично пропускает электромагнитное излучение. Следует подчеркнуть, что этот факт согласуется с результатами исследования особенностей фотолюминесценции гетерофазной структуры Al_2O_3/por-Si/Si(111), для которой наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции по сравнению с фотолюминесценцией от слоя пористого кремния.

Обнаруженный максимум в дисперсии показателя преломления пленки Al_2O_3, выращенной на por-Si, совпадает со значением края оптического поглощения оксида алюминия и расположен в области ~5.60 eV. Этот факт подтверждается результатами расчетов из спектра оптического поглощения гетерофазной структуры Al_2O_3/por-Si/Si(111) и хорошо соотносится с литературными данными.

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные, полученные в работе, демонстрируют, что метод ионно-плазменного распыления имеет высокий потенциал при создании в больших масштабах пленок Al_2O_3 пленки на пористой кремниевой подложке. Сформированные на поверхности гетерофазной структуры в виде наноразмерных структурированных нитей пленки Al_2O_3 могут служить оптическими проводящими каналами и достаточно эффективно внедрены в стандартные технологии, что имеет огромное значение для микро и оптоэлектроники.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. (Проект № 740, Задание № 3.130.2014/К) и Гранта Президента РФ МК-4535.2014.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ФОЛЬГ СПЛАВА Pd-Cu

© 2015 Д. А. Синецкая, А. А. Синельников

Воронежский государственный университет
e-mail: aa_sinelnikov@mail.ru

Чистый водород необходим для реализации ряда перспективных процессов и технологий. Перспективным, с точки зрения высокой водородопроницаемости, является сплав Pd-Cu, с содержанием палладия 30—55 ат. %. Атомное упорядочение такого сплава приводит к превращению ГЦК решётки неупорядоченного сплава в ОЦК решётку (типа CsCl), что и приводит к увеличению водородной проницаемости.

Цель работы — установление закономерностей фазовых и структурных превращений в фольге сплава Pd-Cu, сконденсированной в вакууме.

Методика эксперимента. В представленной работе исследования проводили с готовыми образцами, полученными в технопарке ВГУ (Воронеж). Фольгу сплава Pd-60 ат. % Cu различной толщины (от 4 до 10 мкм) наносили методом МР соответствующих мишеней в среде Ar (10^{-1} Па) на подложки фторфлогопита (свежий скол) и термически оксидированные пластины монокристаллического кремния с толщиной оксида 0,5 мкм.

Фазовый состав, ориентацию и субструктуру конденсированных фольг сплава Pd-Cu исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Libra 120 (Carl Zeiss). Для ПЭМ фольги утоняли к поверхностям на установке ионного травления ION TECH 700.

Фазовый состав определяли по расчету картин общей и микродифракции. Зависимость структуры и фазового состава фольги от температуры подложки ($T_П$) и условий конденсации представлена в таблице.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения фольги (№ 3), полученной на гетероструктуре SiO_2/Si при $T_П$ = 700 К и скорости конденсации W_k = 1 нм/с. Средний размер зёрен у подложки составляет 0,2—0,5 мкм, у свободной поверхности (СП) 0,3—1,0 мкм. Отдельные кристаллиты, ориентированные плоскостью (111) параллельно плоскости подложки достигают размеров около 1,5 мкм. Таким образом, пленка уже имеет градиентную субструктуру, отражающую селективный рост зерен благоприятной ориентации (принцип эволюционной селекции).

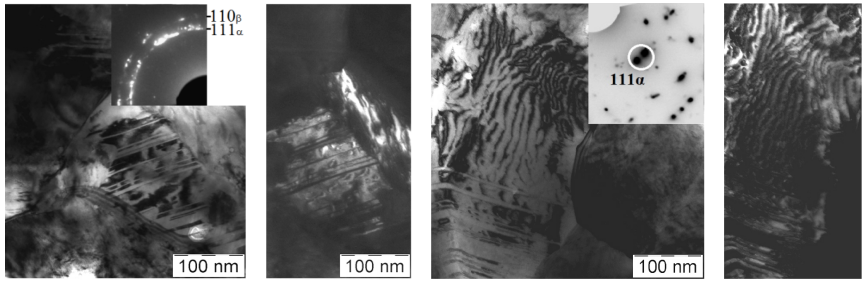
Темнопольный анализ в пучках 111-α выявляет зерна α-фазы с двойниками для области поверхности межфазной границы (МГ) (рис. 2 б, г).

Анализ фазового состава области СП позволяет сделать вывод о том, что с ростом фольги преобладает α-фаза. Увеличение толщины фольги приводит к формированию α-фазы, так как кинетика перехода порядок-беспорядок в приповерхностном слое существенно отличается от скорости разупорядочения остального, внутреннего объема сплава.

Таблица. Зависимость размера зёрен и фазового состава фольги от $T_п$ и условий конденсации

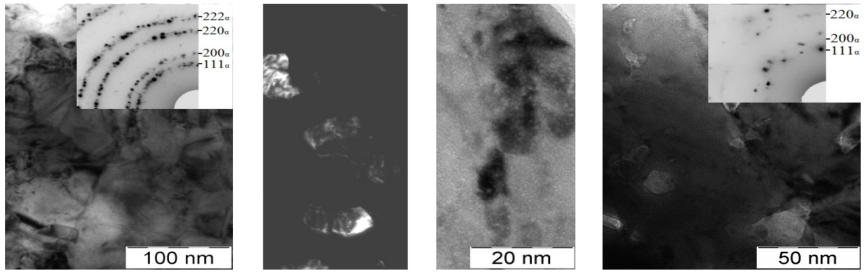
№	Подложка	Метод подготовки поверхности подложки	$T_п$, К	$W_к$, нм/с	Средний размер зерна по ПЭМ. МГ/СП, мкм	Фазовый состав
1	ФФ	скол по (001)	700	2,0	0,2—0,5 / 0,5—1,0	α+β
2	SiO_2/Si	ПАС	450	1,0	————/ 0,3—0,7	α+β
3	SiO_2/Si	ПАС	700	1,0	0,2—0,5 / 0,3—1,0	α+β
4	SiO_2/Si	Цапонлак	700	1,6	————-/ 0,3—0,7	α+β
5	SiO_2/Si	Цапонлак	700	2,0	————- / 0,3—0,7	α
6	SiO_2/Si	ПАС*	700	1,0	———— / 0,3—0,7	α+β
7	SiO_2/Si	ПАС	850	1,4	0,1—0,2 / ————-	α+β
8	SiO_2/Si	ПАС	450	2,0	0,05—0,15 / 0,2—0,4	α
9**	SiO_2/Si	ПАС	700	0,6	————- / ————	β

* промывка в растворах перикисно-аммиачной смеси и дистиллированной воде;
** фазовый состав рассчитан по РД.



а *б* *в* *г*

Рис. 1. ПЭМ-изображения, снятое в пучках отражения 111 α-Pd-Cu, фольги Pd-Cu, полученной на SiO_2/Si при $T_п$ = 700 К и скорости конденсации $W_к$ = 1 нм/с: а, б — МГ; в, г — СП. Светлопольные (а, в) (на вставке микродифракция от участка) и темнопольные (б, г) изображения



а *б* *в* *г*

Рис. 2. ПЭМ-изображения фольги Pd-Cu, полученной на SiO2/Si при Тп = 450 К и скорости конденсации Wk = 2 нм/с: а, б, в-межфазная граница с подложкой; г — свободная поверхность. Светлопольные (а, в, г) (на вставке микродифракция от участка) и темнопольное (б) изображения

На ПЭМ-изображении (рис. 2 в, г) присутствуют двойниковые прослойки и зернограничные дислокации.

На рис. 2 микрофотографии образца (№ 8) с α-фазой полученной при высокой скорости конденсации на не подогреваемую подложку. Для области у МГ характерна субмикрокристаллическая структура с высокой плотностью (до 10^{12} $см^{-2}$) пор нанометрового размера. Поры остаются и в процессе роста, в объеме у СП могут достигать размеров в 10—20 нм.

Выводы. 1. Увеличение скорости конденсации с 0,6 до 2,0 нм/с в интервале температуры подложки от 300 до 700К для фольги полученной магнетронным распылением приводит к изменению фазового состава фольги от β- к α-фазе.

2. Выявлено присутствие двойниковых прослоек, зерноганичных дислокаций (с периодом 2—10 нм) и дислокационных сеток (плотностью 10^{10}—10^{11} $см^{-2}$) в зернах α-фазы. Увеличение скорости конденсации до 2,0 нм/с приводит к увеличению дефектов структуры и приводит к появлению пор плотностью до 10^{12} $см^{-2}$, размер которых увеличивается от единиц нанометров у межфазной границы до 20 нм к свободной поверхности.

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$/Si ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ

© 2015 М. Н. Смирнова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru, тел.: 8 (962) 926 9598

В докладе представлены результаты синтеза магнитных полупроводниковых материалов состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, проанализирована возможность создания на их основе пленок на подложках Si со стабильными межфазными границами и функциональными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами. Данное направление работы связано с разработкой пленочных гетероструктур для создания устройств спинтроники [1].

Ранее, в работах [1—2], было показано, что порошкообразный твердый раствор состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой Кюри 430 К, а также величиной намагниченности насыщения M_S (~ 28 $А·м^2·кг^{-1}$), превышающей M_S для феррита $MgFe_2O_4$ (~23 $А·м^2·кг^{-1}$).

Для получения порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ использовались методы сжигания нитрат-органических прекурсоров, основанные на термической обработке смесей состоящих из нитратов соответствующих металлов (окислитель) и органического вещества (восстановитель), содержащего альдегидные (–COH), карбоксильные (–COOH), амино ($–H_2$) — группы. В рамках работы проведен сравнительный анализ образцов, полученных глицин-нитратным, цитрат-нитратным методами, а также исследованы смешанные восстановители, в которых 2-м компонентом восстановительной смеси является мочевина, крахмал, уротропин.

Согласно данным ТГА, РФА, микроструктурного анализа использование глицина в качестве восстановителя обеспечивает оптимальные температурно-временные параметры процесса синтеза, не требует введения в исходный раствор дополнительных компонентов, инициирующих реакцию, позволяет получить гомогенный мелкодисперсный порошок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ заданного фазового состава без углесодержащих примесей.

Далее порошок, полученный глицин-нитратным методом использовался в качестве мишени для получения пленок на подложках монокристаллического кремния методом ионно-лучевого осаждения.

Исследования полученных пленок показали, что M_S закристаллизованной при 1173 К пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на Si (свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой) не сопоставима с M_S гомогенного порошка аналогичного состава [2]. Вероятно, сравнительно низкие значения M_S пленки замещенного феррита обусловлены нежелательными процессами взаимодействия материала пленки и подложки на межфазной границе в условиях кристаллизации.

Анализ данных литературы [3] показал, что процессов взаимодействия возможно избежать используя наноразмерные барьерные слои SiO_2, TiO_2, которые наносятся на подложку Si перед получением пленки.

Исходя из термодинамического анализа возможных взаимодействий между материалом пленки и подложки, протекающих на межфазной границе в процессе кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на Si с буферными слоями SiO_2, TiO_2, установлено, что барьерный слой SiO_2 является более эффективным по сравнению с TiO_2.

В тоже время следует отметить, что при анализе пленочных структур методы термодинамических расчетов равновесий имеют свои ограничения. Во-первых, имеющиеся термохимические данные слишком неполны. Во-вторых, они относятся обычно к чистым и стехиометрическим соединениям. В-третьих, фазовые равновесия предельно чувствительны к неопределенности в величине свободной энергии участвующих в реакциях фаз.

Для визуальной оценки стабильности межфазных границ с помощью электронной микроскопии были исследованы поперечные срезы соответствующих гетероструктур. Их РЭМ-изображение показало, что наиболее стабильными являются буферный слой SiO_2. По-видимому, процессы взаимодействия между компонентами гетероструктуры в этом случае минимизированы [4].

РЭМ-изображение поперечных срезов гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/TiO_2/Si$ свидетельствуют о возникновении механических повреждениях на межфазных границах, что негативно влияют на магнитные характеристики пленок. По-видимому, это можно объяснить тем обстоятельством, что в процессе высокотемпературной (1173 К) кристаллизации данной гетероструктуры вследствие больших напряжений, обусловленных значительными различиями коэффициентов термического расширения и параметров решеток компонентов структуры, происходит локальное разрушение сплошного слоя TiO_2.

Вероятные взаимодействия между компонентами гетероструктур также исследовались с помощью рентгенофазового анализа. Для этого были приготовлены две серии порошкообразных образцов $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с SiO_2, TiO_2. РФА порошков отожженных при температуре 900 °С, показал, что наименьшая вероятность взаимодействий наблюдается у образца с SiO_2, т. к. в этом случае на рентгенограмме не зафиксированы продукты реакций между $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и SiO_2. Анализ рентгенограммы образца серии 2 свидетельствует о том, что при температуре 900 °С между исходными компонентами, вероятно, происходит взаимодействие. Об этом можно судить по пикам данной рентгенограммы, которые характеризуют соединения, являющиеся продуктами реакций между соответствующими реагентами.

Таким образом, при создании пленочных структур с востребованными функциональными свойствами состояние межфазной границы имеет определяющее значение. Исследования полученных образцов показали, что для гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$ наиболее оптимальным является использование SiO_2. Такое термостабильные состояния барьерного слоя SiO_2 вероятно объясняются структурным и кинетическим факторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нипан Г. Д., Стогний А. И., Кецко В. А.* // Успехи химии. 2012. № 5. С. 458—475.

2. *Труханов А. В., Стогний А. И., Труханов С. В. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 490—496.

3. *Смирнова М. Н., Гераськин А. А., Стогний А. И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 993—997.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА И СОСТАВА ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_xO_y/GaP

© 2015 А. А. Соловьева, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова, С. И. Алферова, Е. И. Вагайцев

Воронежский государственный университет
e-mail: annasolo1990@mail.ru, тел.: 8 (951) 8724409, факс:+7 (473) 2208—735

Формирование функциональных диэлектрических и полупроводниковых пленок на поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$ является в настоящее время приоритетной задачей. Термооксидирование InP в присутствии V_2O_5, вводимого в систему различными способами и методами (в рамках одного способа), приводит к ускоренному росту оксидных плёнок и улучшению их электрофизических характеристик. Цель данной работы — исследование кинетики термооксидирования магнетронно сформированных гетероструктур V_xO_y/GaP и состава выращенных оксидных пленок.

В работе использовали GaP марки ФГЭТЧ (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $1{,}7\cdot10^{18}$ $см^{-3}$, n-тип проводимости. Перед работой пластины обрабатывали травителем состава HNO_3 (72 %): HCl (35—36 %) = 1:3 в течение 1—2 минут, промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе.

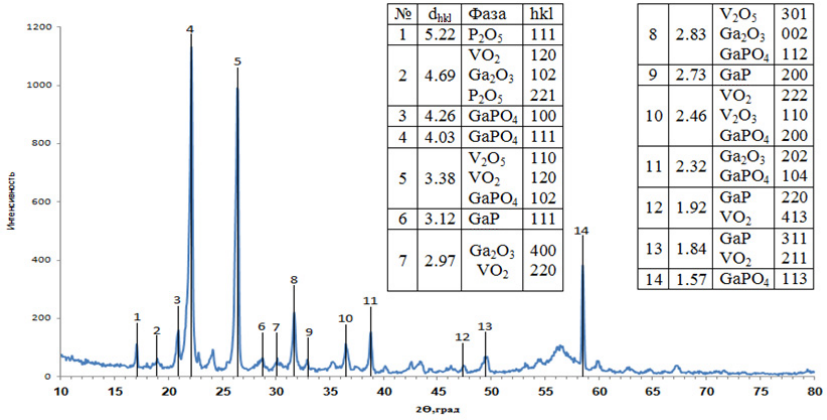
Нанесение слоёв хемостимулятора осуществляли на установке CoVap II методом магнетронного распыления ванадиевой мишени (чистота — 99,8 %) в смеси аргона с кислородом (соотношение 3:1) при остаточном давлении $2*10^{-5}$ Torr. В результате толщина нанесенного слоя составила 28±1 нм. Термооксидирование гетероструктур V_xO_y/GaP осуществлялось в атмосфере кислорода (30 л/ч) на установке МТП-2М-50—500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 (±1 °С) в интервале температур 650—725 °С с контролем толщины растущих пленок методом спектральной эллипсометрии (Эллипс-1891).

При оксидировании гетероструктур V_xO_y/GaP с ростом температуры происходит увеличение толщины пленки от 186 нм (650 °С) до 260 нм (725 °С) для максимального времени процесса. Наибольший прирост пленок наблюдается в течение первых 30 мин. и затем замедляется, что можно объяснить затруднением диффузии кислорода в пленку. Из сравнения кинетических кривых и значений относительного увеличения толщины пленок в присутствии хемостимулятора по сравнению с чистым фосфидом галлия (до 207 % в режиме 725 °С, 60 мин) следует высокая эффективность воздействия оксидов ванадия на процесс термооксидирования GaP.

По данным РФА (Termo-scientific ARL X'tra) пленки представляют собой совокупность оксидов ванадия в различных степенях окисления, Ga_2O_3, P_2O_5, и фосфатов галлия (рис. 1). Наиболее интенсивные пики отвечают $GaPO_4$ — продукту взаимодействия оксидов галлия и фосфора, образовавшихся в результате окисления компонентов подложки в процессе термооксидирования. Ванадий находится в виде соединений в степенях окисления +5, +4 и +3 (оксиды). Интенсивность пиков подложки небольшая, что позволяет достаточно адекватно идентифицировать состав пленок. При небольших временах (30 мин) оксидирования при 700 °С идентифицируется соединение нестехиометрического состава (V_3GaO_x), которое при дальнейшем оксидировании (60 мин) разлагается. С повышением температуры происходит увеличение разнообразия фазового состава пленок, пики становятся более выраженными.

По данным ЭОС (ЭСО-3 с анализатором DESA-100, послойное травление ионами Ar), для гетероструктуры V_xO_y/GaP, оксидированной в режиме 700 °С, 60 мин. (рис. 2), преобладающими компонентами пленки являются кислород и фосфор. Содержание фосфора

даже в приповерхностных слоях пленки достаточно велико в отличие от прошедших оксидирование гетероструктур V_xO_y/InP, в которых плёнка значительно обеднена летучим компонентом подложки [1]. Наиболее высокое из всех компонентов содержание кислорода (в первые 100 минут травления) указывает на их окисленное состояние. Эти данные коррелируют с результатами РФА. Практически постоянное содержание компонента-хемостимулятора (ванадия) по глубине слоёв свидетельствует о регенерации активных ванадийсодержащих частиц в процессе оксидирования, что может служить свидетельством в пользу каталитического механизма оксидирования.



№	d_{hkl}	Фаза	hkl
1	5.22	P_2O_5	111
2	4.69	VO_2	120
		Ga_2O_3	102
		P_2O_5	221
3	4.26	$GaPO_4$	100
4	4.03	$GaPO_4$	111
5	3.38	V_2O_5	110
		VO_2	120
		$GaPO_4$	102
6	3.12	GaP	111
7	2.97	Ga_2O_3	400
		VO_2	220
8	2.83	V_2O_5	301
		Ga_2O_3	002
		$GaPO_4$	112
9	2.73	GaP	200
10	2.46	VO_2	222
		V_2O_3	110
		$GaPO_4$	200
11	2.32	Ga_2O_3	202
		$GaPO_4$	104
12	1.92	GaP	220
		VO_2	413
13	1.84	GaP	311
		VO_2	211
14	1.57	$GaPO_4$	113

Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры V_xO_y/GaP, оксидированной в режиме 700 °C, 60 мин

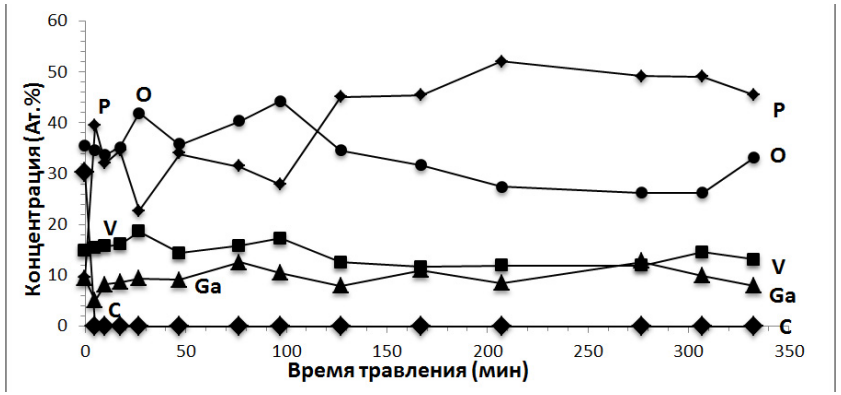


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в образце V_xO_y/GaP, оксидированном в режиме 700 °C, 60 мин

Таким образом, установлено, что термооксидирование GaP с магнетронно нанесенным слоем оксидов ванадия приводит к ускоренному росту оксидных пленок. В состав сформированных пленок входят фосфаты галлия и оксиды ванадия в различных степенях окисления.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 225). Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Томина Е. В. и др.* Влияние нанoостровков V_2O_5 на состав и структуру поверхности InP в процессе термооксидирования // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 901—906.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2015 А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет
e-mail: asn2@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208625

Керамические сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария широко используются в разнообразных изделиях электронной техники, однако физическая природа многих явлений, лежащих в основе действия таких приборов как позисторы, варисторы, варикапы и т. д. до сих пор еще не вполне понятна, что сдерживает дальнейшее развитие в данном направлении. Одной из важных особенностей оксидных соединений является их высокая чувствительность к дефектам структуры. При этом основную роль, как правило, играют вакансии кислорода. Изменяя температуру и парциальное давление кислорода можно получить из высокоомного сегнетоэлектрика титаната бария низкоомный сегнетоэлектрик–полупроводник [1]. Для титаната бария реакция восстановления выглядит следующим образом:

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} \rightarrow Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-2x}(Ti^{4+} + e^-)_{2x}O^{2-}_{3-x} + xO,$$

где x — доля свободных атомов кислорода.

В результате образуются слабо связанные электроны и достаточно подвижные кислородные вакансии в таком количестве, что электропроводность материала увеличивается на несколько порядков.

Образцы титаната бария для данных исследований были получены по стандартной керамической технологии в виде таблеток диаметром около 10 мм и толщиной около 2 мм. Состав контролировали по дифрактограммам, полученным с помощью приборов ДРОН-3М, и данным сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380 LV. Изучение электрических свойств проводили методом импедансной спектроскопии в слабых электрических полях в диапазоне частот 0,1—10^3 кГц и температурном интервале 295—600 К с помощью прибора WK 4270. Были исследованы электрические свойства стехиометричных и нестехиометричных по кислороду образцов. Для этого образцы предварительно подвергались закалке в вакууме, а также закалке и отжигу на воздухе. Тем самым достигалось значительное изменение величины концентрации кислородных вакансий, а это, в свою очередь, приводило к изменению электрических свойств межзеренных границ.

На рис. 1 в качестве примера в координатах Аррениуса представлены зависимости удельного сопротивления образцов σ в переменном электрическом поле. Кривая 1 соответствует исходному образцу. В области температур сегнетоэлектрической фазы значение σ изменяются незначительно, но в районе точки Кюри (около 130 °C) наблюдается локальный максимум, за которым следует линейный рост lgσ. Последний участок позволяет для зависимости $\sigma(T) \sim \exp(-E/kT)$ определить значение энергии активации E = 0,81 эВ. После закалки в вакууме (кривая 2), приводящей к восстановлению образца, ве-

личина σ значительно возрастает, а сама кривая демонстрирует монотонный рост без каких-либо аномалий вблизи фазового перехода. Кроме того, на кривой трудно выделить прямолинейные участки для значительного температурного интервала. Такое поведение предполагает единый механизм переноса, характерный для прыжков носителей заряда между локализованными состояниями. Наконец, после непродолжительного отжига на воздухе (кривая 3) проводимость уменьшается, а характер кривой приближается к исходному: слабое изменение в сегнетоэлектрической фазе и линейный участок в области высоких температур с энергией активации 0,63 эВ. Все это указывает на обратимость процесса окисление–восстановление на межзеренных границах.

Дополнительные данные для расчета диэлектрических характеристик были получены с помощью годографов импеданса образцов, позволяющих разделить значения электрического сопротивления и электроемкости межзеренных границ и объема зерна. Рассмотрение проводили в рамках модели «кирпичная стенка», описывающей эквивалентную схему поликристаллического образца [2].

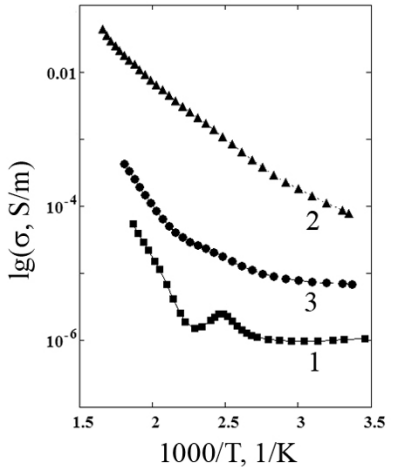


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности образцов титаната бария от температуры на частоте 1 кГц. *1* — исходный образец, *2* — после закалки в вакууме, *3* — после отжига на воздухе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Приседский В. В.* Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^{II}B^{IV}O_3$. Донецк: Ноулидж, 2011. 267 с.

2. *Waser R., Hagenbeck R.* Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. Acta mater. 2000. V. 48. No. 137. P. 797—825.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $YFeO_3$-$CaZrO_3$ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2015 Д. О. Солодухин, В. О. Миттова, И. Я. Миттова, С. В. Стрибижева, Ю. В. Сушкова

Воронежский государственный университет
e-mail: solodukhin@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356

Одна из актуальных задач современного материаловедения — создание наноразмерных композиционных материалов, обладающих специфическими свойствами, обеспечивающими применение в различных областях науки и техники. В последние годы отмечен активный рост публикаций, связанных с наноразмерными порошковыми композиционными материалами, имеющими структуру «ядро-оболочка».

Значительное число публикаций относится к возможности применения таких наночастиц в медицине. Для этого магнитные частицы покрывают оболочкой химически устойчивого материала, например, золота или полимера. Такая структура наночастицы, с одной стороны, защищает магнитное ядро от воздействия агрессивной внешней среды, с другой — не препятствует использованию таких частиц в магнитной гипертермии или целевой доставке лекарств.

Другим важным направлением можно считать создание композиционных материалов, обладающих уникальными свойствами, не проявляющимися у отдельных компонентов. Так, материалы, проявляющие одновременно ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, также называемые магнитоэлектриками, вызывают в последние годы значительный интерес исследователей. К наиболее широко употребимым методам создания таких материалов относятся тонкопленочные технологии. Однако возможно и создание подобных материалов в виде наноразмерных частиц, что позволяет в дальнейшем использовать их как в виде порошков, так и формировать керамические материалы.

В настоящей работе золь-гель методом с последовательным осаждением синтезированы наночастицы $YFeO_3$-$CaZrO_3$ со структурой «ядро-оболочка». Синтез проводился в два этапа: 1) синтез золь-гель методом наночастиц ортоферрита иттрия, который в дальнейшем использовался в качестве «ядра»; 2) сформированные на предыдущем этапе наночастицы диспергировались ультразвуком в этиловом спирте, вводился раствор, содержащий нитраты кальция и цирконила и проводилось осаждение золя в гель. Синтезированный гель сушился на воздухе и затем отжигался при температуре 1000 °C в течение 180 минут.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр *Empyrean B. V.*, PANalytica), состав синтезированного нанопорошка представляет собой отдельные фазы ортоферрита иттрия и цирконата кальция (рис. 1).

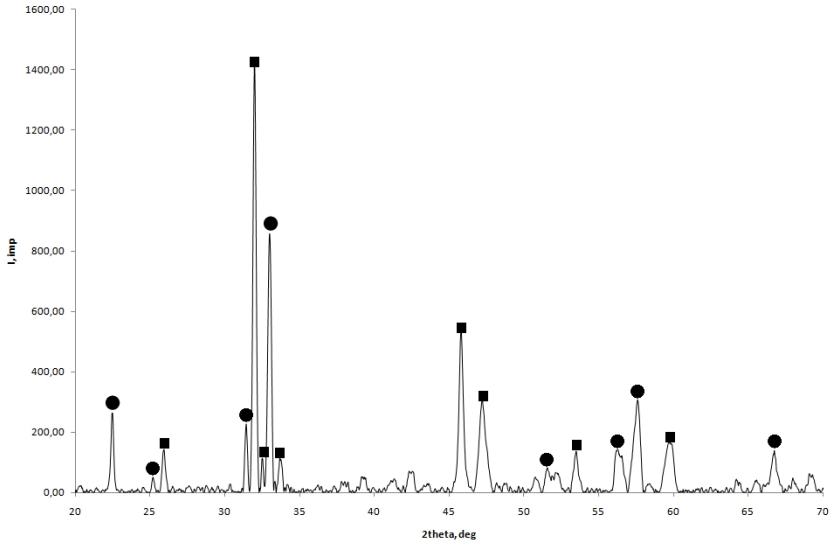


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка $YFeO_3$-$CaZrO_3$, синтезированного золь-гель методом, последовательное осаждение, после отжига при температуре 1000 °C в течение 180 мин (■ — $YFeO_3$; ● — $CaZrO_3$)

Помимо рефлексов целевых фаз на дифрактограмме присутствуют незначительные по интенсивности пики, которые не удалось идентифицировать как целевые, пики прекурсоров или оксидов металлов. Предположительно данные пики относятся к продук-

там взаимодействия целевых фаз, поскольку избежать твердофазного взаимодействия при таких значительных температурах сложно. Тем не менее, относительная интенсивность таких пиков незначительна, что позволяет говорить о крайне малом их содержании.

Методом ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп Libra 120, Carl Zeiss) показано, что порошок состоит из отдельных крупных наночастиц, в структуре которых можно выделить «ядерную» часть и «оболочку» (рис. 2).

При этом размер «ядра» сохраняется приблизительно одинаковым — 30—35 нм и соответствует размерам наночастиц YFeO3, синтезированных нами золь-гель методом ранее [1]. Размеры же «оболочки» варьируются в широком диапазоне, давая окончательный размер частиц от 80 до 150 нм.

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

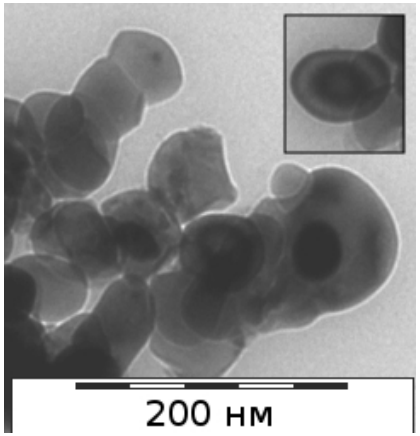


Рис. 2. ПЭМ-изображение нанопорошка $YFeO_3$-$CaZrO_3$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ань Тьен Нгуен, Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Стогней О. В., Солдатенко С. А.* Получение и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ // Неорганические материалы. 2009. № 11. С. 1392—1397.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ

© 2015 К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, О. И. Савченко

Петрозаводский государственный университет
e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru, тел.: 8 (8142) 719676

В настоящее время интенсивно изучается наноструктурированный диоксид титана TiO_2, который синтезируется, как правило, с помощью золь-гель метода. Оксид титана TiO_2 обладает сильной каталитической активностью: на его поверхности под действием ультрафиолетовой составляющей солнечного света любые органические соединения разлагаются на углекислый газ и воду. Интересным объектом для изучения являются самоорганизованные нанотрубчатые пленки оксида титана, сформированные при анодном окислении на поверхности титана. Их преимущество по сравнению с нанокристаллической пленкой TiO_2, полученной с помощью золь-гель технологии, заключается в том, что они образуются непосредственно на поверхности металла. Нанотрубчатые анодные оксиды титана имеют высокие значения площади поверхности и, соответственно, являются каталитически- и фотокаталитически активными. Однако, известно, что аморфные анодные оксиды титана имеют плохой фотоотклик и очень низкий КПД преобразования солнечной энергии в электрическую. По мнению авторов, преобразование аморфных

оксидов титана в анатаз с сохранением нанотрубчатого строения должно привести к увеличению фотоотклика.

Ранее было установлено, что рентгеноаморфные нанопористые анодные оксидные пленки с эффективным диаметром пор порядка 60—80 нм могут быть получены при анодировании спеченного порошка сплава Ti-40 ат. %Al. Показано, что состав пленки соответствует совокупности Al_2O_3 и TiO_2 в соотношении 1:1. Сведений о влиянии термических воздействий на структуру и строение АОП, сформированных на сплаве Ti-40 %Al, в литературе не представлено.

Целью работы являлось изучение методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенографии структурных превращений при отжиге на воздухе и в вакууме в оксидных пленках, полученных анодированием образцов Ti и сплава Ti-40 %Al во фторсодержащем электролите.

Объектами исследования являлись АОП, сформированные анодированием образцов Ti и порошкового сплава Ti-40 %Al во фторсодержащем безводном электролите $C_2H_4(OH)_2$ + 0.25 % NH_4F. Отжиг проводился как в вакууме (10^{-4} мм.рт.ст.), так и на воздухе при температуре T=1093К в течение t=30 мин. Температура отжига была выбрана в соответствии с величиной температуры кристаллизации нанопористых АОП, полученных анодированием алюминия. Строение поверхности образцов исследовалось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6480LV, а фазовый состав — с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ARL X'TRA.

Как следует из СЭМ-изображений (рис. 1а) АОП, сформированные анодированием Ti в электролите $C_2H_4(OH)_2$ + 0.25 % NH_4F, имеют регулярно-трубчатое строение. На поверхности трубчатого слоя присутствует «дефектный» нанопористый слой толщиной от 80 до 100 нм, характеризующийся слабой адгезией к основному массиву трубок. Трубки имеют величину внешнего и внутреннего диаметра $d_{внеш}$=(150±30) нм, $d_{внут}$=(90±20) нм. Изучение влияния отжига на воздухе в диапазоне температур T = 553—873 К показало, что при этом происходит, во-первых, уплотнение дефектного пористого слоя и возникновение в нем трещин, во-вторых, имеет место появление гофрированности поверхности нанотрубок.

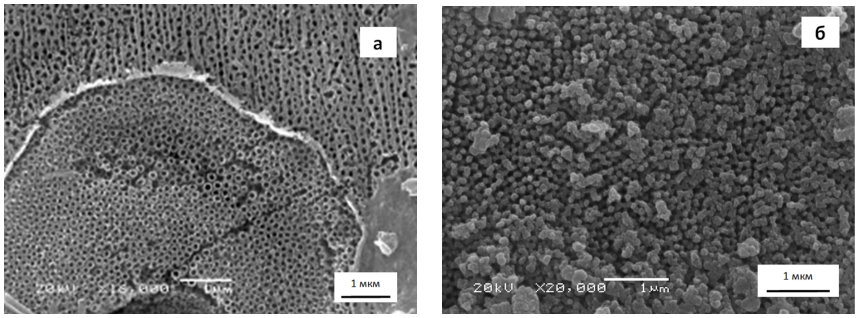


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности АОП, полученных анодированием Ti (а) и сплава Ti-40 %Al (б) в электролите $C_2H_4(OH)_2$ + 0.25 % NH_4F

Рентгенографически установлено, что отжиг при T=553 и 753 К на воздухе вызывает кристаллизацию оксидов с образованием анатаза, а повышение температуры отжига до T=873 К приводит к появлению в составе пленок наряду с анатазом незначительного (~10 %) содержания рутила. При изучении влияния отжига при T=1093 К на структуру и фазовый состав анодированных образцов титана показано, что после отжига на воздухе наблюдается полное разрушение трубчатого строения оксида и происходит переход от нанотрубчатого строения к микрокристаллическому, представленному совокуп-

ностью хаотически расположенных микрочастиц с линейными размерами 1—3 мкм. Поверхность оксидной пленки после вакуумного отжига при T=1093 К становится сильно неоднородной, наблюдаются как области скопления удлиненных частиц с размером 400—900 нм, так и участки с пористым рельефом, включающим отдельные частицы той же формы.

Установлено, что отжиг при T=1093 К на воздухе приводит к кристаллизации аморфного оксида с образованием микрокристаллитов рутила. Фазовый состав оксидной пленки после отжига в вакууме представляет собой смесь кристаллического анатаза, нестехиометрических оксидных фаз Ti_3O_5 и Ti_2O_3, присутствуют также следы TiO. Таким образом, установлено, что вакуумный отжиг нанотрубчатых анодных оксидов титана при T=1093 К в течение 30 мин вызывает кристаллизацию с образованием анатаза, а также «черных» форм оксидов титана.

При исследовании нанопористых оксидных пленок, сформированных анодированием сплава Ti-40 % Al (рис. 1б), было рентгенографически установлено, что в результате отжига при T=1093 К, как на воздухе, так и в вакууме также происходит кристаллизация оксидной пленки. Фазовый состав пленки после кристаллизации на воздухе отвечает совокупности фаз: TiO_2 (преимущественно анатаз + рутил), Al_2O_3 (α- Al_2O_3 и γ-Al_2O_3), также отмечается присутствие Ti_2O_3 и Al_2TiO_5. Тогда как отжиг АОП в вакууме также приводит к преобразованию исходно аморфной пленки в полифазную кристаллическую, включающую TiO_2 со структурой анатаза (основная фаза), α- и γ-Al_2O_3, а также нестехиометрические оксиды титана TiO и Ti_2O_3.

Таким образом, впервые показано, что при вакуумной термообработке при T=1093 К происходит преобразование аморфных нанотрубчатых и нанопористых оксидных пленок, сформированных анодированием титана и сплава Ti-40 %Al, в многофазную кристаллическую структуру, содержащую черные формы оксидов титана, присутствие которых позволяет считать термическую модификацию в вакууме перспективной для получения новых фотокаталитически активных наноматериалов.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ $ZrSn_n^-$ (n = 15—17)

© 2015 М. А. Сукманова[1], Н. А. Борщ[2], С. И. Курганский[1]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363, факс: 8 (473) 2208363
[2]Воронежский государственный технический университет

Качественно новые материалы, структурными единицами которых являются нольмерные образования, обладают необычными оптическими и магнито-электронными свойствами. «Суператомы» — двухкомпонентные кластеры, имеющие структуру замкнутой клетки с инкапсулированным атомом иного сорта, могут служить подходящими «строительными блоками» [1, 2].

Экспериментально электронная структура малых олово-металлических кластеров может быть исследована и исследуется методом фотоэлектронной спектроскопии [3]. В то же время, современный уровень экспериментальных методов не позволяет получить информацию о пространственной структуре этих кластеров. Другими словами, остается не известным, спектр какого именно объекта получен в эксперименте, известно лишь число атомов в нем. Одним из эффективных методов поиска и определения пространственной структуры стабильных кластеров является комбинирование результатов экспериментов и теоретических расчетов. Подобный подход применялся ранее для нахождения структуры кремний-металлических [4, 5] и германий-металлических кластеров [6].

В данной работе представлены результаты оптимизации пространственной структуры и рассчитанные плотности электронных состояний кластеров $ZrSn_n^-$ (n = 15—17). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с использованием базиса SDD в программном пакете Gaussian 09 [7]. Визуализация пространственных структур кластеров осуществлялась в программе GaussView. Для каждого кластера были определены структуры трех стабильных изомеров, имеющих наибольшие энергии связи.

На рис. 1—3 представлены атомные структуры стабильных изомеров кластеров и сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний и экспериментальных фотоэлектронных спектров [3]. Можно заключить, что для основных изомеров $ZrSn_{15}^-$(A), $ZrSn_{16}^-$(A) и $ZrSn_{17}^-$(A) имеется хорошее согласие с экспериментом, что свидетельствует о том, что именно такие структуры были детектированы в эксперименте.

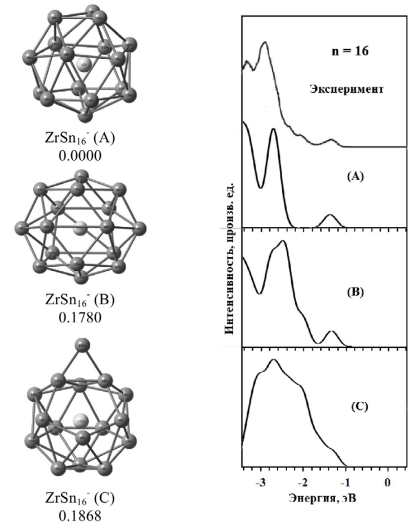


Рис. 2. Стабильные изомеры кластера $ZrSn_{16}^-$ и сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний с фотоэлектронными спектрами [3]

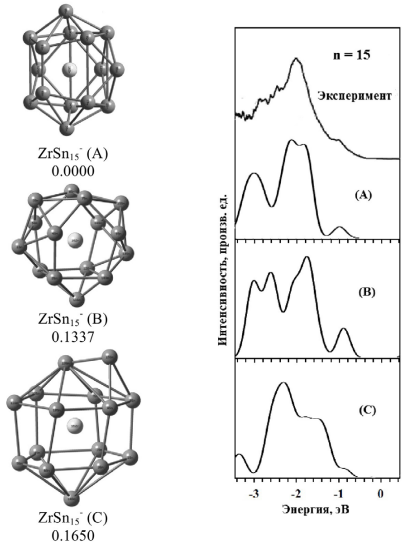


Рис. 1. Стабильные изомеры кластера $ZrSn_{15}^-$ и сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний с фотоэлектронными спектрами [3]

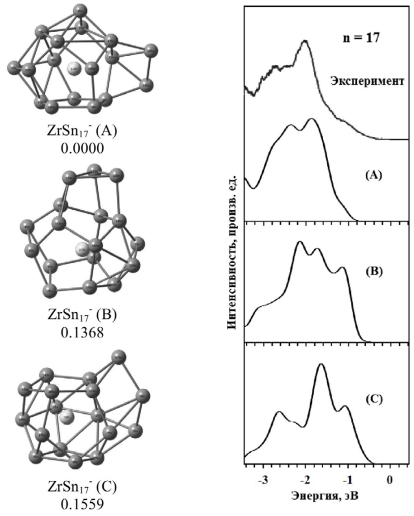


Рис. 3. Стабильные изомеры кластера $ZrSn_{17}^-$ и сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний с фотоэлектронными спектрами [3]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khanna, S.N., Jena P.* Atomic clusters: Building blocks for a class of solids // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. No. 19. P. 13705—13716.

2. *Курганский, С.И., Борщ Н. А., Переславцева Н. С.* Электронная структура и спектральные характеристики клатратов Si_{46} и Na_8Si_{46} // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 10. С. 1218—1223.

3. *Atobe J., Furuse S., Koyasu K., Nakajima A.* Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition- or lanthanide-metal atom // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 9403—9410.

4. *Борщ Н. А., Берестнев К. С., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Пространственная структура и электронный спектр кластеров YSi_n^- // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 6. С. 1227—1232.

5. *Borshch N., Kurganskii S.* Geometric structure, electron-energy spectrum, and growth of anionic scandium-silicon clusters $ScSi_n^-$ (n = 6—20) // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. No. 12. P. 124302—124302—8.

6. *Борщ, Н.А., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Пространственная и электронная структура германий-танталовых кластеров $TaGe_n^-$ (n = 8—17) // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 11. С. 2259—2264.

7. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ—СМАЗКА С АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОДСЛОЯМИ ТРИАМОНА

© 2015 А. Г. Сырков, М. О. Силиванов, Т. Г. Камалова

Санкт-Петербург, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»
e-mail: syrkovandrey@spmi.ru, тел.: 8 (812) 328—90—19

Хемосорбция препаратов на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА), таких как алкамон (А) и триамон (Т), наносимых на поверхность по различным программам, показала себя перспективным методом регулирования трибохимических характеристик металла [1—3]. В данной работе изучено влияние нанесения на поверхность порошка алюминия (ПАП-2) Т — подслоя на силу и коэффициент трения для сложной гетерогенной системы, содержащей индустриальное масло И-20 и поверхностно-модифицированный Al — порошок с внешним адсорбционным слоем на основе органогидридсилаксана (ГКЖ). Внешний ГКЖ-слой получали путем адсорбции из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94) на металле с нанесенным триамоном.

Методики модифицирования алюминия препаратами на основе ЧСА и ГКЖ описаны в работах [2, 3]. Коэффициент трения (f) и сила трения ($F_{тр}$) были получены с помощью машины трения ДМ-29М с трибологической парой сталь Ст 45 (ГОСТ 1050—88) — бронза Бр АЖ 9—4 (ГОСТ 18175—78), содержащей масло И-20 с модифицированными Al — присадками.

Ранее в работах [1, 3] показано влияние программы модифицирования с использованием алкамона и триамона, на гидрофобность металла и интегральный показатель трения (D), пропорциональный коэффициенту трения. Нами определены значения фундаментальных трибологических характеристик ($F_{тр}$ и f) для трибосистем, содержащих индустриальное масло И-20 и различные Al — добавки. При анализе данных табл. выявлено, что лучшими антифрикционными характеристиками обладают смазки с добавкой Al/(Т+А), полученной в смесевом режиме, а также добавки с Т — подслоем Al/Т/ГКЖ и Al/Т/А. Как видно из табл., снижение силы трения может достигать около 16 % относительно уровня базового масла (37 Н). Относительная погрешность измерения $F_{тр}$ не превышает 1.5 %. Образец Al/ГКЖ, не показывает снижения $F_{тр}$ и f в системе, но при введении Т — подслоя под внешний ГКЖ слой, наблюдается усиление антифрикционного эффекта. Предварительное нанесение двух или трех Т — подслоев на металл (образцы 7, 8) такого эффекта не дает. Из представленных в табл. Al — добавок усиление антифрикционного эффекта показывают лишь те, где под внешним слоем А или ГКЖ находится Т — подслой с небольшими по размеру (С1 — С2) органическими заместителями у атома азота. По нашему мнению, это достигается благодаря стерической доступности атомов азота в триамоне, за счёт чего создаются условия для гетероатомного взаимодействия металл — азот, а также — внутри поверхностных бислойных структур. Усиление адгезии металла к гидрофобной нанопленке необходимо для достижения максимального антифрикционного эффекта при повышенных нагрузках [1, 4].

Таблица. Влияние вида Al — добавки (0.5 мас %) на уравнение взаимосвязи $F_{тр} = \Phi(N)$, изменение $F_{тр}$ ($\Delta F_{тр}$) относительно исходного масла и на величину коэффициента трения (f)

№	Al — добавка (смазка)	Уравнение $F_{тр} = \Phi(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}$ (ср), %	$\Delta F_{тр}$ (N = 5 кН), %	f (N = 3.5 кН)
1	Al/(А+Т)	y = 0.0037x + 12,47	0.991	–11.41	–15.92	0.0075
2	Al/Т/ГКЖ	y = 0.0043x + 12.15	0.986	–7.42	–5.99	0.0075
3	Al/Т/А	y = 0.0048x + 10.81	0.992	–7.75	–3.69	0.0079
4	Al/А	y = 0.0050x + 12.05	0.997	–1.05	–1.4	0.0089
5	И-20 (без добавки)	y = 0.0050x + 12.29	0.994	0	0	0.0089
6	Al/Т	y = 0.0050x + 11.86	0.999	–1.52	0.13	0.0087
7	Al/Т/Т/ГКЖ	y = 0.0049x + 12.49	0.993	–0.21	0.89	0.0085
8	Al/Т/Т/Т/ГКЖ	y = 0.0048x + 12.50	0.995	–0.20	0.88	0.0086
9	Al/Т/Т	y = 0.0051x + 11.59	0.994	–1.59	0.89	0.0086
10	Al/ГКЖ	y = 0.0048x + 13.22	0.994	2.32	3.8	0.0086
11	Al/А/Т	y = 0.0050x + 12.68	0.992	1.96	3.95	0.0085
12	Al (ПАП-2)	y = 0.0065x + 11.74	0.997	12.61	20	0.0101

Обнаруженное благоприятное воздействие Т — подслоя на антифрикционные характеристики трибосистем, связанное с небольшими размерами молекул триамона и стерической доступностью атома азота, способствует стабилизации структуры и свойств поверхностного слоя металла. Полученные результаты обосновывают дальнейший путь использования программ модифицирования с нанесением Т — подслоя, как связующего с внешними монослоями, для достижения необходимых свойств адсорбционно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе. В частности, введение Т — подслоя, как следует из данных табл., является весьма тонким инструментом регулирования отклонения от линейности уравнений, описывающих взаимосвязь $F_{тр}$ и нагрузки N, а также — величины свободного члена (В) в уравнениях. Последний может изменяться от 10.8 до 13.2 и в уравнении граничного трения вида y = Ax + B является слагаемым, ответственным за силы межмолекулярного притяжения в трибологической паре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быстров Д. С., Сырков А. Г., Пантюшин И. В., Вахренева Т. Г.* Антифрикционные свойства индустриального масла с при-

садками наноструктурированных металлов // Хим. физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 4. С. 462—466.

2. *Сырков А. Г.* Синергетическое усиление реакционной способности алюминия в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 8. С. 1392—1393.

3. *Сырков А. Г., Фадеев Д. В., Тарабан В. В., Силиванов М. О.* Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 215—219.

4. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНТИМОНИДА ИНДИЯ С ПАРАМИ ТЕЛЛУРА

© 2015 Ю. В. Сыров

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
e-mail: yvsyrov@yandex.ru, тел.+7 (499) 2460018

Теллур широко используется для легирования антимонида индия при выращивании последнего в виде слитков по методу Чохральского. В полупроводниковой технологии нередко применяется метод. Пары серы и селена химически взаимодействуют с антимонидом индия, разрушая его поверхность [1, 2], что делает невозможным легирование InSb этими элементами из газовой фазы. В настоящей работе мы исследовали взаимодействие антимонида индия с парами теллура, что может иметь значение для разработки технологии приборов на основе InSb.

Для исследований использовался выращенный по методу Чохральского в направлении <100> легированный теллуром антимонид индия n — типа проводимости с концентрацией носителей заряда $4.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Из слитка вырезали пластины толщиной 2 мм, а из последних вырезали образцы размером 5×8×2.5 мм^3. Данные образцы со всех сторон шлифовали на корундовом порошке, удаляя с каждой стороны слой ~ 100 мкм, а затем химически полировали в смеси HNO_3: HF: CH_3COOH = 5:3:3 (травитель СР-4). Далее образцы взвешивали с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ г, помещали в кварцевую ампулу с перетяжкой, на дне которой находились кусочки теллура, засыпанные сверху кварцевой крошкой. Ампулу с образцом откачивали до давления $3 \cdot 10^{-5}$ бар и отпаивали. Затем ампулу помещали в предварительно нагретую до необходимой температуры печь и выдерживали там заданное время, после чего извлекали из печи и закаливали погружением в воду. Затем ампулу вскрывали и извлекали образец. Температуру отжигов изменяли в пределах 350 ÷ 480 °C, а их продолжительность от 1 до 64 часов. В ходе отжигов на участке между образцом и источником теллура внутренняя поверхность ампул покрывалась темным налетом.

Поверхности отожженных образцов на вид оказывались неоднородными. Условно их можно разбить на три области, разделенные плавными границами, перпендикулярными к оси ампулы, в которой он находился. Исследование поверхности таких образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским люминесцентным микроанализом показало, что на поверхности образцов антимонида индия в результате отжига в парах теллура образуется слой сурьмы, внешняя поверхность которого содержит незначительные концентрации теллура и индия. Исследования сколов образцов показали, что толщина слоя сурьмы на поверхности образца непостоянна, а сам слой имеет губчатую структуру. Масса образцов в зависимости от продолжительности

отжигов изменялась неоднородно, но практически она всегда оказывалась меньше, чем у исходных образцов. При этом прослеживается тенденция увеличения по абсолютной величине изменения массы образцов с ростом температуры и продолжительности отжигов. С помощью рентгеновского фазового анализа установлено, что на поверхности образцов присутствуют фазы сурьмы и теллурида индия (InTe). На наш взгляд, различия в поведении антимонида индия при отжигах в парах теллура по сравнению с отжигами в парах серы и селена [1, 2] связаны с относительно низким давлением пара теллура и его меньшей химической активностью как неметалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сыров Ю. В.* Особенности взаимодействия антимонида индия с серой. Материалы Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010». Воронеж, Т. 1. С. 453—454.

2. *Сыров Ю. В.* О взаимодействии антимонидов индия и галлия с серой и селеном. Материалы Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2012». Воронеж, 2012. С. 251.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ RERAM СТРУКТУРЫ Pt/NiO/Pt

© 2015 И. В. Сысун, В. И. Сысун, П. П. Борисков

Петрозаводский государственный университет
e-mail: boriskov@psu.karelia.ru, тел.: 8 (8142) 719681, факс: 8 (8142)

Эффект резистивного переключения привлекает значительное внимание в связи с возможностью его применения в микросхемах электронной памяти ReRAM (Resistive Random Access Memory). Перспективными материалами для новой ReRAM являются бинарные оксиды переходных металлов (V, Ti, Nb, Ta, Ni, Zr и др.) [1—3] ввиду относительной простоты их синтеза, а также возможности переключения монополярными импульсами, что упрощает схемотехнику конечной микросхемы памяти.

Для реализации эффекта резистивного переключения в металл-оксид-металл структурах принципиально необходим процесс их электрической формовки (ЭФ), который представляет собой диэлектрический пробой, то есть резкое, скачкообразное изменение проводимости оксидного слоя при ограничении проходящего тока. ЭФ передает исходной структуре со свойствами полупроводника или изолятора (высокоомное состояние «OFF») свойства структуры с металлическим поведением проводимости (низкомное состояние «ON»), в котором в последующем должно наблюдаться переключение с памятью.

Процессу образования проводящего канала при ЭФ предшествует предпробойные эффекты [4]: электро- и термогенерации дефектов в кристалле, электронные переходы и ударная ионизация, которые ведут к созданию каналов электронного тока — стримеров со временем развития менее ~0.7 ns [5]. Далее идет термический этап ЭФ, то есть процесс расширение проводящего канала, определяемый плотностью энергии, рассеиваемой в результате пробоя, и отношением времени разрядки конденсаторной структуры ко времени рассеивания энергии проводящим каналом.

Нами произведено экспериментальная реализация и моделирование этих процессов на основе экспериментальной Pt/NiO/Pt структуры. Пленка NiO толщиной 50 nm, наносилась магнетронным распылением NiO в атмосфере Ar с добавлением кислорода. Платиновые электроды имели площадь 5×5 μm^2 и толщину 500 nm. Для ограничения тока пробоя последовательно структуре ста-

вилось сопротивление R_{ad} = 1 kΩ и принимались меры по уменьшению паразитной емкости подводов. Отметим, что характеристики переключения имели стабильный характер до 10^4 циклов с некоторым разбросом напряжения перехода «OFF-ON».

Расчет совместного нестационарного распределения температуры и плотности тока в процессе пробоя и расширения проводящего канала производился в цилиндрической геометрии с передачей тепла как в радиальном направлении, так и на электроды, с учетом зависимости параметров материала (теплоемкость, теплопроводность и электропроводность) от температуры и потерь тепла на плавление NiO. Заданными являются толщина пленки NiO, напряжение пробоя, значение ограничения тока I_o и емкости структуры C. Границей токового канала считается граница расплавления NiO.

Система уравнений теплопроводности и непрерывности тока в цилиндрической геометрии решалась методом конечных разностей на неравномерной сетке с использованием консервативного интегро-интерполяционного алгоритма [6]. В процессе счета при достижении в граничной с каналом ячейке температуры плавления NiO, температура в ячейке фиксировалось до накопления прихода в ячейку тепловой энергии, равной теплоте плавления. После этого эта ячейка переходила в канал разряда.

На основании проведенного расчета, которое дает хорошее согласие с нашим экспериментом и результатами работы [7], можно сделать следующие выводы:

Проводящий канал можно идентифицировать с областью проплавления NiO при пробое промежутка. Сечение проводящего канала, неоднородно по длине сужаясь к электродам, и определяется максимальным током при пробое, существенный вклад в который может вносить паразитная емкость. Существует минимальный радиус канала ($r_{\min}$ ~1.6 nm) и начальный ток (I_m~ 0.2 mA) определяемые развитием стримеров, при которых плавление структуры NiO не достигается и расширение канала отсутствует. В этом случае канал не стабилизирован и может иметь большой разброс параметров. Для оценки радиуса расширения канала, его сопротивления и температуры применимы приближенные аналитические аппроксимации:

$$I_m \approx \left(I_o^{3/2} + I_{mc}^{3/2}\right)^{2/3},$$
$$I_{mc} \approx 3.23 \cdot \left(U_{br} \cdot C\right)^{0.9},$$
$$R_k \approx 24 \cdot l \cdot \left(I_m\right)^{-0.85}, \qquad (1)$$

где I_m (mA) — общий эффективный ток в канале, I_o(mA) — ограничительный ток ЭФ, определяемый источником или добавочным сопротивлением, I_{mc} (mA) — емкостной ток, U_{br}(V) — напряжение пробоя, C (pF) — емкость структуры и подводов питания, R_k (Ω) и l (nm)– сопротивление и длина канала. Эти приближения могут быть использованы для оценки ЭФ структуры на основе NiO с устойчивыми параметрами переключения. Боле того, множители при степенных функциях в (1) фактически определяются только параметрами материала, то есть эти зависимости достаточно универсальны и могут быть сравнимы с ЭФ RERAM структур на основе других оксидов переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sawa A.* // Materials Today. 2008. V. 11. P. 28—36.

2. *Waser R.* // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 833—840.

3. *Wong H. — S. P., Lee H. Y., Yu S., Chen Y. S., Wu Y., Chen P. S., Lee B., Chen F. T., Tsai M. J.* // Proceedings of the IEEE. 2012. V. 100. No. 6. P. 1951—1970.

4. *Воробьев Г. А., Еханин С. Г., Несмелов Н. С.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 6. С. 1048—1052.

5. *Dearnaley G., Morgan D. V., Stomeham A. M.* // J. of Non-Crystal Solids. 1970. V. 4. P. 593.

6. *Беляев Н. М., Рядно А. А.* Методы теории теплопроводности. М.: 1982. Ч. I. 328 с., Ч. II. 304 с.

7. *Kinoshita K., Tsunoda K., Sato Y., Noshiro H., Yagaki S., Aoki M., Sugiyama Y.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 033506.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАХ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ NEXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

© 2015 А. В. Сюгаев, А. Н. Маратканова

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, Ижевск
e-mail: syual@mail.ru, тел.: 8 (3412) 216966, факс: 8 (3412) 722529

Механоактивация является одним из наиболее простых и распространенных методов синтеза высокодисперсных металлических материалов для различных приложений, в том числе для создания наполнителей для металл-полимерных композитов [1]. Использование различных органических сред позволяет управлять фазовым составом порошков, формой, размерами и химически модифицировать поверхность частиц. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) оказывают пластифицирующее действие и позволяют получать частицы пластинчатой формы [2]. Поскольку порошки характеризуются развитой поверхностью, их свойства существенным образом зависят от строения поверхностных слоев. В отличие от других способов модификации поверхности металлов органическими молекулами, при механохимической обработке постоянно формируется свежеобразованная поверхность, характеризующаяся высокой химической активностью. Взаимодействие органических молекул с такой поверхностью приводит к разнообразным процессам, в том числе к адсорбции, дегидрированию, разложению функциональных групп и т. п. [3]. При этом структура адсорбционного слоя ПАВ на механоактивированных порошках может существенно отличаться от структуры адсорбционных слоев, сформированных в более равновесных условиях, например, при осаждении из паровой фазы или раствора.

Одним из наиболее информативных методов для изучения пространственного расположения органических молекул в пленках и адсорбционных слоях на различных поверхностях является NEXAFS-спектроскопия (околопороговая тонкая структура спектров рентгеновского поглощения). Чувствительность NEXAFS-спектров к молекулярной ориентации обусловлена тем, что интенсивности резонансов в спектрах меняются в зависимости от направления вектора электрического поля рентгеновского излучения относительно осей молекулярной симметрии [4]. Однако, работы с использованием поляризационных зависимостей NEXAFS-спектров проводятся на качественно подготовленных субстратах (атомарно-гладких поверхностях, монокристаллах). Применимость этого подхода к порошковым материалам вызывает сомнения, поскольку порошковые образцы характеризуются высокой шероховатостью и вектор электрического поля рентгеновского пучка может быть поразному направлен относительно поверхностей различных частиц и, соответственно, относительно осей молекулярной симметрии адсорбированных молекул. Это может привести к отсутствию выраженной поляризационной зависимости NEXAFS даже в случае формирования высокоупорядоченных пленок на поверхности частиц.

В данной работе нами сделана попытка исследовать пространственное расположение молекул в пленках н-перфторнонановой и стеариновой кислот, формирующихся в условиях высокоэнергетического измельчения частиц железа в присутствии указанных веществ, методом NEXAFS-спектроскопии (синхротрон BESSY II, HZB). Благодаря действию ПАВ полученные частицы имели пластинчатую форму, при нанесении из суспензии они укладывались параллельно плоскости подложки. При проведении исследований меняли угол между рентгеновским пучком и подложкой, на которой были осаждены исследуемые частицы. Чтобы избежать ошибок, связанных с влиянием неоднородности частиц, исследования проводили в широком диапазоне углов с малым шагом. Только си-

стематические и последовательные изменения спектров могли свидетельствовать о наличии поляризационной зависимости, связанной с пространственным расположением молекул на поверхности частиц.

По изменению интенсивностей резонансов от σ* (C—C) связей и σ* (C-F) и σ* (C-H) связей в C K и F K спектрах показано, что молекулы ПАВ на поверхности механоактивированных частиц расположены преимущественно перпендикулярно поверхности частиц. Такое расположение является характерным для адсорбционных слоев длинноцепочечных кислот. Процессы частичного дефторирования или дегидрирования хвостов ПАВ, протекающих при их взаимодействии с железом, не приводят к существенному изменению пространственной ориентации молекул или значительному разупорядочению адсорбционного слоя. В случае н-перфторнононовой кислоты поляризационная зависимость для π* (C=O) резонанса свидетельствует о бидентатном связывании карбоксилатной группы с атомами железа на поверхности, причем плоскость карбоксилатной группы находится под небольшим углом к поверхности. Угловая зависимость C1s-спектров (РФЭС) показала повышенную концентрацию кислородсодержащих групп в более глубоком слое непосредственно на поверхности частиц, что хорошо согласуется с полученными NEXAFS-результатами.

Проведено сравнение пленок стеариновой кислоты на железе, полученных при механоактивации (на порошке) и осаждением из раствора (на пластинке). На порошке поляризационная зависимость NEXAFS спектров оказалась более выраженной, чем на пластинке. Этот результат свидетельствует о более интенсивной модификации поверхности частиц молекулами ПАВ и формировании более плотных слоев молекул в условиях высокоэнергетической активации металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-96096_р_урал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maratkanova A. N., Lomayeva S. F., Petrov D. A., Rozanov K. N., Chulkina A. A., Nemtsova O. M., Yelsukov E. P.* Structure, magnetic and microwave properties of granular $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ alloys obtained by mechanochemical synthesis // Solid State Phenomena. 2011. V. 168—169. P. 345—348.

2. *Nouri A., Wen C.* Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2014. V. 39. P. 81—108.

3. *Maratkanova A. N., Syugaev A. V., Shakov A. A., Vilkov O. Yu., Lomayeva S. F.* Thin organic layers grown on the surface of iron particles under high-energy ball milling in the presence of polystyrene and various surfactants: X-ray absorption and photoelectron spectroscopy studies // J. of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. P. 14005—14013.

4. *Stöhr J.* NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin, 1992.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА $YFeO_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2015 Е. В. Томина, Ю. Н. Гудкова, В. Д. Чуркин, Н. И. Бойков

Воронежский государственный университет
e-mail: churkin_valentin@rambler.ru

Особенности свойств ферритов, такие как сочетание малой электропроводности и высокой диэлектрической проницаемости, сделали их незаменимыми во многих областях техники СВЧ. Ферриты применяют в качестве поглотителей электромагнитных волн, запоминающих устройств, постоянных магнитов.

Микроволновый синтез является перспективным методом получения веществ, т. к. приводит к увеличению скорости реакции, существенно снижает энергозатраты. Для синтеза $YFeO_3$ в качестве прекурсоров применяли: нитрат иттрия $Y(NO_3)_3•6H_2O$ чда CAS13494—98, нитрат железа (III) $Fe(NO_3)_3•9H_2O$ ч ТУ 6-09-02-553-96, в качестве осадителей: гидроксид натрия $NaOH_{(20\,\%)}$ чда ГОСТ 432877, гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ хч ГОСТ 4201—79.

Для первого образца (рис. 1) рассчитанные количества $Y(NO_3)_3•6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3•9H_2O$ растворяли в 50 мл воды, затем добавили стехиометрическое количество 20 %-го р-ра NaOH. На раствор воздействовали микроволновым излучением мощностью W 800 Вт в течение 25 мин. Для второго образца (рис. 2) был произведен перерасчет количеств кристаллогидратов $Y(NO_3)_3•6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3•9H_2O$, а в качестве осадителя применялся $NaHCO_3$. Время микроволновой обработки реакционной смеси — 5 мин.

После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отделяли от раствора фильтрованием, сушили на воздухе и отжигали в муфельной печи при 800 °C первый образец — в течение 2 часов, второй — 1 час. Фазовый состав полученных наночастиц определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo ARL X'tra.

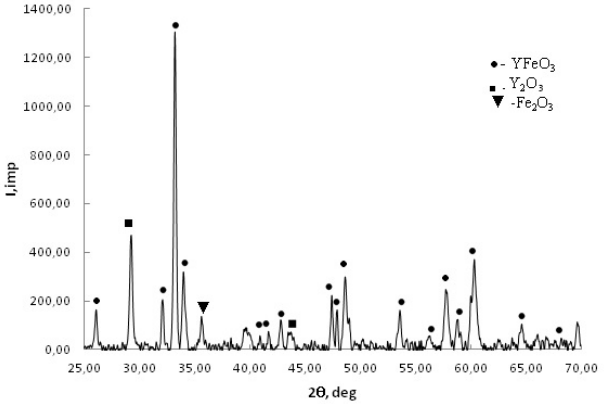


Рис. 1. Дифрактограмма $YFeO_3$ (осадитель NaOH микроволновый синтез 25 мин, отжиг при 800 °C 2 часа)

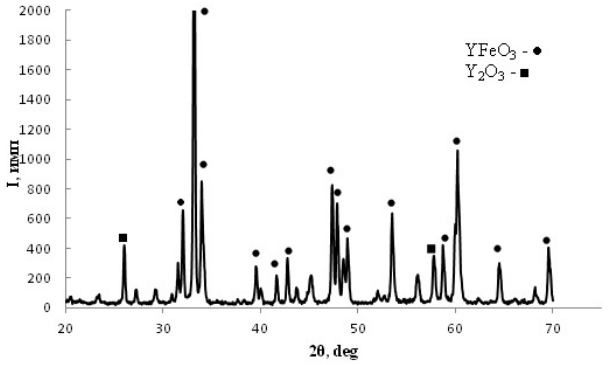


Рис. 2. Дифрактограмма $YFeO_3$ (осадитель $NaHCO_3$, время микроволнового синтеза 5 мин, отжиг при 800 °C 1 час.)

По данным РФА образец, при синтезе которого использовали NaOH (рис. 1), представляет собой $YFeO_3$, содержащий включения оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3.

Применение в качестве осадителя $NaHCO_3$ приводит к тому, что синтезированный порошок является практически чистым ферритом иттрия, в очень малом количестве содержащий Y_2O_3 (рис. 2). Пики, характерные для Fe_2O_3 на дифрактограмме отсутствуют.

Так как NaOH является сильной щёлочью (pH = 13), кристаллизация $YFeO_3$ в сильнощелочных условиях не происходит полностью, что может быть связано с большим размером частиц гидроксидов, образующихся в результате реакции прекурсоров и осадителя. Водный раствор гидрокарбоната натрия является слабоосновным (pH= 8,4), поэтому при добавлении $NaHCO_3$ в исходный раствор скорость гидратообразования медленнее, чем в случае добавления NaOH. Это приводит к образованию меньших частиц гидроксидов, вследствие чего после термообработки кристаллизация $YFeO_3$ завершается.

Таким образом, использование в качестве осадителя $NaHCO_3$ вместо NaOH позволяет синтезировать феррит иттрия с минимальным содержанием примеси при времени микроволнового воздействия всего 5 минут и временем отжига 1 час.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д.* Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. № 76(5). С. 435.

2. *Динь Ван Так*. Золь-гель синтез и свойства нанокристаллических ферритов на основе системы Y_2O_3 — Fe_2O_3. Дис. … канд. хим. наук. Воронеж, 2012. 166 с.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_xO_y/GaAs

© 2015 Н. Н. Третьяков, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопевцев, А. А. Самсонов, А. М. Багин, Е. С. Пронина

Воронежский государственный университет
e-mail: nikostretyakov@gmail.com, тел.: 8 (473) 2208356

Целью данной работы явилось установление зависимости морфологии поверхности, микроструктуры и фазового состава оксидных пленок, сформированных на поверхности GaAs методом магнетронного распыления, от режима термооксидирования.

Слои V_xO_y наносили на пластины GaAs (АГЧЦ-1, <100>, легирован цинком) магнетронным распылением из ванадиевой мишени чистотой 99,20 % (Covap II, атмосфера аргон + кислород). Толщину напыленных слоев (она составляла 32 ± 1 нм) и пленок, выращенных термооксидированием этих гетероструктур, контролировали на спектральном эллипсометре (СЭ) «Эллипс-1891». Оксидирование образцов, сформированных методом магнетронного распыления, проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ± 1 °C (ОВЕН ТРМ-10) при 500, 530 и 550 °C в течение 60 минут. Полученный слой на поверхности GaAs состоит из V_2O_5 и V_2O_3 (РФА) Наличие оксида ванадия (III) объясняется тем, что процесс напыления происходил в атмосфере смеси газов в соотношении 3:1 (Ar+O_2, недостаточное количество кислорода), поэтому образовался слой, состоящий из смеси оксидов. В связи с этим в работе использовали обозначение сформированных гетероструктур как V_xO_y/GaAs.

Морфологию поверхности гетероструктур V_xO_y/GaAs как до, так и в процессе оксидирования, исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro

корпорации NT-MDT в полуконтактном режиме в различных точках поверхности.

Для гетероструктур V_xO_y/GaAs, сформированных магнетронным напылением, до термооксидирования (рис. 1.) характерна гладкая поверхность слоя хемостимулятора, высота перепадов рельефа составляет ~ 10 нм (АСМ).

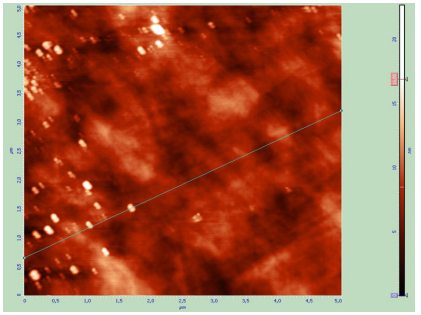


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности GaAs с магнетронно нанесённым V_xO_y, область сканирования 5×5 мкм

В процессе оксидирования максимальная неоднородность пленок имеет место при температуре 500 °C после 30 минут, высота перепадов рельефа составляет ~110 нм. Средний размер кристаллитов — 140×100 нм. При последующем оксидировании рельеф поверхности постепенно выравнивается к 45 минутам (высота перепадов рельефа составляет ~80 нм) с дальнейшим выравниванием к 60 минутам (высота перепадов рельефа составляет ~55 нм), средний размер зерен — 130×80 нм (АСМ) (рис. 2).

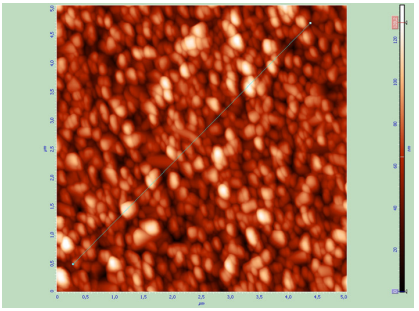


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности GaAs с магнетронно нанесённым V_xO_y после термооксидирования при температуре 500 °C в течение 60 мин. Размер области сканирования 5×5 мкм

Динамика изменения морфологии поверхности GaAs с магнетронно нанесенным V_xO_y после термооксидирования при температурах 530 °C и 550 °C в течение 60 минут представляет собой картину, аналогичную таковой для 500 °C после 30 минут. После 60 минут оксидирования при 530 °C формируется зернистая пленка, со средним размером кристаллитов ~140×90 нм, зерна ориентированы в одном направлении. Высота перепадов рельефа ~ 60 нм. Таким образом, можно утверждать, что получены наноструктурированные пленки (АСМ).

Результаты исследования образцов методом РФА на рентгеновском дифрактометре Termo-scientific ARL X'tra показали, что состав пленок, сформи-рованных термооксидированием гетероструктур V_xO_y/GaAs при 500, 530 и 550 °C в течение 60 минут, практически идентичен и включает Ga_2O_3, As_2O_5, V_2O_5 и V_2O_3 (табл. 1).

Таблица 1. Идентифицированные фазы для гетероструктур V_xO_y/GaAs после термооксидирования при температурах 500, 530, 550 °C в течение 60 минут

Образец (температура термооксидирования)	Межплоскостное расстояние d_{hkl}	Определяемая фаза
1	2	3
V_xO_y/GaAs (500 °C)	4,2423	As_2O_5
	4,3871; 3,4155	V_2O_5
	2,8265	GaAs
	2,4732; 2,2462	V_2O_3
	2,6515	Ga_2O_3
	2,0133	VO_2

Окончание табл. 1

1	2	3
V_xO_y/GaAs (530 °C)	4,2448	As_2O_5
	4,3871; 3,4166	V_2O_5
	2,8255	GaAs
	2,4732; 2,2445	V_2O_3
	2,6522	Ga_2O_3
	2,0144	VO_2
V_xO_y/GaAs (550 °C)	4,2448	As_2O_5
	4,3871; 3,4177	V_2O_5
	2,8259	GaAs
	2,4736; 2,2447	V_2O_3
	2,6525	Ga_2O_3
	2,0141	VO_2

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2015 Е. А. Тутов[1], Д. Л. Голощапов[1], А. Е. Тутов[2], О. В. Артамонова[1]

[1]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
[2]СКТБ ЭС, Воронеж
e-mail: tutov_ea@mail.ru

Цементный бетон — это искусственный строительный материал, полученный в результате затвердевания растворной смеси, состоящей из вяжущего вещества (цемента), воды и заполнителя. В процессе твердения и формировании структуры цементного камня происходит химическое взаимодействие свободной воды с цементом, а также испарение влаги. Определение характеристик строительных материалов, влагосодержание которых может претерпевать значительные изменения, требует проведения исследований влияния влажности на их параметры [1]. Важное место в ряду экспериментальных методов изучения взаимодействия воды с дисперсной матрицей занимают электрофизические методы, в том числе различные варианты диэлектрической спектроскопии [2—5].

Применение органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) является эффективным способом модифицирования цементных смесей, влияющим на гидрофильно-гидрофобные характеристики компонентов и межфазные взаимодействия. Несмотря на значительное количество исследований роли ПАВ в формировании структуры и свойств цементных систем твердения, задача поиска эффективных, технологичных, экономичных и экологически безопасных пластификаторов является актуальной. Одним из перспективных путей решения этой фундаментальной задачи представляется использование обработки сухих цементных смесей в парах ограниченно-летучих четвертичных соединений аммония (алкамона, триамона), эффективность которых в управлении поверхностными свойствами нано-

порошков металлов не только теоретически обоснована, но и проверена на практике [6]. Четвертичные соли аммониевых оснований, являющиеся поверхностно-активными веществами катионного типа, достаточно широко используются в качестве смягчителя и антистатика в текстильном, трикотажном и деревообрабатывающем производстве. Применение триамона (химический состав выражается формулой $[(HOC_2H_4)_3N^+CH_3][CH_3SO_3^-]$) для управления поверхностными свойствами цементных систем является новым.

В качестве объекта исследования был выбран портландцемент без добавок марки М500 D0 (ГОСТ 31108—2003). Из цементного порошка при давлении 300 bar. прессовалась таблетка диаметром 10 mm и толщиной 1 mm с оловянной фольгой в качестве верхнего и нижнего электродов. Электрофизические характеристики сформированных конденсаторных структур (емкость, сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь) измеряли в частотном диапазоне 12 Hz — 100 kHz с помощью *LCR*-метра (Goodwill-819), с усреднением по десяти измерениям.

Как было показано ранее для широкой группы материалов [7,8], зависимость электрической емкости конденсаторных структур с гидрофильными диэлектриками от относительной влажности окружающего воздуха определяется количеством сорбированной воды и характером ее распределения в диэлектрике, поэтому зависимость емкости от относительной влажности в этом случае имеет качественный вид изотермы адсорбции паров воды данным диэлектриком.

На низких частотах измерительного сигнала значительный вклад в величину электрической емкости дает перезарядка межфазных границ (эффект Максвелла—Вагнера), поэтому оценка значения эффективной диэлектрической проницаемости оказывается завышенной по сравнению с измерениями на высоких частотах.

На высокой частоте емкость определяется, в основном, количеством свободной воды в диэлектрике. Цемент незначительно сорбирует пары воды при относительной влажности до 75 % (моно- и полимолекулярная адсорбция), после чего на кривой $C(p/p_s)$ наблюдается существенный рост с выходом на насыщение при $p/p_s \geq 85$ %. Это может свидетельствовать о капиллярном механизме конденсации водяного пара в порах с характерным диаметром ~ 10 nm. Обработка цемента в парах триамона приводит к существенному повышению его гидрофобности. Электрическая емкость незначительно повышается до $p/p_s = 85$ %, оставаясь при стопроцентной влажности на порядок меньше ее величины для необработанного цемента. Обнаруженный эффект может быть использован при промышленном изготовлении сухих строительных смесей.

Таким образом, измерение электрической емкости конденсаторных структур с диэлектриком на основе цемента в условиях контролируемой влажности может быть полезно для предварительного анализа эффективности модификаторов строительных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu M., Johannesson B., Geiker M.* Application of water vapor sorption measurements for porosity characterization of hardened cement pastes // Construction and Building Materials. 2014. V. 66. P. 621—633.

2. *Cabeza M., Merino P., Miranda A., et al.* Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste // Cement and Concrete Research. 2002. V. 32. P. 81—891.

3. *Cruz J. M., Fita I. C., Soriano L., et al.* The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of Portland cement mortars with high percentage of pozzolans // Cement and Concrete Research. 2013. V. 50. P. 51—61.

4. *Sánchez-Fajardo V. M., Torres M. E., Moreno A. J.* Study of the pore structure of the lightweight concrete block with lapilli as an aggregate to predict the liquid permeability by dielectric spectroscopy // Construction and Building Materials. 2014. V. 53. P. 225—234.

5. *Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Tutov E. A., et al.* Sorption properties of composite materials based on calcium hydroxyapatite // Smart Nanocomposites. 2013. V. 4. P. 101—104.

6. *Syrkov A. G.* Surface-nanostructured metals and their tribochemical properties // Smart Nanocomposites. 2012. V. 3. P. 59—66.

7. *Тутов Е. А., Андрюков А. Ю., Кашкаров В. М.* Определение структурно-фазовых параметров пористого кремния из измерений емкости // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 7. С. 1071—1074.

8. *Тутов Е. А.* Твердотельные структуры с пленками биоорганических материалов на кремнии // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 6. С. 30—34.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКА В ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 **А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков, А. П. Тронов**

Челябинский государственный университет
e-mail: tag@csu.ru, тел.: +7 (351) 7997069

В работе построена диаграмма электрохимического равновесия Zn — SO_4^{2-} — H_2O, представленная на рис. 1.

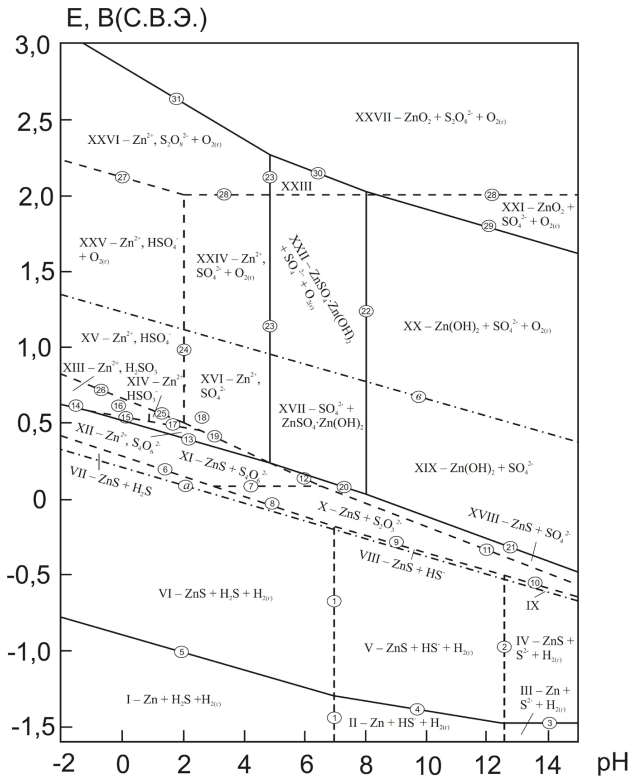


Рис. 1. Диаграмма E — pH системы Zn — SO_4^{2-} — H_2O при 25 °C, 1 бар (воздух) и $a_{SO_4^{2-}}$ = 1 моль/л

На рис. 1 можно выделить 27 областей преобладания: I — Zn + H_2S +$H_{2(г)}$; II — Zn + HS^- + $H_{2(г)}$; III — Zn + S^{2-} + $H_{2(г)}$; IV — ZnS + S^{2-} + $H_{2(г)}$; V — ZnS + HS^- + $H_{2(г)}$; VI — ZnS + H_2S + $H_{2(г)}$; VII — ZnS + H_2S; VIII — ZnS + HS^-; IX — ZnS + S^{2-} + $H_{2(г)}$; X — ZnS + $S_2O_3^{2-}$; XI — ZnS + $S_4O_6^{2-}$; XII — Zn^{2+}, $S_4O_6^{2-}$; XIII — Zn^{2+}, H_2SO_3; XIV — Zn^{2+}, HSO_3^-; XV — Zn^{2+}, HSO_4^-; XVI — Zn^{2+}, SO_4^{2-}; XVII — SO_4^{2-} + $ZnSO_4{\cdot}Zn(OH)_2$; XVIII — ZnS + SO_4^{2-}; XIX — $Zn(OH)_2$ + SO_4^{2-}; XX — $Zn(OH)_2$ + SO_4^{2-} + $O_{2(г)}$; XXI — ZnO_2 + SO_4^{2-} + $O_{2(г)}$; XXII — $ZnSO_4{\cdot}Zn(OH)_2$ + SO_4^{2-} + $O_{2(г)}$; XXIII —; XXIV — Zn^{2+}, SO_4^{2-} + $O_{2(г)}$; XXV — Zn^{2+}, HSO_4^- + $O_{2(г)}$; XXVI — Zn^{2+}, $S_2O_8^{2-}$ + $O_{2(г)}$; XXVII — ZnO_2 + $S_2O_8^{2-}$ + $O_{2(г)}$.

Здесь: I—III — область иммунности (термодинамической устойчивости) цинка, IV—XI, XVIII — область сульфидной пассивности. Вне зависимости от потенциала в области сульфидной пассивности состав пленки остается одинаковым и состоит из сульфида цинка ZnS. Области XII—XVI и XXIV—XXVI — это области, которые отвечают за активное растворение цинка в кислых растворах, XVII и XXII — области пассивности, при которой на поверхности образуется пленка $ZnSO_4{\cdot}Zn(OH)_2$.

Также построены поляризационные кривые в интервале потенциалов, соответствующему диаграмме *E* — pH. Снятие кривых осуществлялось в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Испытания проводились без предварительной поляризации или выдержки образцов в рабочем растворе при температуре 25 °C в 1М сульфат-содержащих растворах с подкислением серной кислотой до определенного значения pH. Полученные поляризационные кривые представлены на рис. 2.

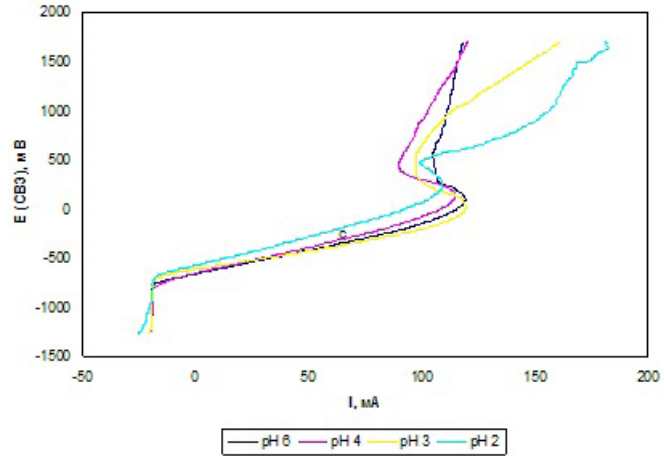


Рис. 2. Поляризационные кривые цинка в сульфат-содержащих растворах

Наблюдается, что при потенциале около 0 В происходит уменьшение тока. После образующегося перегиба ток характерно увеличивается в более кислой среде (pH 2) и принимает некоторое предельное значение при pH 6, то есть в нейтральной среде. Значение этого тока достаточно большое в силу, во-первых, достаточно высокой активности цинка, а также из-за сильно положительного потенциала. По-видимому, при потенциале положительнее 0 В происходит резкое изменение механизма растворения цинка в нейтральных 1М сульфатных растворах. Очевидно, это следствие образования новых соединений предположительно гидроксисульфата цинка (рис. 1) термодинамически стабильного в этих условиях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ «ДЕФЕКТОВ», ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА СТРУКТУРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА, НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО КАЛОРИМЕТРИИ И РЕЛАКСАЦИИ МОДУЛЯ СДВИГА

© 2015 А. Н. Цыплаков, Ю. П. Митрофанов, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, В. А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет
e-mail: tsyplakovaleksandrn@gmail.com, тел.: 8 (908) 1401261

Природа атомного микромеханизма структурной релаксации металлических стекол до сих пор остается неизвестной. Мы полагаем, что перспективным подходом для понимания природы этого явления является межузельная теория (МТ) [1]. В рамках МТ плавление кристаллов происходит за счет быстрого роста числа равновесных дефектов — межузельных гантелей. Экспоненциальный рост концентрации дефектов вызывает потерю механической стабильности решетки, сопровождаемой стремительным снижением модуля сдвига. Это приводит конденсированную фазу в новое состояние, характеризуемое очень низким, но не нулевым, модулем сдвига — состояние равновесной жидкости, в котором «дефекты» сохраняют свою индивидуальность. После быстрой закалки расплава «дефекты» частично замораживаются, поэтому структурную релаксацию металлического стекла можно рассматривать как изменение концентрации замороженных «дефектов». В жидком и стеклообразном состояниях такие структурные конфигурации («дефекты») являются скорее неотъемлемыми элементами структуры. Их не следует рассматривать как дефекты в общем понимании этого термина.

В данной работе МТ используется для получения спектра энергий активации (СЭА) n_0, т. е. распределения числа «дефектов» в зависимости от энергии активации E_0. С одной стороны, n_0 может быть вычислен с использованием экспериментальных данных по релаксации модуля сдвига [2]:

$$n_0\left(E_0\right) = \beta^{-1}\frac{d}{dE_0}\frac{\Delta G\left(E_0\right)}{G_{rt}},$$

где $\Delta G = G - G_{rel}$ — изменение модуля сдвига в результате структурной релаксации, G — модуль сдвига в исходном состоянии, G_{rel} — модуль сдвига в релаксированном состоянии, G_{rt} — модуль сдвига стекла при комнатной температуре и β — сдвиговая восприимчивость. С другой стороны, тот же самый спектр может быть вычислен из калориметрических данных, т. е. из теплового потока как функции температуры:

$$n_0\left(E_0\right) = \rho\frac{\Delta W\left(E_0\right)}{\dot{T}AG_{rt}},$$

где $\Delta W = W_{rel} - W$, W — тепловой поток в исходном состоянии, W_{rel} — тепловой поток в релаксированном состоянии, ρ — плотность стекла, $\dot{T}$ — скорость нагрева, A — параметр зависящий от скорости нагрева.

Из рис. 1 видно, что спектры, построенные из независимых данных калориметрии и модуля сдвига, близки друг к другу. Существует очень хорошее согласие между этими спектрами в диапазоне энергий активации $1.15 \le E_0 \le 1.65$ эВ. Для энергии $E_0 > 1.65$ эВ величина n_0, вычисленная из данных для модуля сдвига, показывает относительно бóльший разброс. Причина этого обусловлена ростом затухания вблизи температуры стеклования и соответствующим снижением точности определения модуля сдвига. Тем не менее, соответствие между спектрами, рассчитанными из данных ДСК и модуля сдвига является удовлетворительными даже при значениях $E_0 \ge 1.65$ эВ.

Интегрирование СЭА позволяет определить абсолютную концентрацию Δc дефектов, отожжённых во время структурной релаксации. Это можно сделать двумя разными способами:

$$\Delta c_w = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_w\left(E_0\right)dE_0 \text{ и } \Delta c_g = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_g\left(E_0\right)dE_0,$$

где Δc_w определяется из спектра $n_w\left(E_0\right)$ полученного из данных ДСК, а Δc_g из спектра $n_g\left(E_0\right)$, полученного из данных по релаксации модуля сдвига. Пределы интегрирования E_0^i и E_0^f соответствуют энергии активации для которой наблюдается нулевая n_0, т. е. для стекла $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$ это условие соответствует $E_0^i = 1{,}16$ эВ и $E_0^f = 1{,}77$ эВ для n_w, $E_0^f = 1{,}76$ эВ для n_g. Оба метода дают почти одинаковое значение концентрации дефектов, отожжённых при структурной релаксации: $\Delta c_w = 0{,}00165$ и $\Delta c_g = 0{,}00161$.

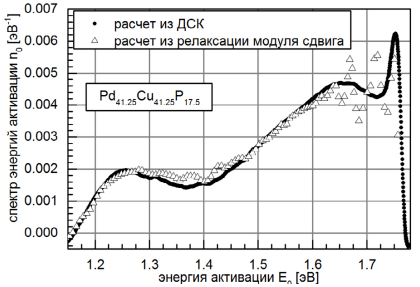


Рис. 1. Спектр энергий активации структурной релаксации стекла $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$, вычисленный из данных ДСК и данных по релаксации модуля сдвига

Таким образом, в настоящей работе в рамках МТ использованы два метода для определения спектра энергий активации — из калориметрических данных и данных по релаксации модуля сдвига. Показано, что спектры, восстановленные из независимых (!) данных хорошо соответствуют друг другу. С результатами, кратко представленными в данном докладе, можно подробнее ознакомиться в работе [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granato A. V.* Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. No. 7. P. 974—977.

2. *Khonik S. V., Granato A. V., Joncich D. M., Pompe A., and Khonik V. A.* Evidence of Distributed Interstitialcy-Like Relaxation of the Shear Modulus due to Structural Relaxation of Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 065501.

3. *Tsyplakov A. N., Mitrofanov Yu. P., Makarov A. S., Afonin G. V., Khonik V. A.* Determination of the activation energy spectrum of structural relaxation in metallicglasses using calorimetric and shear modulus relaxation data // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 123507.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПЛЕНОК $Pb_{1-z}Ga_zTe$ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

© 2015 И. А. Часновская[1], Л. Д. Гваришвили[1], С. В. Беленко[1], А. М. Самойлов[1], Ю. В. Сыноров[2]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: samoylov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208356, факс: 8 (473) 2208445
[2]Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: synor@mail.ru

При создании ИК-оптоэлектронных приборов легированные галлием монокристаллы и тонкие пленки теллурида свинца обладают рядом серьезных преимуществ по сравнению с основными конкурентами — твердыми растворами $Cd_{1-x}Hg_xTe$ или InSb [1—3]. Недавно для PbTe, легированного примесными атомами металлов с перемен-

ной степенью окисления, было установлено явление фотопроводимости в терагерцовой области спектра, что повышает конкурентноспособность этого материала при создании оптоэлектронных приборов [4]. Как известно, функциональные свойства легированного галлием PbTe зависят не только от концентрации примесных атомов, но и способа легирования [5]. Поэтому актуальной задачей является создание метода выращивания пленок PbTe, легированных Ga непосредственно в процессе синтеза, с наперед заданным содержанием примесных атомов.

Целью настоящей работы является моделирование оптимальных экспериментальных режимов модифицированного метода «горячей стенки» (соотношение значений парциальных давлений металлических компонентов, температура подложки и др.) для синтеза тройных пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$/Si с контролируемым содержанием примесных атомов галлия.

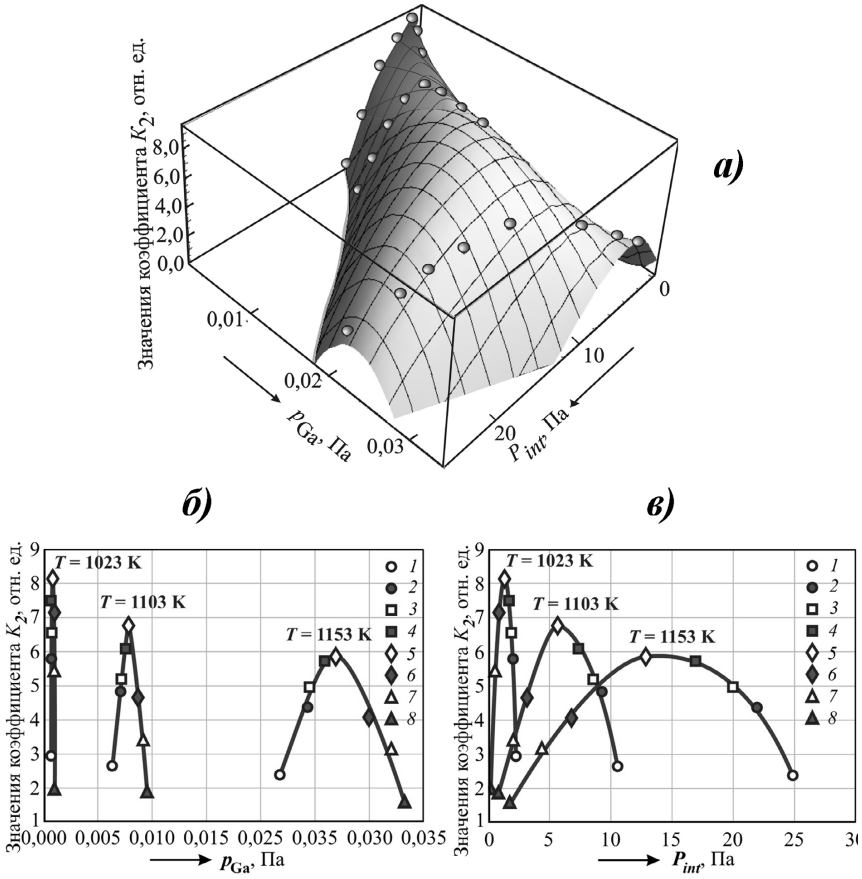


Рис. 1. Зависимость значений коэффициента K_2 для пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe$ от величин парциального давления галлия p_{Ga} и интегрального давления P_{int} над исходными расплавами Ga_xPb_{1-x} (*а*); (*б*) $K_2 - p_{Ga}$ — проекция; (*в*) $K_2 - P_{int}$ — проекция; *1* — $Ga_{0,15}Pb_{0,85}$; *2* — $Ga_{0,25}Pb_{0,75}$; *3* — $Ga_{0,35}Pb_{0,65}$; *4* — $Ga_{0,50}Pb_{0,50}$; *5* — $Ga_{0,70}Pb_{0,30}$; *6* — $Ga_{0,85}Pb_{0,15}$; *7* — $Ga_{0,90}Pb_{0,10}$; *8* — $Ga_{0,95}Pb_{0,05}$ (температура подложки T_{sub} = 623 K)

Для достижения поставленной цели были обобщены экспериментальные данные, полученные ранее при изучении процессов сублимации и испарения расплавов системы Ga — Pb [6], а также результаты моделирования процесса направленного синтеза пленок Ga_yPb_{1-y} [7]. Было показано [7], что концентрация галлия y_{Ga} в пленках Ga_yPb_{1-y} существенно превышает содержание этого компонента в равновесном насыщенном паре над исходными расплавами Ga_xPb_{1-x}, используемых при синтезе. Степень отклонения от равновесных условий при синтезе пленок Ga_yPb_{1-y} оценивали по величине коэффициента K_1:

$$K_1 = \frac{y_{Ga}}{x^V_{Ga}}, \qquad (1)$$

где x^V_{Ga} — содержание галлия в насыщенном паре над расплавами Ga_xPb_{1-x} в равновесных условиях; y_{Ga} — концентрация галлия в пленках Ga_yPb_{1-y}. В результате детального анализа количественного состава слоев $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$, синтезированных с учетом результатов предыдущих исследований, было установлено, что присутствие паров теллура в реакционной камере увеличивает степень отклонения от равновесных условий. Максимальные значения коэффициента K_2:

$$K_2 = \frac{z_{Ga}}{x^V_{Ga}} \qquad (2)$$

где z_{Ga} — концентрация галлия в синтезированных пленках $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$, наблюдались для образцов $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$, выращенных при минимальных значениях величин парциальных давлений компонентов, а также для исходного расплава $Ga_{0,70}Pb_{0,30}$ (рис. 1).

Математическая статистическая обработка данных позволила определить аналитический вид зависимостей содержания Ga в пленках $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$ от величин парциального давления галлия p_{Ga} и интегрального давления P_{int} в системе:

$$z_{Ga}(p_{Ga}) = A_1 + B_1 \times p_{Ga} + C_1 \times p^2_{Ga} \qquad (3)$$

$$z_{Ga}(P_{int}) = A_2 + B_2 \times P_{int} + C_2 \times P^2_{int} \qquad (4)$$

При совместном решении уравнений (3) и (4) были установлены экспериментальные режимы синтеза пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных о составе синтезированных пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm d}$ показало, что реальный состав образцов, синтезированных при помощи оптимизированного одностадийного метода, характеризуется практически полным совпадением с ожидаемыми результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zogg H.*, *Arnold M.* Narrow Spectral Band Monolithic lead-chalcogenide-on-Si mid-IR photodetectors // Opto-Electron. Rev. 2006. V. 14. No. 1. P. 33—36.

2. *Samoylov A. M.*, *Belenko S. V.*, *Sharov M. K.*, *et al.* The deviation from a stoichiometry and the amphoteric behaviour of Ga in PbTe/Si films // J. Cryst. Growth. 2012. V. 351. P. 149—154.

3. *Zogg H.*, *et al*. Epitaxial Lead Chalcogenides on Si for Mid-IR Detectors and Emitters Including Cavities // J. of Electronic Materials. 2008. V. 37. No. 9. P. 1497—1503.

4. *Рябова Л. И. Хохлов Д. Р.* Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // Успехи физических наук. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033—1044.

5. Lead Chalcogenides: Physics and Applications / *Ed. D. Khohlov*. New York: Gordon & Breach, 2002. 687 p.

6. *Самойлов А. М.*, *Наумов А. В.*, *Лопатин С. И. и др*. Парообразование и термодинамические свойства расплавов системы галлий-свинец // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 29—34.

7. *Naumov A. V.*, *Samoilov A. M.*, *Lopatin S. I.* Thermodynamic Functions of Mixing the Melts in the Ga–Pb System // Russ. Journ. of General Chemistry. 2013. V. 83. No. 1. P. 26—31.

XPS И XANES ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO_2, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ С АЗОТОМ

© 2015 О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, Ю. А. Юраков, С. Ю. Турищев

Воронежский государственный университет
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208363, факс: 8 (473) 208363

Нитевидные кристаллы SnO_2 с высоким соотношением поверхности к объему привлекательны для применения в быстродействующих устройствах микро- и наноэлектроники, различных оптоэлектронных и сенсорных устройствах. Кроме того, модификация SnO_2, например, легированием азотом [1], может приводить к смене типа проводимости. Свойства материала отражаются на атомном и электронном строении, которые исследуются в настоящей работе неразрушающими методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения.

Нитевидные кристаллы SnO_2 были получены методом газотранспортного синтеза в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Металлическое олово чистоты 99,999 % испарялось при температуре 1200 °C в реакционной среде молекулярного азота N_2 насыщенного парами воды. Для получения однофазных образцов часть полученных кристаллов отжигалась на воздухе при температуре 750 °C, а другая часть образцов обрабатывалась слабым водным раствором азотной кислоты HNO_3 в соотношении 1:20, а затем промывалась в дистиллированной воде и сушилась естественным образом на воздухе. XPS и XANES исследования были выполнены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия).

Результаты исследования показали, что с поверхности ~ 1.5 нм нитевидные кристаллы SnO_2, полученные в среде с азотом, содержит 3*d* и 4*d* — состояния олова с энергиями связи, которые по своим значениям почти на 2 эВ превышают все ранее известные значения. В более глубоких слоях ~ 10 нм исходных нитевидных кристаллов наблюдается значительное количество дефектов по кислороду, которые залечиваются при отжиге на воздухе при 750 °C, и образцы становятся однофазными кристаллами диоксида олова. Обработка нитевидных кристаллов в разбавленной азотной кислоте значительно увеличивает содержание 3*d* и 4*d* — состояний олова с высокими энергиями связи и приводит к нарушению стехиометрии фазы диоксида олова. Таким образом, использование азота в качестве газа-носителя, как и обработка образцов в азотной кислоте, оказывают влияние, прежде всего, на поверхностные состояния нитевидных кристаллов, которые наилучшим образом проявляются в XPS спектрах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757. Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pan S. S., Li G. H., Wang L. B., Shen Y. D., Wang Y., Mei T., Hu X.* Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO_2 // Applied physics letters. 2009. V. 95. P. 222112.

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОЛОВО—ИНДИЙ

© 2015 О. А. Чувенкова, А. В. Лебедев, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, С. Ю. Турищев

Воронежский государственный университет
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208363, факс: 8 (473) 208363

Нитевидные кристаллы на основе олово-индий представляют интерес ввиду их чрезвычайно развитой поверхности для применения их в газовых сенсорах с повышенной чувствительностью, надежностью, энергопотреблением и временем отклика. В связи с этим, анализ поверхностных слоев нитевидных кристаллов, непосредственно участвующих в детектировании различных газовых сред неразрушающими методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в мягкой XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) и жесткой HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) области спектра синхротронного излучения, а также спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge structure) является ключевым для определения особенностей электронного строения и фазового состава на различных глубинах.

Нитевидные кристаллы олово-индий были получены методом газотранспортного синтеза в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Металлическое олово и металлический индий в соотношении 1:1 испарялись при температуре 1000 в течение 120 минут и 1100 °C в течение 30 минут в реакционной среде аргона насыщенного парами воды. В результате синтеза были получены нитевидные кристаллы со средним диаметром: от ~ 200 до 20 нм (образец N1) и ~ 1000 до 200 нм (образец N3, рис. 1), согласно данным метода растровой электронной микроскопии. XPS и XANES исследования были выполнены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). HAXPES исследования были выполнены на канале BL46XU синхротрона SPring-8 института JASRI (Япония).

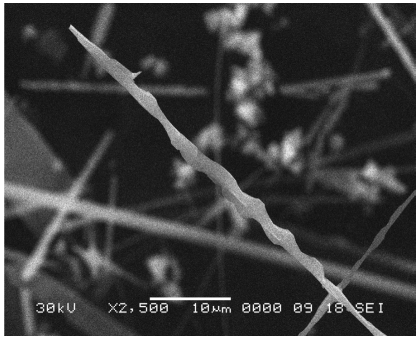


Рис. 1. Растровое изображение нитевидных кристаллов N3

Результаты исследования методами XPS и HAXPES показали, что нитевидные кристаллы N1 неоднородны по своему составу и с поверхности ~ 1.5 нм представляют собой естественный оксид олова, в более глубоких от поверхности слоях ~ 8 нм кристаллы представляют собой монооксид олова SnO. Во всех исследуемых слоях детектируются соединения индия с водородом и кислородом (InOOH или $In(OH)_3$). Нитевидные кристаллы N3 с поверхности ~ 1.5 нм представляют собой диоксид олова SnO_2, в более глубоких от поверхности слоях ~ 8 нм обнаруживается также и монооксид олова. Индий же при этом во всех исследуемых слоях представлен двумя фазами, диоксидом индия In_2O_3 и гидроксидом индия. В спектрах XANES поглощения олова обоих исследуемых образцов N1 и N3 наблюдался аномальный переворот интенсивности спектра (рис. 2) — эффект «обращенной интенсивности». Кроме того, не обнаруживалась вакансионная полоса при энергии ~ 487 эВ, характерная для эталонов и нитевидных кристаллов в отсутствии индия.

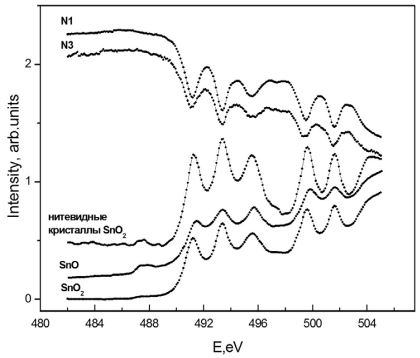


Рис. 2. XANES $M_{4,5}$ спектры поглощения олова нитевидных кристаллов N1 и N3, эталонных образцов SnO, SnO_2 и нитевидных кристаллов SnO_2

Таким образом, фазовый состав поверхностных слоев нитевидных кристаллов зависит от времени и температуры синтеза, соответственно от сечения формируемых нитевидных кристаллов. В образцах большего сечения N3 не обнаруживается фаза субоксида олова. Аномальное обращение XANES $M_{4,5}$ спектров олова исследуемых кристаллов не зависит от их сечения и может определяться наличием индия при синтезе нитевидных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757.

СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА

© 2015 **А. В. Шапошник, А. А. Звягин, Е. А. Сизаск, С. В. Рябцев**

Воронежский государственный аграрный университет
e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com, тел.: 8 (473) 2537678, факс: 8 (473) 2538651

Одни из самых распространенных типов химических сенсоров — полупроводниковые металлоксидные сенсоры. Их достоинствами являются высокая чувствительность, малые размеры, экспрессность анализа. Недостаток полупроводниковых сенсоров — низкая селективность. Вследствие этого применение подобных устройств ранее ограничивалось количественным анализом однокомпонентных систем или систем, которые можно было бы условно считать однокомпонентными (например, угарный газ в воздухе). Однако в настоящее время перед сенсорикой ставятся новые задачи — сочетание качественного и количественного анализа газов или паров, а также определение запахов. Это связано с практическими проблемами медицины, в частности, диагностики различных форм диабета, других нарушений обмена веществ, легочных заболеваний. Селективное детектирование газов способно решить практические проблемы криминалистики, связанные с обнаружением взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ. Высокая избирательность полупроводниковых сенсоров требуется при их использовании в «электронных носах», которые уже применяются для нужд пищевой промышленности и систем сертификации товаров.

Газочувствительные элементы сенсоров в большинстве случаев изготовлены из высокодисперсных оксидов металлов, представляющих собой полупроводники n-типа. При определении всех аналитов, обладающих восстановительной активностью, электрическая проводимость таких материалов увеличивается, потому что аналиты выступают в качестве доноров электронов. Таким образом, возникает задача качественного определения газов-восстановителей.

Одной из важнейших задач аналитической химии является определение низких концентраций аммиака в воздухе. В данной работе были синтезированы газочувствительные материалы, предназначенные для селективного определения аммиака в воздухе.

Золь α-оловянной кислоты образовывался при добавлении концентрированного раствора аммиака к раствору ацетата олова (+4) в ледяной уксусной кислоте:

$$Sn(CH_3COO)_4 + 4NH_3 + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2SnO_3 \downarrow + 4CH_3COONH_4. \quad (1)$$

Коллоидные частицы оловянной кислоты были выделены центрифугированием. Порошок диоксида олова с размером частиц 4—6 нм образовывался в результате прокаливания оловянной кислоты:

$$H_2SnO_3 \rightarrow SnO_2 + H_2O. \quad (2)$$

Далее к порошку диоксида олова добавляли вещества, обладающие каталитическими свойствами, а также этиленгликоль до образования однородной пасты. Полученная паста наносилась на специальную диэлектрическую подложку с платиновыми электродами. Затем проводился отжиг пасты при температуре 750 °C. После охлаждения подложка закреплялась на корпус ТО-8 [1, 2].

Было изготовлено два газочувствительного материала для определения аммиака. Первый из них представлял собой высокодисперсный диоксид олова с добавкой 3 % сурьмы и 2 % лантана, находящихся в виде оксидов.

При добавлении аммиака электрическое сопротивление данного газочувствительного слоя уменьшалось благодаря протеканию окислительно-восстановительного процесса, приводящему к увеличению концентрации носителей заряда в полупроводнике (рис. 1):

$$2NH_3 + 3O^- \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3\bar{e}. \quad (3)$$

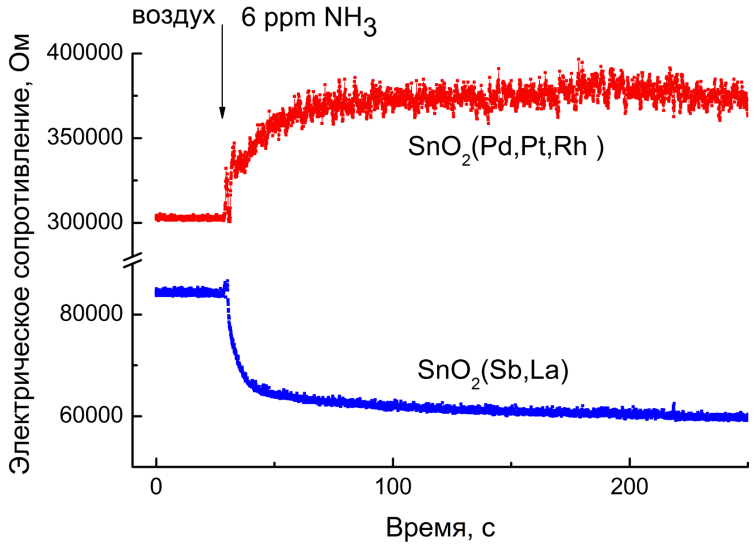


Рис. 1. Изменение электрического сопротивления двух типов сенсоров при определении аммиака

Второй материал представлял собой высокодисперсный диоксид олова с добавкой 1 % платины, 1 % палладия и 1 % родия. При добавлении аммиака электрическое сопротивление данного газочувствительного слоя увеличивалось благодаря протеканию каталитических окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию окислителей (оксидов азота):

$$2NH_3 + xO_2 \rightarrow 2NO_\delta + 3H_2O. \quad (4)$$

Образовавшиеся оксиды азота (в первую очередь N_2O) при сорбции на поверхности полупроводника n-типа уменьшают концентрацию носителей заряда (электронов) и повышают электрическое сопротивление сенсора (рис.1). Таким образом, представленные сенсоры при определении аммиака дают разнонаправленные сигналы и система из таких сенсоров позволяет проводить селективный анализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Звягин А. А., Шапошник А. В., Рябцев С. В. и др.* Определение паров ацетона и этанола полупроводниковыми сенсорами // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 96—100.

2. *Шапошник А. В., Звягин А. А., Васильев А. А. и др.* Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 3. С. 501—506.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПАРАМИ HCl

© 2015 Д. В. Шуляк, Д. В. Майоров, В. А. Матвеев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН
e-mail: shulyak@chemy.kolasc.net.ru, тел.: 8 (81555) 79389, факс: 8 (81555) 61658

Основный хлорид алюминия (ОХА) широко применяется в качестве эффективного коагулянта в процессах водоподготовки для очистки питьевой воды, бытовых и промышленных стоков [1]. Основной метод получения ОХА заключается в растворении металлического алюминия или его гидроксида в соляной кислоте при повышенных температурах и давлении в течение длительного времени. С целью снижения энергозатрат при получении ОХА авторским коллективом предложен новый способ получения основного хлорида алюминия, который основан на взаимодействии активного гидроксида алюминия с парами HCl [2].

Изучена кинетика процесса взаимодействия активного гидроксида алюминия с парами HC1 в течение 30 минут в температурном интервале 20—50 °С. С использованием кинетических моделей, описывающих топохимические реакции, сделан математический анализ кинетических данных, который показал, что в интервале времени до 5 минут взаимодействие активного гидроксида алюминия с парами HC1 наиболее точно описывается уравнением сигмоидного типа Колмогорова-Ерофеева. Данное уравнение основано на модели зародышеобразования, в основе которой лежит предположение, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование и рост зародышей продукта реакции — ОХА.

При продолжительности взаимодействия свыше 15 минут кинетические данные наиболее точно описываются уравнением Яндера замедляющего типа для механизма трехмерной диффузии, когда исходный порошкообразный компонент состоит из сферических частиц.

В интервале времени от 5 до 15 минут ни одна из кинетических моделей не описывает полученные данные с достаточной точностью, что свидетельствует об изменении механизма протекания реакции, в результате чего вклад от различных процессов меняется с изменением степени превращения.

Графически с использованием линеаризованной формы уравнения Аррениуса:

$$\ln K = \ln A - E\cdot(RT)^{-1},$$

где E — энергия активации в Дж/моль, R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$); T — термодинамическая температура, К; A — предэкспоненциальный множитель, с$^{-1}$;
определены значения кажущейся энергии активации процесса для каждой из стадий:

— при $\tau < 5$ минут: $E_1 = 14.55$ кДж·моль$^{-1}$, $A_1 = 0.16$ с$^{-1}$

— при $\tau > 15$ минут: $E_2 = 3.26$ кДж·моль$^{-1}$, $A_2 = 0.6\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$

Найденные величины энергий активации свидетельствуют о том, что процесс взаимодействия активного гидроксида алюминия с парами HCl протекает в диффузионной области. Причем при продолжительности взаимодействия $\tau < 5$ минут исследуемый процесс определяется условиями внешней диффузии, то есть подводом паров HCl к частицам гидроксида алюминия, а при $\tau > 15$ минут — условиями внутренней диффузии, проникновением паров HCl через слой продукта реакции — основного хлорида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеева Л. П.* // Водоснабжение и сан. техника. 2003. № 2. С. 11—14.

2. Патент 2481270 РФ, МПК C01F 7/58 (2006.01), B82B3/00 (2006.01), B82Y40/00 (2011.01). Способ получения основного хлорида алюминия / В. А. Матвеев, В. И. Захаров, В. Т. Калинников, Д. В. Майоров, Д. В. Шуляк; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2011147071/05; заявл. 18.11.2011; опубл. 10.05.2013, Бюл. № 13.

МОРФОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫМ МЕТОДОМ

© 2015 Ю. А. Юраков, С. В. Рябцев, Д. П. Логинов, А. А. Синельников, О. А. Чувенкова, А. Е. Попов

Воронежский государственный университет
e-mail: yurakov@phys.vsu.ru, тел: 8 (473) 2208363, факс (473) 2208363

Объемный диоксид олова SnO_2 представляет особый интерес как полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны E_g=3,6 эВ. Его кристаллическая структура в нормальных условиях тетрагональная (рутиловая), пространственная группа $P4_2/mnm$ [1]. При высоком давлении (около 150 атмосфер и выше) кристаллическая структура объемного диоксида олова изменяется до орторомбической. Существуют две орторомбические фазы, которые могут существовать только при высоком давлении с пространственными группами Pnnm [2] и Pbcn [3]. Физико-химические свойства последних подробно не изучены ввиду сложности их получения и из-за того, что при нормальных условиях они постепенно превращаются обратно в тетрагональный SnO_2. Как показали исследования последних лет, орторомбические фазы могут быть получены и при нормальных условиях в виде наноструктур [4, 5]. Цель работы — установление закономерностей процесса формирования наноструктур диоксида олова в зависимости от состава используемой парогазовой смеси.

Методом газотранспортного осаждения при нормальном атмосферном давлении были получены образцы наноструктур диоксида олова с использованием различных составов парогазовой среды $Ar+O_2$, $Ar+H_2O$, $Ar+N_2O$. Фазовый состав и морфология полученных в ходе синтезов образцов были изучены посредством растровой (РЭМ), просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и микродифракции электронов.

Полученные наноструктуры отличаются большим разнообразием морфологии в рамках одного образца. В образце, полученном с использованием газовой смеси $Ar+O_2$ наблюдаются переплетённые нитевидные кристаллы и агломераты неструктурированных аморфных частиц, в то время, как в образце,

полученном с использованием аргона с парами воды имеются более сложные структуры — наногребни, наноленты и нанонити с разветвлениями. Наконец, в образце, полученном с использованием смеси аргона с закисью азота, имеются дисковидные наночастицы и нитевидные структуры, а так же большое количество неупорядоченного вещества.

ПЭМ наноструктур показывает наличие в них нескольких фаз различных соединений олова с кислородом. Фаза тетрагонального диоксида олова t-SnO_2 $P4_2/mnm$ обнаружена во всех образцах. Ось зоны [101] t и направление роста [101]t наблюдаются в образцах полученных в активной смеси $Ar+O_2$, в остальных же активных средах преобладает ось зоны [102]t и направление роста [001]t. Орторомбический o-SnO_2 с пространственными группами Pnnm и Pbcn присутствует только в образцах, полученных со смесями аргона с парами воды (рис. 1) или закисью азота, при этом наблюдаются ось зоны [001]o и направление роста [010]o. Взаимное расположение обратных решёток на дифракционных картинах, дает основание сделать вывод о том, что тетрагональный диоксид олова и орторомбический диоксид олова имеют ориентационные соотношения [102]t || [001]o.

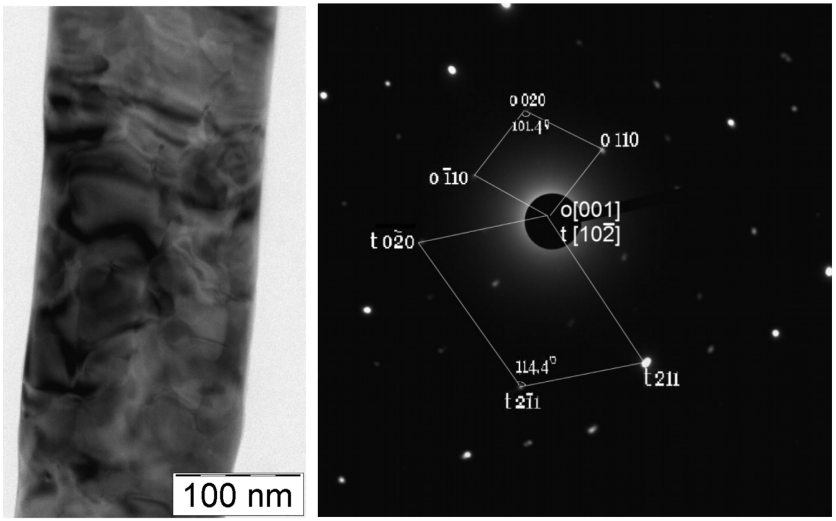


Рис. 1. Снимок ПЭМ образца, полученного с использованием парогазовой смеси Ar + H_2O (слева) и соответствующая ему электронограмма (справа)

Таким образом, по результатам сравнения электронограмм образцов, полученных с использованием различных парогазовых смесей видно, что орторомбические фазы были обнаружены только в случае синтеза с использованием $Ar+H_2O$ и $Ar+N_2O$. Кроме того, на электронограмме этих образцов ось зоны плоскостей тетрагональной фазы отлична от таковой для образцов, полученных в смеси $Ar+O_2$.

В отличие от известных в литературе данных, полученных при пониженном давлении парогазовых смесей, синтез проводился при нормальном давлении. Полученный результат согласуется с аналогичными известными в литературе [4, 5], полученными при пониженном давлении парогазовых смесей.

Обнаружение фазы орторомбического диоксида олова является интересным результатом, поскольку в макроскопическом состоянии при нормальных условиях эта фаза является метастабильной и наблюдается только при высоких давлениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. JSPDS2001. 41—1445.
2. ICDD2008. 01—071—5327.
3. ICPDS-ICDD1995. 29—1484.
4. *Dai Z. R., Gole J. L., Stout J. D., Wang Z. L.* Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1274—1279.
5. *Chen Y. X., Campbell L. J., Zhou W. L.* Self-catalytic branch growth of SnO_2 nanowire junctions // J. of Crystal Growth. 2004. V. 270. P. 505—510.

МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)$

© 2015 Ю. А. Юраков[1], В. В. Логачев[1], С. В. Канныкин[1], А. В. Ситников[2], Ю. Е. Калинин[2], Э. П. Домашевская[1]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: yurakov@phys.vsu.ru, тел: 8 (473) 2208363, факс (473) 2208363
[2]Воронежский государственный технический университет
e-mail: sitnikov04@mail.ru

В связи с развитием спинтроники большой интерес вызывают наноструктуры, содержащие ферромагнитные и полупроводниковые компоненты. Наибольшее внимание проявляется к изучению многослойных наноструктур, которые наряду с высокими магнитными характеристиками обладают улучшенной структурной стабильностью. Такими материалами являются многослойные наноструктуры $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si]_m$ и $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si{:}\ H]_m$, где m — количество бислоев. В качестве магнитной компоненты используется аморфный сплав $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$, который относится к легко аморфизируемым безметаллоидным системам. Задача данной работы состоит в исследовании структурных особенностей тонкой пленки-эталона $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$-Al_2O_3 а также многослойных гетероструктур $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si]_m$ и $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si{:}\ H]_m$.

Наноструктурированные материалы были получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней: пластины сплава $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ с размещенными на ее поверхности накладками из Al_2O_3 и пластины Si. Пленка a-Si: H была получена распылением кремния в плазме, содержащей водород. В качестве подложек использовали монокристаллы Si(100). Толщина пленки-эталона $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$ составляла 200 нм, в то время как толщина отдельного слоя многослойной структуры $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$ 3—4 нм, а отдельного слоя a-Si или a-Si: H — 1 нм. Количество бислоев в структуре составляло 120 (структура с a-Si) и 100 слоев (структура с a-Si: H). Исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X´TRA в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало — тонкопленочный коллиматор). Съемку производили в режиме θ-θ в интервале углов 1—10° (2Θ), в качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuKα), а дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 эВ и охладителем на элементах Пельтье. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NISTSRM-1976a, погрешность положения рефлексов относительно эталона не превышала 0.010° (2Θ).

Тонкая плёнка-эталон $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$ на подложке Si имеет 2 дифракционных максимума в форме гало с центрами с 3.022° и 5.253° (2Θ). Таким образом, параметры сверхструктур (радиусы первой и второй координационных сфер) равняются ≈ 2.9

и 1.7 нм. Отсутствие более высоких порядков отражений (кроме первого) объясняется отсутствием «слоистой» структуры или неупорядоченностью. Наиболее вероятна упорядоченная в ближнем порядке структура из плотноупакованных частиц двух систем: металлических и металлоидных кластеров с расстоянием между их центрами в ≈2.9 и 1.7 нм соответственно.

Многослойная структура $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si]_m$ даёт 4 порядка интенсивных отражений, в которых в результате моделирования получено 12 дифракционных максимумов, соответствующих двум упорядоченным системам отражений. Наличие высших порядков отражений свидетельствует о принадлежности к слоистым сверхструктурам с толщиной бислоёв в 4.1 и 3.6 нм, что подтверждает данные технологических расчетов (4—5 нм).

Несколько иной результат был получен для многослойной структуры с прослойкой из гидрированного аморфного кремния $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-}Si: H]_m$. Структура показала 3 порядка отражений, относящихся к сверхструктуре, толщина бислоёв в которых составляет 3.7 нм.

Таким образом, установлено удовлетворительное соответствие технологической и определенной методом рентгеновской дифракции морфологии тонких плёнок и слоистых структур, что позволяет осуществлять контроль физических параметров наноструктур этих материалов в процессе изготовления.

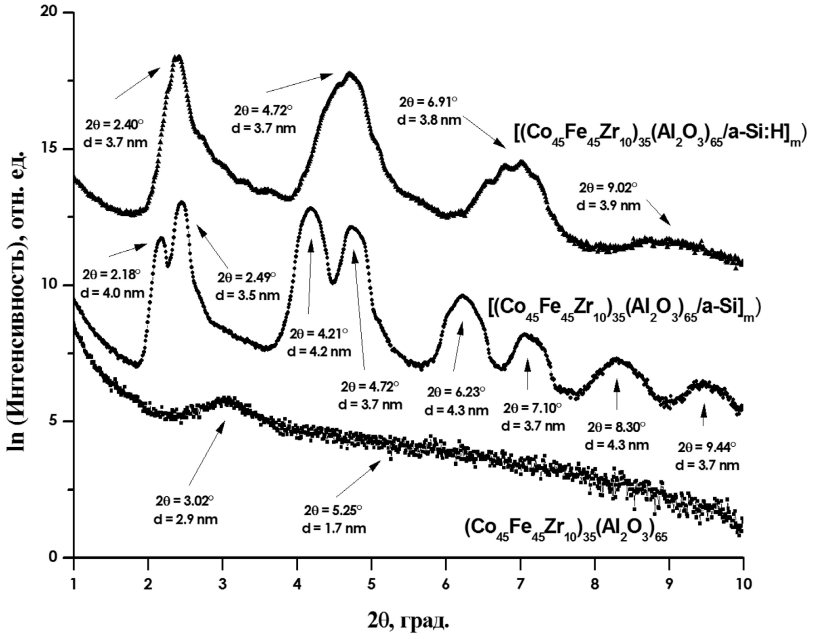


Рис.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И МЕХАНИЗМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОХРОМНОГО ЭФФЕКТА

© 2015 Д. С. Яковлева, А. Л. Пергамент, О. Я. Березина, П. П. Борисков

Петрозаводский государственный университет
e-mail: berezina@petrsu.ru, тел.: 8 (8142) 719676, факс: 8 (8142) 711000

Ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ имеет смешанный электронно-ионный тип проводимости [1], что обеспечивает возможность его использования, в частности, в электрохромных (ЭХ) устройствах и катодах низкотемпературных источников тока. Электрохромизм — это явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания, цвета) под действием электрического поля. К ЭХ материалам относится целый ряд оксидов металлов [2] (например, WO_3, MoO_3, V_2O_5, Nb_2O_5 и др.), а также некоторые органические соединения. В настоящее время идет активное изучение ЭХ эффекта в системах с твердыми электролитами [3] с целью разработки технологий изготовления таких устройств, как «умные» стекла и «умная» бумага, гибкие дисплеи и тонкопленочные сенсоры.

Ранее нами был обнаружен внутренний ЭХ эффект [4] в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия, заключающийся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевом воздействии при катодной поляризации с темно-коричневого на ярко-красный. Особенность данного явления заключается в том, что оно протекает в отсутствие электролита, в отличие от обычного ЭХ эффекта, когда изменение оптических свойств материала происходит в результате инжекции (экстракции) ионов из электролита. Кроме того, для получения пленок гидратированного V_2O_5 используется золь-гель метод, который рассматривается как одна из наиболее перспективных технологий, обладающих целым рядом достоинств по сравнению с другими способами получения тонких пленок. В частности, данный метод является жидкофазным и низкотемпературным, что позволяет наносить покрытия на поверхности сложной топологии, а также на гибкие подложки.

Целью данной работы являлось установление закономерностей явления внутреннего электрохромизма в тонких пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методами изучения изменений при электрополевом воздействии их оптических и электрофизических свойств, структуры, состава и морфологии поверхности.

Показано, что внутренний ЭХ эффект обусловлен движением протонов в водной фазе межслоевого пространства, их перераспределением под действием электрического поля и внедрением в оксидную фазу, сопровождающимся модификацией её электрических и оптических свойств. При этом происходит уменьшение поглощения в красной области спектра, что феноменологически проявляется в изменении цветового контраста, противоположном тому, что наблюдается при стандартном ЭХ эффекте, обусловленном внедрением катионов из электролита в V_2O_5 с образованием водородно-ванадиевой бронзы [2]. Кроме того, наблюдается сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область спектра, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны материала. Обнаружены также следующие закономерности: возрастание импеданса в окрашенной области и замедление релаксационных процессов (по данным импедансной спектроскопии); преобразование морфологии поверхности пленок ксерогеля, обусловленное частичным разрушением их нитевидной структуры (АСМ); уменьшение межслоевого расстояния между цепочками ванадий-кислородных октаэдров, связанное с уменьшением концентрации молекул воды в окрашенной области (РСА); образование дефектов в цепочках ванадий-кислородных октаэдров, обусловленных разрывом мостиковых связей V-O, проявляющееся в уменьшении интен-

сивности соответствующих полос поглощения в ИК спектрах.

На основе указанных экспериментальных фактов развиты модельные представления о механизме внутреннего ЭХ эффекта, основанные на гипотезе о частичном преобразовании V_2O_5 в высшие поливанадиевые кислоты (в частности, в гекса-ванадиевую кислоту $H_4V_6O_{17}$) в условиях избытка протонов. В заключение, приведены результаты подтверждающих данные представления квантово-химических расчетов (с помощью программы PC Gamess [5]) энергетических характеристик химических связей V-O в структуре слоев оксидной фазы ксерогеля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 1426 и Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012—2016 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захарова Г. С., Волков В. Л.* Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия (V) // Успехи химии. 2003. № 72 (4). С. 346—362.

2. *Гаврилюк А. И., Секушин Н. А.* Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л., 1990. 104 с.

3. *Pawlicka, D. Dragunski, K. Guimarães, C. Avellaneda.* Electrochromic Devices with Solid Electrolytes based on Natural Polymers // Molecular Crystals and Liquid Crystals. V. 416. Iss. 1. 2004. P. 105—112.

4. *Казакова Е. Л., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б., Гаврилова (Яковлева) Д. С.* Внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 153—156.

5. *Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Грановский А. А.* Молекулярное моделирование с программой PC Gamess: от двухатомных молекул до ферментов // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 2. С. 75—102.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2015 Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, Е. А. Чупахина, К. В. Степанова, О. И. Савченко, С. Г. Васильев, А. М. Шульга

Петрозаводский государственный университет
e-mail: nmyakov@gmail.com, тел.: 8 (8142) 719676

Доклад посвящен исследованию наноструктурирования поверхности металлов и сплавов при электрохимическом оксидировании в растворах электролитов (анодировании). Анодирование является широко используемым методом формирования на поверхности алюминия самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок. В докладе обобщаются результаты исследования: (а) формирования упорядоченных анодно-оксидных пленок на Al, Ti и ряде сплавов; (б) получения нанокомпозитных покрытий различной функциональности при модификации нанопористых оксидных матриц наночастицами (Ag, γ-MnO_2); (в) исследования иерархии структуры пленок (атомный и мезоскопический масштаб); (г) влияния отжига на структуру и свойства нанопористых и нанотрубчатых анодно-оксидных пленок.

Оксидные пленки, содержащие в себе наноразмерные структурные элементы, входят в группу наноструктурированных материалов и широко изучаются длительное время. Однако именно анодирование, т. е. электрохимическое оксидирование в растворах электролитов, позволяет создавать на поверхности ряда металлов оксидные пленки с уникальным самоорганизованным пористым или трубчатым строением. Наиболее изученным объектом из класса этих уникальных структур является нанопористый анодный оксид алюминия, первые сведения о строении которого были получены Келлером 60 лет назад. В 1999 году была впервые продемонстрирована возможность формирования самоорганизованных нанотрубчатых оксидных пленок при анодировании титана. Впоследствии наноструктурированные анодные оксидные пленки были сформированы и на других металлах (Zr, Nb, Ta, Pb и др.). Показано, что анодирование целого ряда металлов может приводить к образованию упорядоченных самоорганизованных структур двух типов: пористых и трубчатых с различными морфологическими характеристиками. Таким образом, к настоящему моменту создан целый класс анодных оксидов с упорядоченной нанопористой или нанотрубчатой структурой, благодаря которой они имеют широкий спектр как реализованных, так и потенциальных применений. Считается, что причиной формирования таких структур является синергетика процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля. Однако завершенная теория, объясняющая механизм самоорганизованного роста анодных оксидных пленок, еще не создана. В соответствии с вышесказанным, исследование самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых анодных оксидных пленок, сформированных на металлах и сплавах, актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Существующие методики получения самоорганизованных алюмооксидных структур с высокой степенью порядка в расположении пор предполагают использование электрополированного алюминия, большие временные и энергетические затраты, поддержание низкой температуры процесса, а в некоторых случаях применения специального дорогостоящего оборудования. Комплексное исследование закономерностей роста и структуры позволили создать ряд экологически-безопасных методик формирования пористых анодно-оксидных пленок на алюминии и ряде алюминиевых сплавов, которые представлены в настоящей работе. Показано, что применение предложенных методик двухступенчатого анодирования неполированного Al дает возможность за непродолжительное время сформировать на его поверхности пористые анодные оксиды алюминия поликристаллической мезоструктуры с размерами пор от 15 до 160 нм, толщиной от 10 до 100 мкм. Выбор той или иной методики диктуется требуемой архитектурой пор, их размерами и необходимой толщиной оксидной пленки.

Весьма перспективным для создания функционально различных нанокомпозитных материалов является использование пористых оксидов алюминия с высокой удельной поверхностью в качестве пространственно-упорядоченной матрицы для осаждения в поры различных наночастиц. Разработанные методики формирования упорядоченных анодно-оксидных матриц позволили получить антибактериально- и каталитически активные нанокомпозитные покрытия путем их модификации наночастицами серебра и ультрадисперсного диоксида марганца.

При исследовании самоорганизованных оксидных пленок наряду с атомной, описывающей взаимное расположение атомов вещества, целесообразно говорить о так называемой «мезоскопической» структуре, характеризующей взаимное расположение структурных элементов, а именно ячеек/трубок/пор на поверхности барьерного и трубчатого слоев оксидов, соответственно. В связи с этим, является актуальным исследование структуры самоорганизованных нанотрубчатых и нанопористых анодных оксидов как на атомном, так и мезоскопическом уровнях.

Анализируя особенности атомной структуры самоорганизованных нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ), была установлена их рентгеноаморфность с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм. С применением метода функций парного взаимодействия было показано, что расположение атомов в области ближнего порядка в исследованных пленках соответствует реализуемому в тетрагональной структуре анатаза.

Электронно-микроскопически было обнаружено, что поверхность трубчатого слоя

исследованных НТАОТ характеризуется неупорядоченным расположением трубок, т. е. аморфной мезоскопической структурой, тогда как на поверхности барьерного слоя присутствуют разориентированные области (домены), внутри которых имеет место гексагональный порядок в расположении ячеек. Наблюдаются заметные изменения величины эффективного диаметра оксидных ячеек от домена к домену, что может быть обусловлено локальной неоднородностью растворения F-ионами металла подложки на начальной стадии формирования пленки.

При термическом воздействии на аморфные НТАОТ происходит их кристаллизация с образованием, в зависимости от условий отжига, кристаллических модификаций TiO_2: анатаза или рутила, или их смеси. Известно, что фотокаталитические свойства анатаза лучше, чем рутила, а у нанокристаллического анатаза они проявляются еще в большей степени. Установлено, что отжиг исследованных аморфных НТАОТ при температуре T=1093 K на воздухе приводит к формированию микрокристаллического TiO_2 со структурой рутила, тогда как термическое воздействие в вакууме при той же температуре вызывает переход от нанотрубчатого к нанокристаллическому строению оксидной пленки, фазовый состав которой представлен совокупностью TiO_2 в форме анатаза и нестехиометрических оксидных фаз TiO, Ti_2O_3 и Ti_3O_5. Согласно литературным данным, получаемые нестехиометрические оксиды Ti имеют более узкую ширину запрещенной зоны (2.18—2.85 эВ), по сравнению с аморфным и кристаллическим TiO_2 (E_g=3.1—3.5 эВ), и обладают, соответственно, улучшенными фотокаталитическими свойствами, благодаря расширению спектрального диапазона поглощения до видимого света. Таким образом, метод вакуумного отжига термически модифицированных НТАОТ может явиться перспективным для получения черных форм оксидов титана с высокой фотокаталитической активностью, по сравнению с технологией гидрогенизации TiO_2.

СЕКЦИЯ 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(CuInSe_2)_{1-X}(PbSe)_X$

© 2015 Н. М. Аллазова, Т. М. Ильяслы, А. Г. Гусейнова, У. Ф. Самедова, Ш. М. Гасанлы

Институт Физики АН Азербайджана
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
e-mail: ilkin_m@mail.ru, тел.: (+99412)5109281, факс: (+99412)5983376

Селенид свинца может быть флюсом для выращивания более совершенных кристаллов низкотемпературной модификации $CuInSe_2$ с тетрагональной структурой. Однако установлено, что селенид свинца частично растворяется в $CuInSe_2$, так как область твердых растворов при комнатной температуре простирается до 2 мол % PbSe, а при температуре эвтектики (при 735 °C) до 8 мол % PbSe. При медленном охлаждении твердого раствора с содержанием 5 мол % происходит выделение фазы Гинье-Пристона. Выделенная фаза из пересыщенных твердых растворов равномерно распределяется в объеме кристаллов в виде наноразмерных частиц. Подобные выделения влияют на механические и электрофизические свойства сплавов.

На электрофизические свойства халькопиритной фазы (α-$CuInSe_2$) в основном влияют собственные дефекты, отклонение от стехиометрии и совершенство кристаллической структуры. Примеси в $CuInSe_2$ в основном не электроактивны. Влияние селенида свинца на электрофизические свойства изучено не достаточно.

В качестве объектов исследования были выбраны чистый α-$CuInSe_2$, твердый раствор предельного состава (2 мол % PbSe) и медленно охлажденный (8 К/мин.) пересыщенный твердый раствор (5 мол % PbSe).

Измерены вольтамперная характеристика, частотные зависимости емкости, электрической сопротивления и диэлектрическая потеря. Измерения проводили с помощью цифровых измерителей иммитанса Е7-20 на частотах 25—500 Гц при температуре 300 К. Точность измерения диэлектрического потеря составлял 5 %.

Установлено, что вольтамперная характеристика носит почти линейный характер. В интервале измерений (0÷20 В) образцов величина тока с рост ом приложенного напряжения растет почти в 40 раз. Из сравнения ВАХ установлено, что с увеличением процентного содержания PbSe величина тока относительно вазового соединения увеличивается в 1,5 раза. С увеличением частоты переменного напряжения до 200 Гц, электроемкость, электрическое сопротивление и другие характеристики в исследованных образцах остаются не измененными, а при более высоких частотах электроемкость растет до $1{,}6\cdot10^{-6}$ Ф, а электрическое сопротивление уменьшается почти в полтора раза. Действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости аномально растут и достигают «гигантской» величины ($\varepsilon' = 2{,}5\cdot10^5$ и $\varepsilon'' = 5{,}8\cdot10^8$ соответственно).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9SbTe_6

© 2015 Т. М. Алекперова[1], Ф. Н. Гусейнов[2], С. З. Имамалиева[2], М. Б. Бабанлы[2]

[1]Бакинский государственный университет,
[2]Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева НАНА
e-mail: samira9597a@gmail.com

Теллуриды таллия с p^2- и p^3-элементами считаются перспективными для разработки топологических изоляторов [1] и термоэлектрических материалов с низкой теплопроводностью. В частности, соединения типов $Tl_9B^VTe_6$ и $Tl_4A^{IV}Te_3$, являющиеся тройными структурными аналогами Tl_5Te_3, имеют высокие термоэлектрические показатели [2].

Системы Tl-Ge-Te [3] и Tl-Sb-Te [4] характеризуются образованием соединений Tl_8GeTe_5 и Tl_9SbTe_6, кристаллизующихся в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (Пр. гр. I4/mcm). Это позволяет ожидать образование в системе Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9SbTe_6 широких областей твердых растворов, обладающих термоэлектрическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9SbTe_6.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах и подвергали длительному (800—1000 ч) термическому отжигу при 700 К.

Равновесные сплавы исследовали методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термопары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода цепей.

Построена полная Т-х-у диаграмма системы Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9SbTe_6, ее некоторые поли- и изотермические сечения. Установлено, что она является квазитройным фрагментом соответствующей четверной системы и характеризуется образованием неограниченных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3. Точки экстремума на поверхностях ликвидуса и солидуса отсутствуют.

На основании данных порошковых рентгенограмм вычислены параметры кристаллических решеток, а измерением ЭДС — стандартные парциальные и интегральные термодинамические функции твердых растворов.

С использованием построенной фазовой диаграммы выбраны составы раствор-расплавов и температурные режимы для выращивания монокристаллов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера. В работе также представлены и обсуждены результаты исследования термоэлектрических свойств полученных твердых растворов.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту «Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники», 2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Еремеев С. В., Коротеев Ю. М., Чулков Е. В.* Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия (Tl-V-VI[2]) — новый класс трехмерных топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 11. С. 664—668.

2. *Шевельков А. В.* Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3—21.

3. *Кулиева Н. А., Бабанлы М. Б.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Tl_2Te-GeTe-Te // Ж. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 6. С. 1531.

4. *Бабанлы М. Б., Азизулла А., Кулиев А. А.* Система Tl-Sb-Te // Ж. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 1051—1059.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $CoCr_2S_4$—$Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$

© 2015 Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии РАН
e-mail: aminov@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 9543841, факс: 8 (495) 9541279

Работа посвящена поиску, разработке научных основ синтеза и изучению природы магнитных свойств перспективных магнитооптических материалов — высокотемпературных магнитных полупроводников на основе тиохромита кобальта $CoCr_2S_4$, которые представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения и актуальны для приложений благодаря гигантским магнитооптическим эффектам, свойственным базовому соединению. Практический интерес к ферромагнитным полупроводникам обусловлен возможностью управления в широких пределах их электрическими и оптическими свойствами путем изменения температуры или магнитного поля, а намагниченностью — с помощью неравновесных носителей, инжектированных освещением или электрическим полем.

В работе изучены условия синтеза и магнитные свойства твердых растворов между $CoCr_2S_4$ (ферримагнетик $T_C = 223$ К) и $Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$ (антиферромагнетик $T_N = 35$ К) с замещением в тетраэдрической подрешетке двух кобальтов на пару медь-индий.

$CoCr_2S_4$, ферримагнитный полупроводник, обладает структурой нормальной шпинели. Данные рентгеновской фракции не показывают ян-теллеровских искажений его решетки вплоть до 4.2 К. Парамагнитная восприимчивость $CoCr_2S_4$ подчиняется закону Нееля с большим отрицательным значением константы Кюри-Вейсса (θp = –390—480 К), температура ферримагнитного превращения составляет T_C = 220—235 К, магнитный момент на химическую формулу равен 2,02—2,55 магнетона Бора. Распределение валентности соответствует формуле нормальной шпинели $Co^{2+}[Cr_2^{3+}]S_4^{2}$ — ион Co^{2+} с семью электронами в 3*d*-оболочке располагается в тетраэдрическом узле.

$Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$ относится к классу шпинельных соединений типа $A^{1+}{}_{0.5}A^{3+}{}_{0.5}Cr_2X_4$ (X = S, Se) с тетраэдрическими *A*-узлами, занятыми равными количествами одно- и трехвалентных катионов. По данным нейтронной дифракции, $Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$ — антиферромагнетик ($T_N = 35$ K с четырьмя магнитными подрешетками, намагниченности которых направлены вдоль пространственных диагоналей куба из ионов Cr^{3+}). Магнитная структура соединения соизмерима с его кристаллической структурой, при этом магнитные моменты ионов Cr^{3+} в четырех *B*-узлах одного октанта $Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$ принадлежат разным магнитным подрешеткам.

В твердых растворах $(Cu_{0.5}In_{0.5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$ по преимуществу реализуется статистическое замещение парамагнитных ионов Co^{2+}, расположенных в тетраэдрических *A*-узлах шпинели $CoCr_2S_4$, на диамагнитные *A*-ионы структурно-упорядоченного соединения-разбавителя, что отражается в виде концентрационных магнитных переходов типа ферримагнетик-антиферромагнетик, наблюдаемых экспериментально. Указанные переходы, как правило, проходят через промежуточное состояние спинового стекла.

Исходными веществами для получения твердых растворов $(Cu_{0.5}In_{0.5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$ служили элементы: In-000 (99,999 %), S (ос. ч., с содержанием серы не менее 99,999 %), Co (99,9 %), порошкообразные Cu (99,99 %) и Cr (99,8 %) производства Koch Light. Навеска составляла 3—5 г. Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па. Чтобы избежать при нагреве разрушения ампул из-за резкого повышения давления паров серы, температуру поднимали медленно (ступенчато) в течение 2—3 суток до 600 °С, выдерживали сутки, затем так же медленно продолжали ее подъем до 900 °С и для полноты протекания твердофазной реакции ампулу выдерживали при этой температуре в течение 7—10 дней. Охлаждали ампулу до 600 °С за 2—3 суток, далее ох-

лаждение вели в режиме выключенной печи. Потом ампулы вскрывали, образцы перетирали, откачивали и повторно отжигали по той же схеме. Для получения однофазных образцов требовалось провести две серии отжигов.

Были синтезированы образцы $(Cu_{0,5}In_{0,5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$ следующих составов: x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4;0,5; 0,6, 0,7; 0,8, 0,9; 0,95, 1. По данным РФА все образцы были однофазными. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, изменение параметра решетки которых от состава подчинялось закону Вегарда.

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов измеряли с помощью прибора Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5—300 К в постоянном 50 Э и/или переменном (100, 1000 и 10000 Гц) магнитном поле с амплитудой переменного поля 1 Э при нулевой внешней напряженности. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитном поле. В первом случае — *ZFC* — охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле порядка 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае — *FC* — методика измерений отличалась тем, что образец сразу начинали охлаждать в ненулевом измерительном магнитном поле при одновременном снятии показаний. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля H = 40 кЭ. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле. Результаты измерений приведены в таблице.

На основе экспериментальных результатов построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $(Cu_{0,5}In_{0,5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$. Наибольшую площадь на диаграмме занимают ферримагнитные составы на основе $CoCr_2S_4$, в которых с понижением температуры наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние. При уменьшении содержания кобальта в твердых растворах происходят переходы из парамагнитной области в спин-стекольное и антиферромагнитное состояния. Кроме этих температурно-зависимых переходов в $(Cu_{0,5}In_{0,5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$ имеют место концентрационные переходы: «ферримагнетик-парамагнетик» и «парамагнетик-антиферромагнетик», а также переходы типа «ферримагнетик-спиновое стекло» в районе $x \approx 0,37$ и «спиновое стекло-антиферромагнетик» в районе $x \approx 0,18$. На магнитной фазовой диаграмме твердых растворов $(Cu_{0,5}In_{0,5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$, таким образом, присутствуют четыре области: ферримагнитная, парамагнитная, антиферромагнитная и область спинового стекла.

Таблица. Магнитные свойства твердых растворов $(Cu_{0,5}In_{0,5})_{1-x}Co_xCr_2S_4$

x (*Co*)	Параметр решетки А	Tc, K	T_N, K	T_f, K	Θp, K	$\mu_{эфф}$ μ_B	σ_s, $\frac{3}{Гсм\ /моль}$	μ_s, μ_B/хим.ф.	$\mu_{s\ расчетн}$ μ_B/хим.ф.	$\Delta\mu_s$, μ_B/хим.ф.
0	10,061		28		–58	5,23	0	0	0	0
0,1	10,046		24		–3	5,89	850	0,15	0,27	–0,12
0,2	10,0316			28			2050	0,37	0,54	–0,17
0,3	10,018			38			4530	0,81	0,81	0
0,4	10,0046	102		44			6400	1,14	1,08	0,06
0,5	9,991	140		34			9250	1,65	1,35	0,30
0,6	9,9792	184					11120	1,99	1,61	0,37
0,8	9,9497	198					13000	2,33	2,15	0,18
0,9	9,936	208					13700	2,45	2,42	0,03
1	9,9247*	223*			–390			2,69*	2,69	0

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-03094.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СУБСТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСЛОЕВ КРЕМНИЙ-ОЛОВО НА КРЕМНИИ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2015 А. В. Анисимов[1], С. Ю. Турищев[1], В. А. Терехов[1], А. А. Тонких[2], Н. Д. Захаров[2], О. А. Чувенкова[1], Е. В. Паринова[1], Д. А. Коюда[1]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Max Planck Institute of Microstructure Physics
e-mail: anisimov@phys.vsu.ru, тел./факс: +7 (473) 2208363

Внедрение атомов олова в кристаллическую решетку кремния и создание твердых растворов Si_x/Sn_{1-x} является перспективным методом управления структурными и фотоэлектрическими свойствами, а также генерационно-рекомбинационными процессами и переносом носителей заряда в подобных структурах. При этом, на свойства материалов оказывают влияние как параметры получения, так и внешние воздействия на структуры (температура, радиация, окисление). Кроме того, в случае определенных концентраций олова в кремнии, может наблюдаться существенная перестройка зонной структуры и проявляться свойства прямозонного материала. Вышеперечисленное делает твердые растворы Si_x/Sn_{1-x} подходящими для создания различных термоэлектрических приборов, а также устройств оптоэлектроники, таких как лазеры и светодиоды.

Исследованные образцы были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На буферный слой кремния толщиной 50 нм одновременно напылялись атомы кремния (~92 ат. %) и олова (~8 ат. %), источниками которых выступали электронно-лучевой испаритель (Si) и эффузионная ячейка (Sn). Толщина слоя составила порядка 10 нм (Структура I). Для Структуры II при T = 200 °C также был сформирован 10-нм закрывающий слой кремния. В случае Структуры III, после осаждения 50-нм буферного слоя выполнялось отдельное осаждение порядка 5 монослоев Sn (без закрывающего слоя).

Для исследования образцов была использована методика спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) — информативный неразрушающий метод исследования локальной плотности электронных состояний в зоне проводимости поверхностных слоев исследуемого вещества, позволяющий получить информацию об особенностях локального окружения атомов заданного сорта (в нашем случае кремния). Si $L_{2,3}$ спектры исследуемых образцов были получены на синхротроне SRC университета Висконсин-Мэдисон (Стоутон, США). Глубина анализа при получении Si $L_{2,3}$ спектров составила порядка 5 нм.

По данным исследований, в пленке, полученной одновременным осаждением олова и кремния (Структура I), формируется твердый раствор, близкий к $Si_{0,92}Sn_{0,08}$, характеризуемый меньшей энергией дна зоны проводимости и первого максимума плотности состояний в зоне проводимости, а также некоторым размытием плотности состояний, обусловленным наличием крупных атомов олова в решетке кремния. В случае наличия эпитаксиального слоя Si толщиной 10 нм, закрывающего твердый раствор (Структура II), показано отсутствие упругих напряжений закрывающего слоя. Контрольный эксперимент с формированием 5 эпитаксиальных монослоев олова (Структура III) не привел к формированию твердого раствора на поверхности эпитаксиального слоя Si. Однако высокотемпературный сверхвысоковакуумный отжиг Структуры III привел к фазовой перестройке ее поверхностных слоев, что сопровождалось возможным перераспределением атомов кислорода от атомов олова к кремнию.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проект № 1606.

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА С ЗАДАННЫМ ФАЗОВЫМ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

© 2015 С. С. Березин, А. П. Спесивцева, А. Ю. Завражнов

Воронежский государственный университет
e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Фазы системы Fe-S являются важными материалами современных технологий: широкогомогенный пирротин $Fe_{1-x}S$ используется при контролируемом введении в стали небольших примесей серы, а также при очистке ортофосфорной кислоты от примесей тяжелых металлов. Еще большее значение имеет дисульфид железа в форме пирита, который является основой для получения перспективных материалов солнечной энергетики, работающих на поглощении в ближней ИК области ($\Delta E_g(FeS_2)$ = 0,95 эВ). Вместе с тем, синтез монокристаллических и пленочных образцов определенного фазового и нестехиометрического состава до сих пор является серьезной проблемой по причине возможности появления в образцах включений посторонних, в том числе — метастабильных фаз. В этой связи особо остро проблема контроля фазового состава стоит при синтезе пирита: известно, что дисульфид железа может кристаллизоваться и в модификации марказита, а также в виде гибридных между пиритом и марказитом сверхструктурных образований типа парараммельсбергита и еще более сложных структур. Помимо этого, пирит не может быть получен кристаллизацией из расплава по причине огромных давлений, соответствующих плавлению этой фазы (>10^5 Па).

По этой причине нами был опробован и применен способ синтеза сульфидов железа, основанный на перекристаллизации из расплавов дигалогенидов железа ($Fe\ Hal_2$, Hal = Cl, Br, I) при контролируемом давлении паров серы. Кроме того, в качестве растворителя использованы около-эвтектические расплавы системы $KCl\text{-}FeCl_2$. Такая перекристаллизация реализована в закрытой системе (ампуле) в двухтемпературном варианте согласно следующей методике. В конец цилиндрической кварцевой ампулы помещали элементарную серу (5—10 г), небольшое количество порошкообразного дисульфида железа (~0,2—0,3 г) и растворитель — безводный дигалогенид железа (5—10 г). После вакуумирования и отпайки ампулу размещали в горизонтальной цилиндрической двузонной печи так, чтобы концу ампулы с веществами соответствовала наиболее высокая температура T_2, а противоположному концу — наименьшая температура T_1, величиной которой определялось давление паров серы (вся избыточная расплавленная сера оказывалась сосредоточенной именно в этой части ампулы). В свою очередь, давление паров серы определяло, в основном, фазовую принадлежность и нестехиометрический состав выращиваемых кристаллов сульфидов железа. Величины этого давления в различных экспериментах задавали от 0,25 до 9,4 °атм (соответствующие температуры T_1 — от 360 до 640 °С). Изменением величины температуры T_2 регулировали режим растворения и последующей кристаллизации сульфида. На начальном этапе эту температуру увеличивали до 695 °С — при этом происходило плавление галогенида и растворение сульфида железа в этом расплаве. Постепенно — в течение 10—12 ч — температуру T_2 снижали до 665 °С при фиксированном давлении паров серы (т. е., при фиксированной T_1). При этом из раствора — расплава дигалогенида железа наблюдалось выпадение хорошо ограненных кристаллов пирита (при давлении паров серы от 1 до 9 атм) или фазы $Fe_{1-x}S$ (при давлении паров серы меньше 1 атм).

В результате проделанной работы определены области кристаллизации различных сульфидных фаз (полиморфные модификации $Fe_{1-x}S$, пирит FeS_2). Проведенные структурные исследования выявили, что моносульфид железа $Fe_{1-x}S$ при определенных условиях может кристаллизоваться в структуре тригонального пирротина. Для пирита FeS_2 выявлен и объяснен нетривиальный характер зависимости параметра кубической решетки от давления паров серы. Также обсуждены результаты электрофизических измерений, выполненных на кристаллах FeS_2. Предложен возможный химизм реакций растворения и перекристаллизации сульфидов железа из галогенидных расплавов.

Пленочные образцы сульфидов железа получали при осаждении из газовой фазы при пиролизе смеси сероводорода с паром пентакарбонила железа. Рассмотрены и обсуждены фазовый состав и свойства полученных пленок в зависимости от условий пиролиза и соотношения компонентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-1013а.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $BaSmCuS_3$

© 2015 Т. М. Бурханова[1], Н. О. Азарапин[1], А. В. Соловьёва[2]

[1]Тюменский государственный университет
[2]Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности
e-mail: riddig@bk.ru, тел.: 8 (3452) 468024, факс: 8 (3452) 468024

Соединение $BaSmCuS_3$ получено сплавлением шихты, состоящей из смеси исходных сульфидов в открытом кварцевом реакторе в парах серы. Охлаждением из расплава получен гомогенный образец, что указывает на конгруэнтный характер плавления соединения.

В качестве исходной модели кристаллической структуры использованы данные для изоструктурного соединения $KZrCuS_3$ ромбической сингонии, пр.гр. Cmcm, структурный тип $KZrCuS_3$. Рассчитаны параметры э. я. $BaSmCuS_3$: a = 4.0653 Å, b = 13.4335 Å, c = 10.3610 Å, V = 565.82(7) Å^3, Z = 4, $d_{выч.}$ = 5.251(8) г/см^3 (рис. 1).

По данным порошковой рентгеновской дифракции кристаллическая структура сложного сульфида BaSmCuS3 имеет слоисто-блочное строение (рис. 2). Параметры структуры представлены в таблицах 1, 2. Ионы Ba, Sm, Cu занимают независимые кристаллографические позиции. Тетраэдры CuS_4, сочлененные вершинами атомов S, образуют непрерывные цепочки вдоль оси a. Атом Sm является шапкой двух тетраэдров SmS_4 (КЧ = 6), образуя вдоль оси b непрерывные цепочки и двумерную сетку в плоскости a-c. В соединении $BaSmCuS_3$ каждый ион Ba координирован шестью атомами серы и образует тригональную призму BaS_6, занимающую пространство между слоями CuS_4 и SmS_4.

Таким образом, проведенные структурные исследования показывают, что структура соединения $BaSmCuS_3$ описывается двумерными слоями $SmCuS_3$ в плоскости *a-c*, образованными искаженными тетраэдрами CuS_4 и тетраэдрами SmS_4, между которыми располагаются ионы Ba.

Таблица 1. Межатомные расстояния (d) в структуре $BaSmCuS_3$

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Sm-S(1)	4x2.959(2)	Ba-S(1)	4x3.035(0)	Cu-S(1)	2x2.1906
Sm-S(2)	2x2.761(4)	Ba-S(2)	2x3.070(7)	Cu-S(2)	2x2.5149
<Sm-S>	2.893(3)	<Ba-S>	3.046(9)	<Cu-S>	2.352(8)

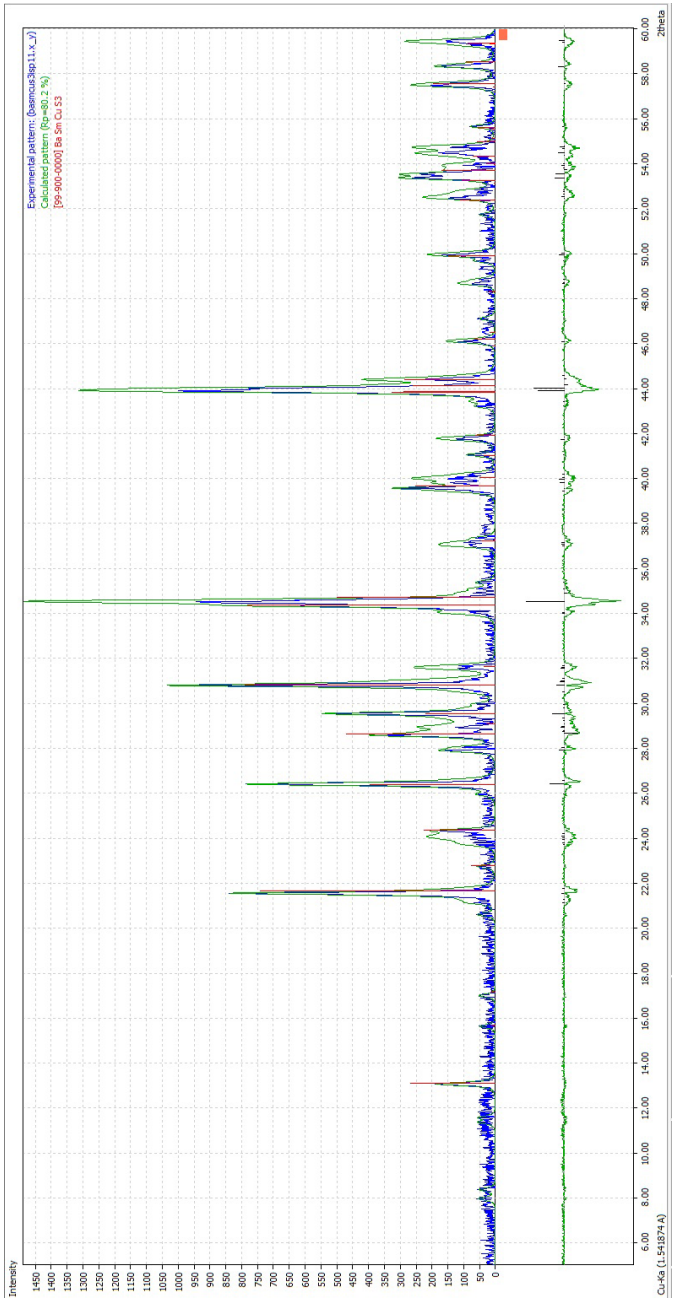


Рис. 1. Дифрактограмма пробы соединения $BaSmCuS_3$. Условия съемки: Cu K_α (λ = 1.54184 Å), Ni-фильтр

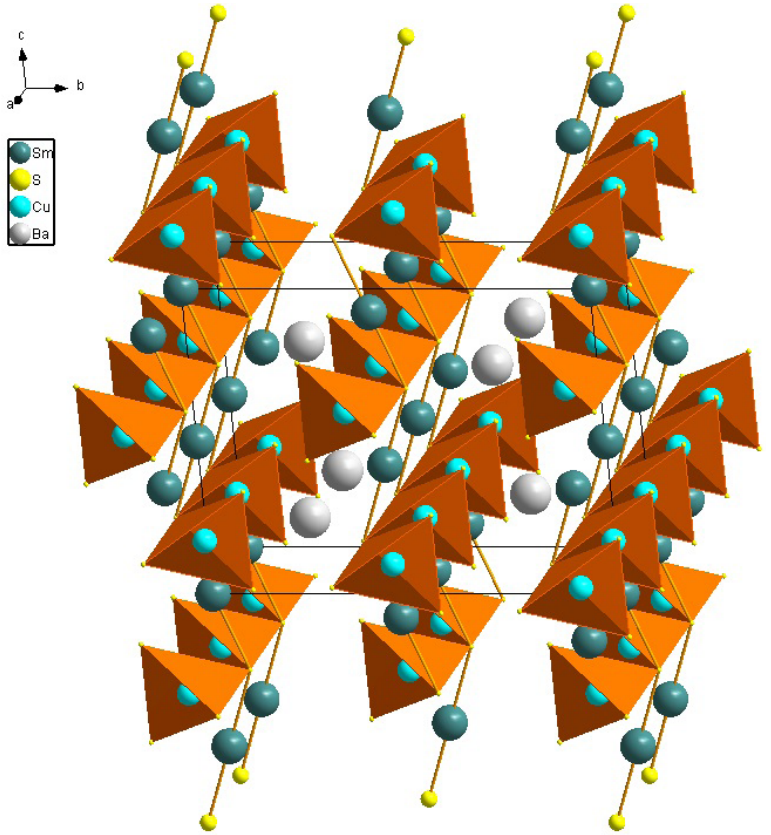


Рис. 2. Дифрактограмма пробы соединения $BaSmCuS_3$.
Условия съемки: Cu K_α (λ = 1.54184 Å), Ni-фильтр

Таблица 2. Основные валентные углы (*w*) в структуре $BaSmCuS_3$

Угол	*w*, °	Угол	*w*, °	Угол	*w*, °
S(2)SmS(2)	180.000	S(2)BaS(2)	82.910	S(1)CuS(1)	99.176
S(2)SmS(1)	93.697	S(2)BaS(1)	144.853	S(1)CuS(2)	112.432
S(2)SmS(1)	86.303	S(2)BaS(1)	86.032	S(2)CuS(2)	107.869
S(1)SmS(1)	86.782	S(1)BaS(1)	66.673		
S(1)SmS(1)	93.218	S(1)BaS(1)	120.088		
S(1)SmS(1)	180.000	S(1)BaS(1)	84.106		

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $BaYb_2S_4$

© 2015 Т. М. Бурханова[1], А. В. Соловьёва[2], Л. В. Митриковская[1]

[1]Тюменский государственный университет
[2]Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности
e-mail: burhanova-t@mail.ru, тел.: 8 (3452) 468024, факс: 8 (3452) 468024

Соединение $BaYb_2S_4$ синтезировали из простых сульфидов BaS, Yb_2S_3. BaS получали из $BaSO_4$ марки ос.ч. в потоке водорода при температуре 1100—1150 К. Сульфид иттербия получен из оксида Yb_2O_3 марки ИбО-И, сквозь слой оксида при температуре 1350—1370 К пропускали поток сульфидирующих агентов (H_2S, CS_2). Чистоту получаемых сульфидов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) до исчезновения сторонних рефлексов.

Шихта, приготовленная из смеси исходных сульфидов, взятых в соотношении 1 BaS: 1 Yb_2S_3, сплавлялась в графитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор, воздействием токов высокой частоты. Для предотвращения окисления плавление проводилось в потоке аргона. Получены литые образцы.

Образцы $BaYb_2S_4$, полученные кристаллизацией из расплава, по данным РФА и микроструктурного анализа, гомогенные, что указывает на конгруэнтный характер плавления соединения. Параметры элементарной ячейки полученного соединения $BaYb_2S_4$ были рассчитаны на основе данных справочника [1], в котором приведены параметры элементарной ячейки и СТ $CaFe_2O_4$, что позволило рассчитать, $a = 1{,}200$ нм, $b = 1{,}429$ нм, $c = 0{,}397$ нм. Микротвердость образцов соединения $BaYb_2S_4$ составляет 3700 МПа (P = 0.050 кг).

Методом Ритвельда была найдена степень соответствия между экспериментальной и теоретической дифрактограммой, рассчитанной по рентгенометрическим данным изоструктурного соединения $CaFe_2O_4$ (рис. 1).

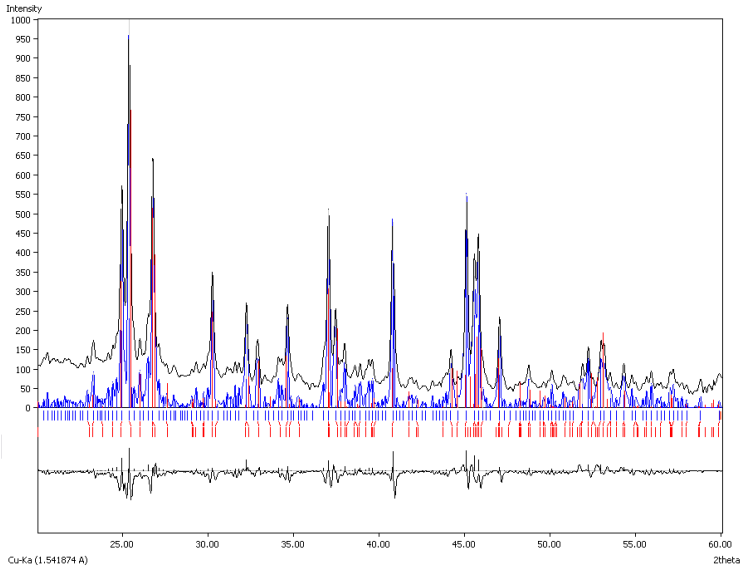


Рис. 1. Дифрактограмма пробы соединения $BaYb_2S_4$.
Условия съемки: Cu K_α ($\lambda = 1.54184$ Å), Ni-фильтр

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Böhm M., Huber G., MacKinnon A., Scharmann A., Scharmer E.-G.* Physics of Ternary Compounds // Physik Der Ternären Verbindungen. P. 267. [Электронный ресурс]. URL: http://books.google.ru/books?id=suSjL5FLV30C&pg=PA267&lpg=PA267&dq=BaYb2S4&source=bl&ots=Xq1TItmYX&sig=Jge7J5hTq5O1dX5kTXGP5TeQvtI&hl=ru&sa=X&ei=Sd2vU4ykIMLm4QSx64DYCA&ved=0CDIQ6AEwBA#v=onepage&q=BaYb2S4&f=false.

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ Cu_2Se-Cu_3AsSe_4-Se

© 2015 З. Т. Гасанова[1], Л. Ф. Машадиева[2], Р. Дж. Мирзоева[1], М. Б. Бабанлы[2]

[1]Бакинский государственный университет
[2]Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА
e-mail: babanlymb@gmail.com

Тройная система Cu-As-Se интересна тем, что как ее кристаллические, так и стеклообразные сплавы являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, оптическими и др. практически важными свойствами, а также ионной проводимостью [1—3]. Однако, несмотря на большое число опубликованных работ, общая картина фазовых равновесий в этой системе до настоящего времени точно не установлена.

Учитывая это, нами предпринято комплексное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu-As-Se. В работах [3, 4] были изучены твердофазные равновесия в этой системе и термодинамические свойства образующихся в ней тройных соединений.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в подсистеме Cu_2Se-Cu_3AsSe_4-Se.

Соединения Cu_2Se и Cu_3AsSe_4 синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в стехиометрических соотношениях в кварцевых ампулах в двухзонной наклонной печи в условиях вакуума (~10^{-2} Па). Сплавы для исследования фазовых равновесий готовили сплавлением этих соединений и элементарного селена также в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом при температурах на ~30—50 ° ниже солидуса в течение 600—800 ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термопары), РФА (дифрактометр X-Pert, Philips, CuK_α-излучение) и СЭМ (Philips-XL30 FEG).

На основании полученных экспериментальных данных построены Т-х диаграммы боковых систем Cu_2Se-Cu_3AsSe_4(I) и Cu_3AsSe_4-Se (II), ряда внутренних политермических разрезов и проекция поверхности ликвидуса системы Cu_2Se-Cu_3AsSe_4-Se.

Установлено, что обе боковые составляющие квазибинарны, (I) относится к эвтектическому типу (743 К), а (II) — характеризуется наличием монотектического (713 К) и эвтектического (490 К) равновесий.

Поверхность ликвидуса системы Cu_2Se-Cu_3AsSe_4-Se состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации высокотемпературных модификаций Cu_2Se и Cu_3AsSe_4. Поле первичной кристаллизации элементарного селена вырождено. В системе имеется широкая область расслаивания двух жидких фаз. Кривая эвтектического равновесия $L \leftrightarrow Cu_2Se + Cu_3AsSe_4$, исходящая из боковой системы (I), проходя через область расслаивания, преобразуется в нонвариантное монотектическое равновесие $L_1 \leftrightarrow L_2 + Cu_2Se + Cu_3AsSe_4$ (690 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабанлы М. Б., Юсибов Ю. А., Абишев В. Т.* Трехкомпонентные халькогениды на

основе меди и серебра. Баку: Изд. БГУ, 1993. С. 342.

2. *Иванов-Щиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела. Т. 1. Изд. С.-Петерб. ун-та, 2000. С. 616.

3. *Бабанлы М. Б., Юсибов Ю. А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: изд. Элм., 2011. С. 306.

4. *Babanly M. B., Yusibov Y. A, Babanly N. B.* The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in several systems. Ed. S. Kara. Intechweb. Org. 2011. P. 57—78.

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА СБОРКУ J-АГРЕГАТОВ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC

© 2015 О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, Т. С. Шатских, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет
e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru, тел.: 8 (473) 2208780, факс: 8 (473) 2208780

Полиметиновые красители, в силу их уникальных свойств, могут выступать в качестве эффективных сенсибилизаторов. Основным структурным свойством является склонность к высокоупорядоченной J-агрегации мономеров красителей. Существенной особенностью также являются характерные для многих полиметиновых красителей изомерные трансформации [1]. В настоящее время практический интерес представляют гибридные ассоциаты J-агрегатов полиметиновых красителей с коллоидными квантовыми точками (КТ), что обусловлено перспективой их применения в качестве люминесцентных маркеров биообъектов [2]. Актуальными для этих целей являются J-агрегаты полиметиновых красителей, обладающих высокоинтенсивными и селективными полосами оптического поглощения и фотолюминесценции, а так же КТ Ag_2S, для которых характерна рекомбинационная люминесценция в области 1100—1300 нм. При сопряжении КТ Ag_2S с J-агрегатами полиметиновых красителей возможно эффективное возбуждение ИК люминесценции из области поглощения красителем (600—700 нм), приходящейся на область терапевтического окна прозрачности биотканей [3]. Для эффективной работы таких систем в качестве биометок и маркеров важным является исследование влияния окружения на сборку J-агрегатов красителя и их физико-химические свойства, в том числе влияние их сопряжения с КТ.

Данная работа посвящена исследованию абсорбционных и люминесцентных свойств гибридных ассоциатов, сконструированных из коллоидных КТ Ag_2S, синтезированных золь-гель методом в желатине, и молекул полиметинового красителя пиридиниевая соль 3,3'-ди-гамма-сульфопропил-4,5,4',5'-дибензо-9-этилтиакарбоцианинбетаин (DEC). Сопряжение КТ Ag_2S с молекулами красителя DEC осуществляли введением этанольного раствора красителя в желатиновый золь в концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ м. д. (моль DEC/моль КТ). Полученные смеси наносили на кварцевые пластины и высушивали. Образцами сравнения служили нанесенные аналогичным образом на кварцевые пластины желатиновые пленки, содержащие молекулы DEC в количестве, эквивалентном вводимому в желатиновый золь с КТ.

В электронных спектрах поглощения гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S и красителя DEC наблюдали два максимума поглощения на длине волны λ_1 = 632 нм и λ_2 = 660 нм (рис. 1а.), которые согласно литературным данным [1] принадлежат $J_{цис}$— и $J_{транс}$-агрегатам этого красителя, соответственно.

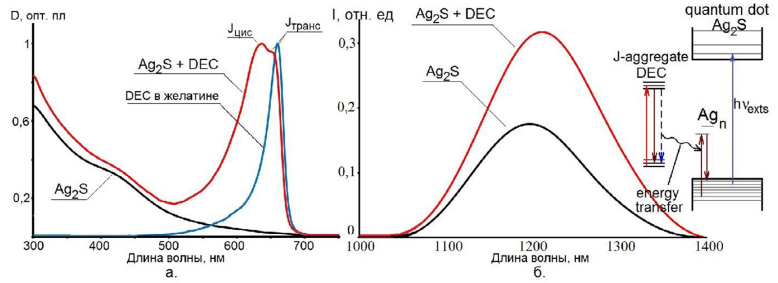


Рис. 1. Электронный спектр поглощения (а); Спектр люминесценции в ИК области (б)

В то время как взаимодействие этанольного раствора красителя DEC с раствором желатина приводит к образованию J-агрегатов одной пространственно-изомерной транс-формы (рис. 1а.). Важно то, что для данного красителя в растворе наиболее устойчивой изомерной формой является моно-цис-форма, так как она энергетически выгодна в силу того, что одноименно-заряженные сульфопропильные группы повернуты в разные стороны относительно полиметиновой цепи.

Однако, сборка высокоупорядоченных J-агрегатов *цис*-изомерной формы затруднена вследствие кулоновского отталкивания между молекулами, обусловленного наличием отрицательно заряженных заместителей по обе стороны от полиметиновой цепи. Отметим, что получение *цис*-J-агрегатов в растворе требует определенных условий, таких как: температура ~5 °С, полярность растворителя. При сопряжении КТ Ag_2S с молекулами красителя DEC зафиксировано образование J-агрегатов двух изомерных форм, что может характеризоваться как проявление взаимодействия между КТ и молекулами красителя. Но, вероятно, часть красителя в результате взаимодействия с КТ Ag_2S формируется в виде *цис*-J-агрегатов, а образование *транс*-J-агрегатов обусловлено взаимодействием красителя с желатиновым слоем. Важно отметить, что как в растворах DEC, так и их смесей с КТ Ag_2S, положение максимума J-полосы поглощения практически неизменно, вероятно, присутствие КТ Ag_2S не влияет на распределения π — электрон ной плотности в J-агрегате.

Взаимодействие КТ Ag_2S с молекулами красителя DEC приводит к увеличению интенсивности люминесценции в полосе КТ Ag_2S (1200 нм), при возбуждении из области поглощения красителем излучением с длиной волны 660 нм (рис. 1б.). Возможно, возбуждение люминесценции КТ Ag_2S происходит с участием дефектных уровней, расположенных в «запрещённой зоне», так как энергия кванта для 660 нм равна 1.87 эВ, что меньше энергии, необходимой для возбуждения межзонного перехода КТ Ag_2S. Дефекты кристаллической структуры характерны для КТ Ag_2S, вследствие склонности сульфида серебра к нестехиометрии, и выражаются примесным поглощением с длинноволновой стороны относительно экситонного перехода в электронных спектрах поглощения. Присутствие дефектных уровней приводит к интенсивной безызлучательной релаксации энергии через дефекты. Таким образом, при соответствии энергетических уровней КТ Ag_2S и молекул красителя возможно эффективное взаимодействие между двумя системами. Вероятно, что при оптическом возбуждении длиной волны 660 нм ассоциата КТ Ag_2S с J-агрегатами DEC возможен эффективный перенос энергии электронного возбуждения между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шапиро Б. И., Белоножкина Е. А., Кузьмин В. А.* Цис- и транс- агрегаты тиатриметинцианиновых красителей // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1—2. С. 92—98.

2. *Murti Sh. K* Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges // Int. J. Nanomedicine. 2007. V. 2. No. 2. P. 129—141.

3. *Jurney P., Agarwal R., Singh V., Roy K., Sreenivasan S. V., Shi L* Size-Dependent Nanoparticle Margination and Adhesion Propensity in a Microchannel // J. Nanotechnol. Eng. Med. 2013. V. 4. No. 2. P. 031002.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ C_{44} ПРИ НАГРЕВЕ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

© 2015 В. П. Дан[1], Н. М. Барбин[1,2], Д. И. Терентьев[1], С. Г. Алексеев[1,3]

[1]Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
[2]Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург
[3]НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: danvp_92@mail.ru, тел.: 8 (343) 3608108

Углеродные наночастицы обладают рядом уникальных свойств, значительной мере зависящих от их качества, таких, как: электропроводность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, диамагнитные свойства [1]. Наличие данных свойств определяется высокой прочностью углерод-углеродных связей, колоссальной прочностью упаковки атомов, отсутствием (или незначительно малой плотностью) дефектов структуры [2].

Однако углеродные наноматериалы недостаточно хорошо изучены с точки зрения пожарной опасности. Трудно предсказать поведение углеродных наноматериалов при нагревании в различных средах.

В работе изучалось поведение наноуглерода C_{44} при нагревании в атмосфере аргона при давлении 10^5 Па. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [3, 4]. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [5].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [6, 7].

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе C_{44}-Ar.

В температурном диапазоне от 2473 К до 4073 К концентрация компонента C_3 возрастает и практически достигает $10^{-2,46}$ мол. дол.. При дальнейшем увеличении температуры до 4273 К концентрация уменьшается до $10^{-2,52}$ мол. дол..

В температурном интервале от 2573 К до 4273 К концентрация компонента C параболически увеличивается и достигает $10^{-2,74}$ мол. дол.

Концентрация компонента C_2 в температурном диапазоне от 2673 К до 4273 К возрастает и достигает $10^{-2,94}$ мол. дол..

В температурном интервале от 2873 К до 3973 К концентрация компонента C_5 увеличивается до $10^{-3,73}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 4273 К уменьшается до $10^{-4,06}$ мол. дол..

Концентрация компонента C_4 в температурном интервале от 2973 К до 4073 К увеличивается до $10^{-4,24}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 4273 К концентрация компонента уменьшается до $10^{-4,35}$ мол. дол..

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе C_{44}-Ar.

В температурном диапазоне от 473 К до 3573 К преобладают следующие компоненты: C_2 и C, концентрация которых превышает 10^{-1} мол., дол., C_3, C_5 и C_4, концентрация которых превышает 10^{-2} мол. дол.

В температурном диапазоне от 3373 К до 3973 К резко возрастает концентрация следующих компонентов: C_{94}, концентрация которого в данном температурном диапазоне превышает 10^{-1} мол. дол., C_{84} и C_{90}, концентрация которых превышает 10^{-2} мол. дол., C_{76}, C_{70}, концентрация которых превышает 10^{-3} мол. дол., C_{60}, C_{56}, C_{50}, концентрация которых превышает 10^{-4} мол. дол., C_{44}, C_{32} и C_{28} с концентрацией более 10^{-5} мол. дол.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что изменение температуры приводит к увеличению числа аллотропных элементов в системе.

При давлении 10^5 Па углерод в системе распределяется следующим образом: в температурном интервале от 473 К до 773 К наблюдается резкое уменьшение процентной доли элемента $C_{(c)}$ и переход его в $C_{(s1)}$, содержание которого достигает 99 мол. %. При температуре от 773 К до 3473 К наблюдается уменьшение содержания $C_{(s1)}$ до 50 мол. %. При этом в системе появляются такие элементы, как $C_{2(s1)}$, содержание которого достигает 28 мол. %, $C_{3(s1)}$ с концентрацией 9 мол. %, $C_{4(s1)}$ и $C_{5(s1)}$, концентрация которых не превышает 3 мол. %.

При дальнейшем повышении температуры от 3473 К до 3673 К в системе наблюдается уменьшение содержания всех вышеуказанных элементов и вместе с тем появление следующих элементов: $C_{94(s1)}$, концентрация которого достигает 53 мол. %, $C_{84(s1)}$ с концентрацией 7 мол. %, $C_{90(s1)}$ с концентрацией 6 мол. %, $C_{76(s1)}$ с концентрацией 1 мол. %.

При температуре от 3673 К до 3973 К содержание элементов $C_{94(s1)}$, $C_{84(s1)}$, $C_{90(s1)}$, $C_{76(s1)}$ уменьшается, что способствует появлению и переходу в газовую фазу таких элементов, как C_2 с концентрацией 9 мол. %, C_5 с концентрацией 6 мол. %, C с концентрацией 4 мол. %, C_4, C_3, C_+, C_-, C_{2+} и C_{2-} с концентрацией 1 мол. % и менее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения / перевод с англ. Е. С. Головина, О. А. Цуханова. М.: Мир, 1965. С. 257.

2. *Колокольцев С. Н.* Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: учебн. пос. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. С. 296.

3. *Barbin N. M., Terentiev D. I., Alekseev S. G., Tuktarov M. A., Romenkov A. A.* Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. Book of abstracts. The 33rd international symposium «Scientific basis for nuclear waste management». St. Petersburg, 2009. P. 133.

4. *Barbin N. M., Terentiev D. I., Alekseev S. G., Tuktarov M. A., Romenkov A. A.* Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment // Material research society symposium proceeding. 2009. V. 1193. P. 359—366.

5. *Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. С. 352.

6. *Гуревич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд-е в 4-х томах. М.: Наука, 1982. С. 8540.

7. *Алемасов В. Е., Дергалин А. Ф., Тишин А. П.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник. В 5 томах. М.: ВНИИТИ, 1971. С. 6350.

НЕКОТОРЫЕ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Tl-Fe-Se

© 2015 **Я. И. Джафаров[1], С. Г. Султанова[1], Л. Ф. Машадиева[2], М. Б. Бабанлы[2]**

[1]Бакинский государственный университет
[2]Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА
e-mail: rahimoglu@mail.ru

Халькогениды переходных элементов представляют интерес для получения полупроводниковых и магнитных материалов.

Железо с таллием образует селениды составов $TlFeSe_2$ [1, 2] и $TlFe_2Se_2$ [3]. Соединение $TlFeSe_2$ плавится конгруэнтно при 900 К [2] и кристаллизуется в моноклинной структуре (Пр.гр. C2/m) [1], а $TlFe_2Se_2$ имеет тетрагональную структуру типа $BaFe_2As_2$ [3].

Фазовые равновесия в системе Tl-Fe-Se практически не изучены. В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в этой системе по разрезам Tl_2Se-$TlFeSe_2$(I), TlSe-$TlFeSe_2$(II), Tl_2Se-3Fe (III) и $TlFeSe_2$-4Fe (IV).

Соединения Tl_2Se, TlSe и $TlFeSe_2$ синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах. Все три соединения плавятся конгруэнтно и поэтому кристаллизуются из стехиометрических расплавов в однофазном виде.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Определенные нами температуры плавления составляли 660±3К (Tl_2Se) и 615±3К (TlSe), что в пределах погрешности соответствует литературным данным [4], а для $TlFeSe_2$ (860±3К) значительно отличаются от результатов [2].

Сплавы исследуемых систем готовили сплавлением исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах. По данным ДТА выборочных составов литых негомогенизированных сплавов определили температуры отжига (~30—50 ° ниже солидуса), при которых их выдерживали в течение 600—800 ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

На основании совокупности полученных экспериментальных данных построены фазовые диаграммы вышеуказанных систем.

Установлено, что разрезы (I)—(III) практически квазибинарны. (I) и (II) относятся к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений, а система (III) характеризуется наличием монотектического и эвтектического равновесий. В системе (IV) подтверждено образование тройного соединения $TlFe_2Se_2$ и показано, что оно плавится инконгруэнтно при 1035 К. Однако, данная система в целом неквазибинарна, так как проходит через поле первичной кристаллизации моноселенида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klepp K., Boller H.* Die Kristallstruktur von $TlFeSe_2$ und $TlFeSe_2$ // Monatsh.Chem.. 1979. B110. P. 1045—1055.

2. *Гасанов А. И., Керимова Э. М., Гасанов Н. З., Сеидов Ф. М., Искендерова П. М.* // Beynəlxalq Konfrans «Fizika-2005». 2005. Баку. P. 676—678.

3. *Zhang L., Singh D. J.* Density Functional Study of the Over-Doped Iron Chalcogenide: $TlFe_2Se_2$ with $ThCr_2Si_2$ structure // Phys. Rev. B. 2009. V. 79(9). P. 4528.

4. *Ed. T. B. Massalski* Binary alloy phase diagrams, second edition // ASM International Materials park. Ohio, 1990. V. 3. P. 3589.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Cu_2S-Ag_2S-GeS_2

© 2015 **Я. И. Джафаров[1], С. Г. Султанова[1], Л. Ф. Машадиева[2], М. Б. Бабанлы[2]**

[1]Бакинский государственный университет
[2]Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА
e-mail: rahimoglu@mail.ru

В работе сообщаются результаты термодинамических исследований квазитройных систем $Tl_2S(Se)$-$Sb_2S(Se)_3$-$Bi_2S(Se)_3$ (A). В качестве осного метода исследования использовано измерение э. д. с. обратимых концентрационных элементов (относительно таллия) с жидким электролитом. Проанализированы особенности применения метода э. д. с. к квазитройным системам. Особое внимание уделено анализу поведения парциальных термодинамических функций (ПТФ) в гетерогенных областях.

В системах (A) разрезы $TlSbS_2$-$TlBiS_2$, $TlSbSe_2$-$TlBiSe_2$ и Tl_9SbSe_6-Tl_9BiSe_6, являются квазибинарными. Первые два разреза образуют диаграмму состояния эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений. Диаграмма состояния последнего разреза характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях без экстремума.

Применение метода ЭДС к этим системам показало, что значения ЭДС концентрационных элементов в интервале температур 300—430 К являются воспроизводимыми. Это позволило использовать их для расчета термодинамических свойств твердых растворов $TlSb_XBi_{1-X}S(Se)_2$ и $Tl_9Sb_XBi_{1-X}Se_6$. Характер концентрационных зависимостей ПТФ таллия для систем $TlSbS(Se)_2$-$TlBiS(Se)_2$ находится в соответствии с их фазовыми диаграммами и ковенно указывает на эндотермический характер взаимодействия исходных тройных соединений при образовании твердых растворов. Кривые концентрационных зависимостей ПТФ таллия для системы Tl_9SbSe_6-Tl_9BiSe_6 имеют вид, характерный для систем с неограниченными твердыми растворами. Эти результаты, а также Т-х, Нμ-х диаграммы и зависимости параметров решетки от состава, свидетельствуют о том, что характер «межмолекулярных взаимодействий» в твердых растворах $Tl_9Sb_XBi_{1-X}Se_6$ близок к идеальному. Об этом свидетельствуют также результаты расчета кривых ликвидуса и солидуса системы Tl_9SbSe_6-Tl_9BiSe_6 в квазиидеальном приближении. Учитывая вышеизложенное, термодинамические функции твердых растворов $Tl_9Sb_XBi_{1-X}Se_6$ вычислены нами в приближении квазиидеального раствора.

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2015 Э. П. Домашевская[1], В. А. Терехов[1], С. Ю. Турищев[1], А. С. Прижимов[1], А. Н. Харин[1], Е. В. Паринова[1], Н. А. Румянцева[1], Д. С. Усольцева[1], Ю. Л. Фоменко[2], С. В. Беленко[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]ЗАО ВЗПП «Микрон», Воронеж
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Слои полуизолирующего кремния типа SIPOS (seminsulating polycrystalline silicon) получали на стандартно очищенных монокристаллических подложках кремния двух ориентаций Si (111) и Si (100) методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении в горизонтальном реакторе с горячими стенками при температуре 638 °C и давлении в реакторе P = 20 Па, с расходом силана 8 л/ч и добавлением закиси азота.

Исследования методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРЭС) и рентгеновской дифракции (РД) электронно-энергетического строения и фазового состава кремниевых слоев показывают, что добавление закиси азота в состав газовой среды реактора приводит к образованию аморфного кремния (рис. 1). Послойный фазовый анализ методом УМРЭС поверхностных слоев SIPOS до глубины 120 нм без разрушения образцов указывает на преобладание оксидных фаз в самых поверхностных слоях образцов толщиной около 10 нм (табл. 1 и 2).

Таблица 1

№ 49 SIPOS	a-Si: H%	c-Si%	$SiO_{0,47}$ %	$SiO_{1,3}$ %	SiO_2 %	Погр-ть, %
1 kV	36	0	60	4	0	6
2 kV	72	8	10	0	10	6
3 kV	71	9	9	0	11	6
6 kV	88	0	0	0	12	7

Таблица 2

№ 64 SIPOS	a-Si: H	c-Si	$SiO_{0,47}$	SiO_2	Погр-ть, %
1 kV	0	19	75	6	7
2 kV	0	85	15	0	3
3 kV	16	68	16	1	4
6 kV	6	80	11	3	5

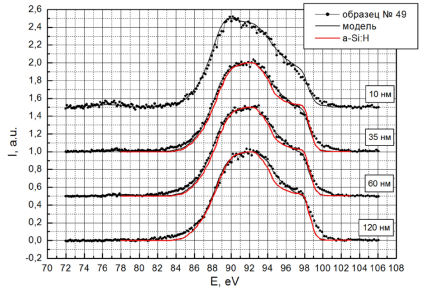


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры и послойный фазовый состав (в табл. 1) образца № 49 SIPOS/Si (111), содержащего около 20 % кислорода по данным РСМА

Некоторым условным порогом кристаллизации аморфных слоев SIPOS можно считать общее содержание в них несвязанного и связанного кислорода менее ~10 %, ниже которого вырастает нанокристаллический кремний со средними размерами кристаллов около 60—70 нм.

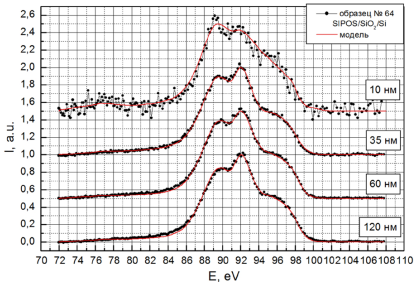


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры и послойный фазовый состав (в табл. 2) образца № 6464 SIPOS/SiO_2 (0,1)/Si (100), содержащего около 7 % кислорода по данным РСМА

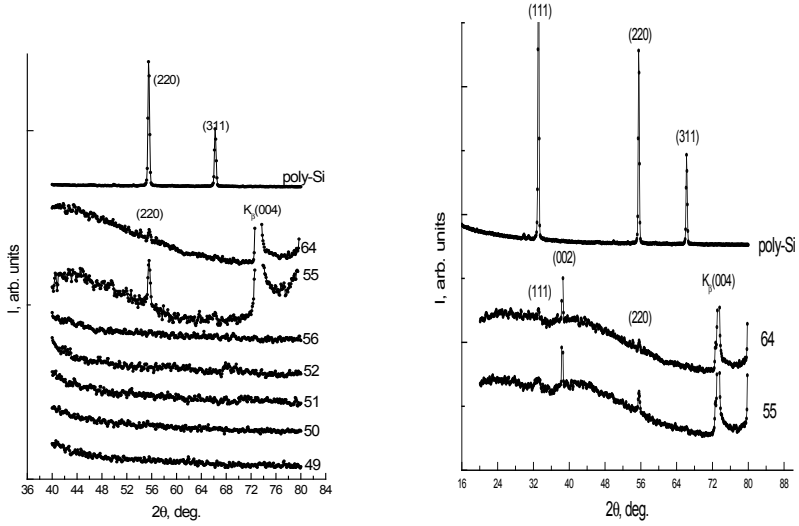


Рис. 3. Дифрактограммы аморфных и нанокристаллических образцов SIPOS/Si

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.574.21.0093. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0093.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ ГАЛОГЕНИД КАЛИЯ — ОКСИФОС Б — ВОДА

© 2015 А. М. Елохов[1], А. Е. Леснов[1], О. С. Кудряшова[2]

[1]Институт технической химии УрО РАН
[2]Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
e-mail: elhalex@yandex.ru, тел.: 8 (342) 2378246, факс: 8 (342) 2378262

Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в различных областях химии. Одним из перспективных направлений является развитие метода мицеллярной экстракции, в котором ПАВ используется в качестве фазообразователя и, в ряде случаев, экстрагента. Задача выбора температурно-концентрационных параметров осуществления процесса экстракции решается путем анализа фазовых диаграмм систем высаливатель — ПАВ — вода при различных температурах. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей образования области расслаивания в указанных системах с целью оптимизации подбора высаливателя и параметров осуществления процесса экстракции.

Визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений изучена растворимость в псевдотрехкомпонентных системах хлорид (бромид, иодид) калия — оксифос Б — вода в интервале температур 25—95 °С. Выбор оксифоса Б — калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат обусловлен его высокой экстракционной способностью по отношению к ряду ионов металлов [1, 2]. С целью исключения возможного взаимодействия катиона высаливателя с анионным фрагментом ПАВ, в качестве высаливателя использованы соли калия.

Изученные системы имеют идентичную топологию фазовых диаграмм. Обнаружены две области расслаивания и область монотектического равновесия. Область I образуется вследствие ограниченной растворимости в системе оксифос Б — вода и существует при температуре выше 79 °С, соответствующей нижней критической точке расслаивания (НКТР-I) и расположенной на стороне оксифос Б — вода. Введение высаливателя приводит к гомогенизации смеси, что свидетельствует о всаливающем действии галогенидов калия. Область II является результатом высаливающего действия галогенидов калия на оксифос Б и существует при температуре выше НКТР-II, лежащей на линии кристаллизации соли вблизи бинарной системы соль — вода. Увеличение температуры приводит к расширению областей расслаивания, причем область II расположена вблизи стороны соль — вода, а область I — примыкает к стороне ПАВ — вода.

Влияние природы высаливателя на температурно-концентрационные параметры существования области II можно проследить по зависимостям температуры помутнения от концентрации воды в смесях отвечающих разрезам, исходящим из вершины воды (рис. 1). Уменьшение концентрации воды в смеси приводит к снижению температуры помутнения вплоть до образования твердой фазы в области монотектического равновесия, смеси которой имеют постоянную температуру помутнения. Кривая, описывающая указанную зависимость, имеет точку перегиба (эффект аномального снижения температуры помутнения). Размеры аномальной области увеличиваются в ряду KCl < KBr < KI, то есть с уменьшением степени гидратации аниона высаливателя и увеличением его всаливающего действия. Размер аномальной области уменьшается с увеличением соотношения высаливатель: ПАВ, что свидетельствует о доминирующем влиянии высаливателя на ее образование.

Высаливающую способность соли в зависимости от температуры определяли по коэффициенту распределения оксифоса Б на предельной ноде монотектического равновесия и по зависимостям температуры помутнения от приведенной концентрации высаливателя (отношения концентрации соли к ее растворимости при температуре помутнения смесей) при постоянной концентрации ПАВ. В целом всаливающая способность для области I и высаливающая области II увеличивается в ряду KI < KBr < KCl. Наиболее перспективной для осуществления экстракции является система KCl — оксифос Б — вода при температурах выше 50 °С.

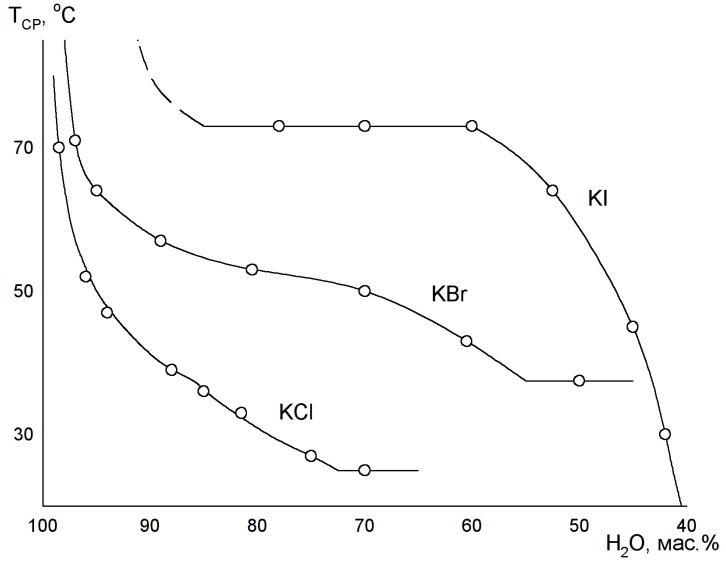


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения от концентрации воды в смесях, соответствующих разрезу соль: ПАВ = 15:1

Таким образом, исследованные системы согласуются со схемой топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль — бинарный растворитель, когда соль обладает всаливающим-высаливающим действием, а двойная система жидкость — жидкость характеризуется НКТР [3]. Предложен способ сравнения высаливающей способности неорганических солей, основанный на анализе зависимостей температуры помутнения от приведенной концентрации соли. На примере галогенидов лития и натрия показана применимость данного способа для выбора эффективного высаливателя при разработке экстракционных методик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-96006-р-Урал-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудряшова О. С., Мохнаткина Н. Н., Леснов А. Е. и др.* Фазовые равновесия в системах вода — сульфаты щелочных металлов или аммония — оксифос Б // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1712—1714.

2. *Денисова С. А., Останина Н. Н., Леснов А. Е. и др.* Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода — оксифос Б — сульфат натрия // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 5. С. 475—478.

3. *Черкасов Д. Г.* Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием-высаливанием. Автореф. дис. … докт. хим. наук. Саратов, 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНИТОВ РЗЭ $LnMnO_3$ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2015 **Н. Н. Ефимов[1], А. В. Гавриков[1], П. С. Коротеев[1], Д. И. Кирдянкин[1], М. А. Кискин[1], М. Л. Ковба[2], А. В. Тюрин[1], Ж. В. Доброхотова[1], В. М. Новоторцев[1]**

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет
e-mail: nnefimov@narod.ru

В настоящее время манганиты редкоземельных элементов находят широкое применение благодаря наличию у этих веществ ценных магнитных и электрических свойств. Так, они используются в качестве катализаторов химических реакций, а также как основа материалов нагревательных элементов, электродов, и материалов, проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Открытие этого эффекта в манганитах редкоземельных элементов [1] инициировало многочисленные исследования этих веществ. Кроме того, в последние двадцать лет наблюдается значительный рост интереса к материалам, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств — мультиферроикам [2]. Среди широко исследуемых мультферроиков также выделяются манганиты РЗЭ $LnMnO_3$. Особый интерес к исследованию этих соединений начался после появления работы [3]. В настоящее время двойные оксиды с общей формулой $RMnO_3$ (Ln = La — Dy), кристаллизующиеся в орторомбической структуре (пр. гр. Pbnm), получают в большинстве случаев классическим твердофазным синтезом при стандартном давлении и достаточно высоких температурах (1100—1400 °C) или с использование золь-гель технологии. Манганиты тяжелых лантанидов (Ln = Ho — Lu, а также Y и Sc), кристаллизующиеся в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3cm$), также получают классическим твердофазным синтезом или с использованием гидротермального синтеза.

В последние годы, однако, все более широкое развитие получают методы синтеза оксидных материалов из прекурсоров — молекулярных предшественников — причем значительное внимание уделяется разработке методик синтеза, а также комплексной физико-химической характеризации новых потенциальных прекурсоров оксидных материалов. В случае манганитов РЗЭ работы в этом направлении начались с использования смесей гомометаллических прекурсоров (например, нитратов), взятых в стехиометрическом соотношении. Однако использование индивидуальных гетерометаллических 3*d*-4*f* комплексов в качестве прекурсоров смешанных оксидов является более перспективным, ибо при этом необходимое смешение (гомогенизация) основных компонентов — ионов металлов — обеспечивается уже на уровне комплекса-прекурсора.

Целью настоящей работы является предложение новых индивидуальных молекулярных прекурсоров для получения манганитов $LnMnO_3$, исследование термического поведения комплексов, оптимизация условий получения однофазных образцов $LnMnO_3$ орторомбической и гексагональной модификаций, а также исследование магнитного поведения полученных манганитов.

Впервые предложена и отработана методика получения координационных гетерометаллических карбоксилатных полимеров с атомами Mn и *4f*-металлов: $[Mn_3Ln_2(Piv)_{10}(NO_3)_2(MeCN)_2]_n$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd; Piv — анион триметилуксусной (пивалевой) кислоты). Методами ДСК и ТГА подробно изучено твердофазное термическое разложение комплексов $[Mn_3Ln_2(Piv)_{10}(NO_3)_2(MeCN)_2]_n$ (Ln = Nd, Sm, Eu). Показана принципиальная возможность получения смеси манганитов $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$ (в соотношении 1:1). Оптимизированы условия получения пленок смеси $NdMnO_3$ и $NdMn_2O_5$ с использованием температурной программы, позволившей проводить термолиз $[Nd_3Ln_2(Piv)_{10}(NO_3)_2(MeCN)_2]_n$ с контролируемой скоростью газовыделения (3 %/мин). С использованием метода электродвижущих сил (ЭДС) с кислород-ионным электролитом показано влияние толщины пленки на макрохарактеристики (в частности, термодинамические свойства) фаз, получаемых при термолизе.

Параллельно разработана методика получения так называемых неклассических гетерометаллических карбоксилатных прекурсоров — новых гетеролептических цимантренкарбоксилатов лантанидов $[Ln(CymCOO)(acac)_2(H_2O)]_n$ (Ln = Ho, Er, acac — ацетилацетонат-анион, Cym=$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_3$), в которых РЗЭ присутствует в виде ионов Ln^{3+}, а Mn связан с π-системой циклопентадиена и входит в составе заместителя в кислотном остатке. Методами ДСК и ТГА подробно изучено твердофазное термическое разложение новых комплексов, показана принципиальная возможность получения и проведен препаративный синтез манганитов $LnMnO_3$ при термолизе соответствующих комплексов на воздухе. Было проведено исследование магнитного поведения полученных гексагональных $HoMnO_3$ и $ErMnO_3$. Наличие для гексагонального $ErMnO_3$ антиферромагнитного перехода в области 79—80 K было подтверждено методом адиабатической калориметрии.

Работа по синтезу пивалатных координационных полимеров, их исследованию и получению манганитов в результате термолиза выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-00470 и НШ-1712.2013.3, работа по синтезу цимантренкарбоксилатов и исследованию магнитного поведения гексагональных манганитов — при финансовой поддержке РНФ № 14-14-13-00938

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramirez A. P.* Colossal magnetoresistance // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. No. 39. P. 8171—8199.

2. *Prellier W., Singh M. P. et al.* The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. No. 30. P. R803—R832.

3. *Kimura T., Goto T. et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. 2003. V. 426. No. 6962. P. 55—58.

ДВЕ ГИПОТЕЗЫ О ПУТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ (КАК ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ТАК И МЕТАЛЛИДОВ) В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2015 **А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, С. С. Березин, К. К. Черненко**

Воронежский государственный университет
e-mail: alzavr08@rambler.ru

В последнее время в геологических изданиях регулярно публикуются сообщения о нахождении в различных участках Земной коры образцов высокоактивных самородных металлов: простых веществ (Al, Mg, Zn, In [1, 2]) или интерметаллидных соединений (CuAl, $CuAl_2$ Ga_xAu_y и пр. [3, 4]). И хотя такие находки являются весьма редкими, в геологическом научном сообществе факт их природного происхождения, в основном, не оспаривается. Однако в химическом отношении проблема формирования

самородного алюминия и других активных металлов представляется вызовом. Действительно, перечисленные элементы обладают чрезвычайно высоким сродством к кислороду и по этой причине не могут формироваться в контакте с огромной частью пород (которые — почти все — представляют собой кислородные соединения), а также — длительно сохраняться в неизменном виде при контакте с кислородной атмосферой воздуха или влагой.

В настоящей работе рассматриваются возможные реакционные пути образования самородных фаз высокоактивных металлов и их соединений с другими металлами. Рассматриваются две гипотезы образования таких самородных металлов.

Гипотеза 1. Формирование фазы активного металла происходит в результате изменения температуры (вероятнее всего, при охлаждении) такой многокомпонентной фазы, которая

— граничит с твердой или жидкой фазой на основе активного металла;

— имеет такую границу области гомогенности со стороны чистого металла, которая очень заметно (по меньшей мере, на десятые мол. %) смещается при существенном варьировании температуры (на сотни Кельвина).

В наиболее простом случае — при возможности рассмотрения такой гипотезы в рамках бинарной или квазибинарной системы — соответствующая *T-x* диаграмма может выглядеть следующим образом (рис. 1).

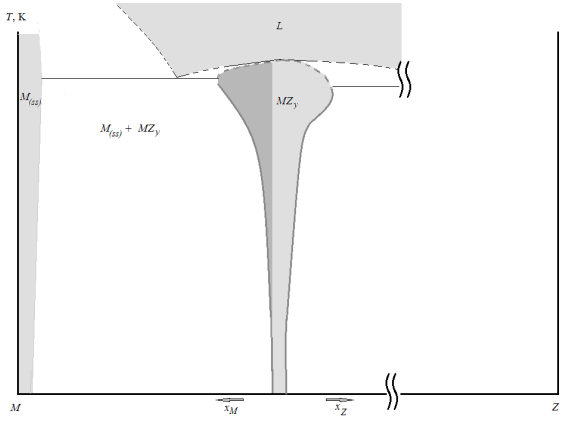


Рис. 1. Возможный вид *T-x* диаграммы системы *M-Z*, при котором фаза на основе активного металла *M* должна выделяться при охлаждении фазы MZ_y (точнее — при охлаждении составов, выделенных на области гомогенности MZ_y более темным цветом). *Z* — одно— или многоэлементный компонент

Отмечается, что в случае ретроградного характера солидуса, ограничивающего область гомогенности промежуточной фазы со стороны металла *M*, этот металл может выделяться в виде простого вещества — изначально в состоянии жидкой фазы. Обогащение металлом *M* этой промежуточной фазы может происходить под действием известных природных восстановителей (графита, карбидов, монооксида углерода и др.) например, по схеме (1).

$$xZ'' + \mathrm{C} \leftrightarrows \mathrm{C}Z_x' \qquad (1)$$

В реакции (1) Z'' обозначает неметаллический компонент промежуточной фазы, *x* — стехиометрический компонент, C — углерод в форме графита или карбида, CZ_x' — летучее соединение углерода, например, CO_2, CF_4 или

COF_2. Обогащение металлическим компонентом *M*, — т. е. смещение состава фазы в пределах ее области гомогенности, — является следствием удаления из промежуточной фазы неметаллического компонента *Z*. На правдоподобие схемы (1) указывают наблюдения Б. В. Олейникова, который сообщал о присутствии вкраплений графита и карбидов рядом с зернами самородного алюминия [1].

Отмечается, что соответствующие многокомпонентные системы, скорее всего, не могут быть силикатными или алюмосиликатными (с термодинамических позиций известные силикаты должны восстанавливаться перечисленными металлами), но могут оказаться, алюминатными или фторалюминатными.

Гипотеза 2 — трехэтапная транспортно-химическая схема. Предполагается, что исходным источником активного металла является его кислородное соединение. Транспортным агентом и восстановителем является магматический флюид, содержащий хлороводород в смеси с летучими восстановителями (CO, CH_4, H_2) На первом этапе хлороводород, взаимодействует с разогретой оксидной породой. Например, для алюминия и элементов подгруппы галлия устанавливающееся равновесие может быть записано как:

$$M_2O_3'' + 6\mathrm{HCl}' \leftrightarrows 2M\mathrm{Cl}_3' + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O}', \qquad (2)$$

где символы $''$ и $'$ относятся к твердой фазе и флюиду соответственно.

На втором этапе образовавшийся летучий трихлорид $M\mathrm{Cl}_3$ восстанавливается до монохлорида в ходе гомогенной реакции (3*а* или 3*б*):

$$M\mathrm{Cl}_3' + \mathrm{H}_2' \leftrightarrows M\mathrm{Cl}' + 2\mathrm{HCl}' \qquad (3a)$$

$$M\mathrm{Cl}_3' + \mathrm{CO}' \leftrightarrows M\mathrm{Cl}' + \mathrm{COCl}_2' \qquad (3б)$$

Наконец, на третьем этапе флюидный поток, содержащий моногалогенид $M\mathrm{Cl}$, проходит через породы с включениями фаз на основе малоактивных металлов (Cu, Ag, Au и др.), где активный металл захватывается этими фазами как геттерами:

$$3M\mathrm{Cl}' \leftrightarrows M\mathrm{Cl}_3' + 2M'' \qquad (4)$$

(в растворе геттера)

Накапливающийся в твердом или жидком растворе на основе благородного металла, активный элемент *M* может оставаться в составе геттера, давая при кристаллизации интерметаллид. Однако если происходит дальнейшее термическое разложение интерметаллида с селективной сублимацией и последующей конденсацией, то металл *M* может формироваться в состоянии простого вещества в полостях других пород.

В работе приводятся экспериментальные данные по проверке данной гипотезы в лабораторных условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-1013а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Олейников Д. Б., Округин А. В. и др.* // Записки Всесоюзного Минералогического общества, ч. CXIII «Новые минералы». 1984. Вып. 2. С. 210—215.

2. *Карпов Г. А., Мохов А. В.* Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки // Вулканология и Сейсмология. 2004. № 4. С. 41—49.

3. *Steinhardt P., Bindi L.* In search of natural quasicrystals // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. P. 092601—12 doi:10.1088/0034—4885/75/9/092601

4. *Barrie C. T., Nielsen F. W., Aussant C. H.* The Bisha Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposit, Western Nakfa Terrane, Eritrea // Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology. 2007. V. 102. P. 717—738.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПАРА (*in situ*) В ИССЛЕДОВАНИЯХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ga-I

© 2015 А. Ю. Завражнов[1], А. В. Косяков[1], А. В. Наумов[2], С. С. Березин[1], К. К. Черненко[1]

[1]*Воронежский государственный университет*
e-mail: alzavr08@rambler.ru
[2]*Институт вулканологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский*
e-mail: aither@bk.ru

Галогениды галлия перспективны для получения тонкослойных покрытий и вискеров полупроводниковых соединений галлия (GaN, GaP, GaAs и т. д.) [1, 2]. Согласно [1, 4, 5], исследование фазовых диаграмм малолетучих твердых галлий-содержащих фаз по методу третьего компонента, а также техники тонкого регулирования их состава в пределах областей гомогенности [3], базируются на реакции (1):

$$Ga'' + GaI_3' \rightleftarrows 3GaI', \qquad (1)$$

где Hal — любой галоген, кроме фтора; символ «″» отвечает конденсированному состоянию вещества, а символ «′» — пару.

Целью настоящей работы являлся поиск информативного и простого в подготовке эксперимента метода, позволяющего количественно определять состав пара на примере системы Ga-I, а также изучение гомогенных и гетерогенных равновесий в системе Ga-I.

В качестве основы такого метода было предложено *in situ* сканирование электронных спектров поглощения пара при различных температурах для получения количественной информации о составе пара. Для решения этой задачи использовали установку на базе монохроматора МДР-41, совмещенную с цилиндрической печью. В экспериментах в эту печь помещалась оптическая кварцевая кювета, содержащая исследуемые вещества. Описываемая установка позволяла сканировать абсорбционные спектры при температурах от 300 до 800 °C в диапазоне длин волн 200—800 нм с шагом 0,01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0,02 нм.

Для достижения поставленной цели последовательно изучали: равновесия в насыщенном и ненасыщенном парах, получаемых испарением трийодида галлия; обратимое взаимодействие ненасыщенного (относительно йодидов галлия) пара с металлическим галлием.

В первом случае в кювету вводили трийодид галлия в микроколичествах 10^{-8}—10^{-6} моль (10^{-6}—10^{-4} г). Количество введенного йода уточняли после эксперимента с помощью дополнительного исследования, в котором кювету вскрывали и вводили подкисленный раствор пероксида водорода. Образующийся элементарный йод экстрагировали толуолом, а содержание йода определяли спектрометрически.

Для паров трийодида галлия при умеренных температурах ($110 < T < 500$ °C) на спектрах (рис. 1) всегда четко проявлялись три широкие полосы с максимумами вблизи 220, 245 и 265 нм, причем первая из полос, согласно [7], принадлежит молекулярной форме GaI_3. С учетом того, что, согласно [8], при невысоком давлении пар состоит практически только из молекул мономера, а температурная зависимость давления насыщенного пара GaI_3 известна [7], оказывалось возможным найти температурную зависимость парциального давления GaI_3 в равновесии $S_{GaI_3} \rightleftarrows V_{GaI_3}$.

Для ненасыщенных паров, полученных полным испарением GaI_3 при температурах выше 500 °C, наблюдается заметное изменение спектра, что связано с обратимым разложением трийодида галлия на монойодид галлия (который имеет широкую полосу поглощения при 310 нм и группу полос при 386—398 нм — рис. 1) и йод:

$$GaI_3' \rightleftarrows GaI' + I_2' \qquad (2)$$

$$I_2' \rightleftarrows 2I' \qquad (3)$$

Ограничиваясь приближениями о: *а*) присутствии в паре только молекул GaI_3, GaI, I_2 и I; *б*) неизменности формы и интенсивности полос светопоглощения при изменениях температуры; и *в*) идеальности газа; а также учитывая литературные данные по равновесию (3), рассчитывали температурную зависимость константы равновесия (2). Полученные результаты в сравнении с литературными данными представлены на рис. 2.

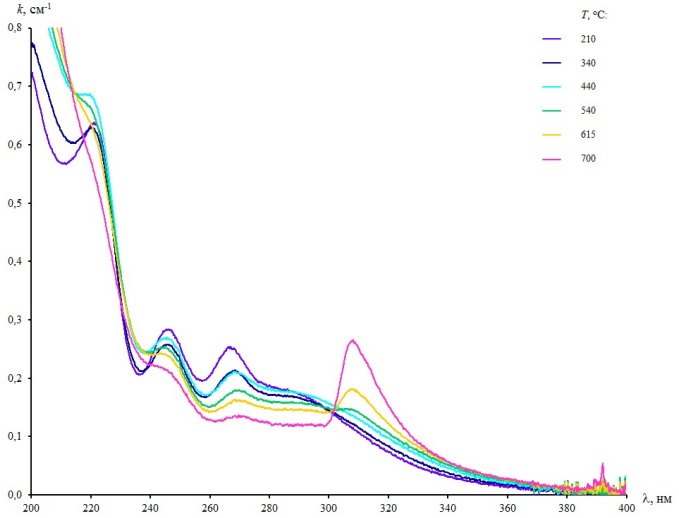


Рис. 1. Спектры ненасыщенных паров, полученных испарением GaI_3 при различных температурах, $C^{\circ}_{GaI_3} = 0{,}027$ моль/м³

В работе также исследовали гетерогенное двухфазное равновесие жидкого галлия с паром йодидов галлия (равновесие 1). В отличие от гомогенного равновесия, полоса с $l_{max} \approx 310$ нм (характерная для GaI) начинала наблюдаться в спектрах при гораздо меньших температурах. Более того, в тех случаях, если в экспериментах использовали малые концентрации йодидов, паровая фаза практически целиком состояла из молекул GaI уже при температурах свыше 600 °C. Рассчитанные значения парциальных давлений паров йодидов позволили получить температурную зависимость константы равновесия (1) — рис. 3. Отмечается хорошая корреляция полученных данных с результатами работ [5] и [7].

Таким образом, в ходе работы, помимо проверки метода, были получены данные о составе пара и константе равновесия в системе Ga-I, что может быть использовано в последующих исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-03-1013а.

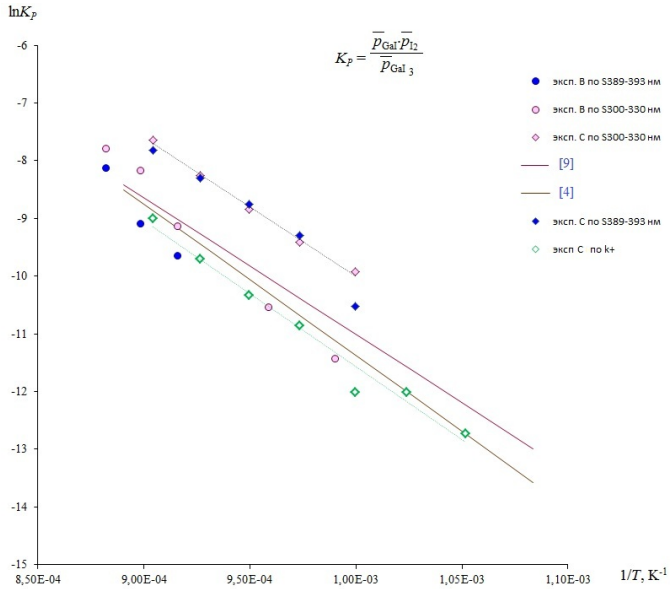


Рис. 2. Температурная зависимость константы K_p.
Данные настоящей работы и литературные данные [4], [7]

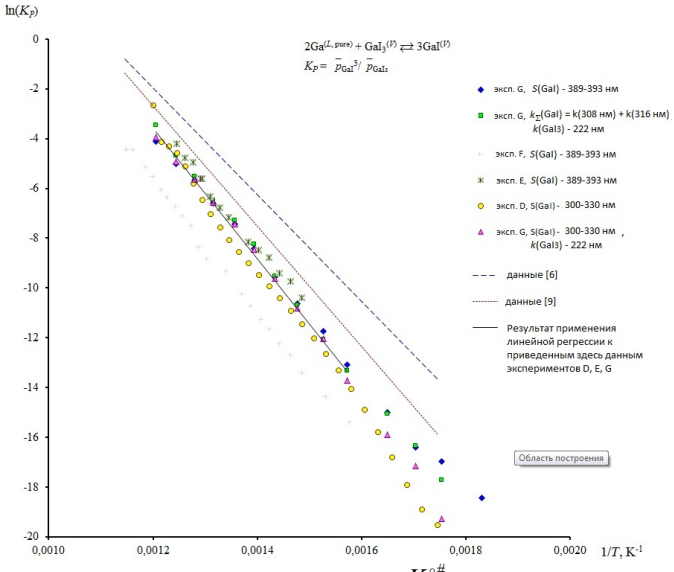


Рис. 3. Температурная зависимость константы $K_P^{\circ\#}$ гетерогенного равновесия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cumberland R. W.* Thermal Control of Metathesis Reactions Producing GaN and InN // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 47. No. 105. P. 11922—11927.

2. *Kitsinelis S.* A strategy towards the next generation of low pressure discharge lamps: lighting after mercury // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 045209 (8pp).

3. *Zartsyn I. D.* Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. I. Theory of selective chemical vapor transport // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2007. V. 28. No. 6. P. 510—516.

4. *Кулюкин В. Н.* Термическая диссоциация трийодида и трибромида галлия в газообразном состоянии // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. 1970. сер хим. Наук. № 7. Вып. 3. С. 69—76.

5. *Завражнов А. Ю.* Состав паровой фазы и равновесие в системе Ga-Se-I // Журн. Неорганич. Химии. 1998. Т. 43. № 8. С. 1376—1380.

6. *Brunetti B.* Vapor Pressures of Gallium Trifluoride, Trichloride, and Triiodide and Their Standard Sublimation Enthalpies // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 98—102.

7. *Kuniya Y.* High temperature spectroscopic studies in visible and near ultraviolet regions on the vapor phase reaction in the system Ga — I_2 // Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan). 1973. V. 41. No. 2. P. 108—111.

8. *Файнер Н. И.*, *Румянцев Ю. М.* Давление насыщенного пара трийодида галлия в интервале температур 150—200 °C // Изв Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. науки. 1977. № 14. Вып. 6. С. 83—84.

МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗ, ОСНОВАННЫЙ НА ТЕОРЕТИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2015 Е. А. Зайцева, А. М. Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва
Государственный университет «Дубна», Дубна
e-mail: Lil-Dante@mail.ru, тел.: +7(916) 9269474

В настоящее время существует огромное количество жидких неподвижных фаз (НФ) для газовой хроматографии, в том числе одинаковых по селективности, но по-разному зашифрованных производителями. Газохроматографический анализ часто требует выбора фаз, имеющих различную селективность. Для ее определения разработаны такие методы характеристики НФ по полярности, как, например, метод Роршнайдера, развитый МакРейнольдсом, [1] и метод определения гидрофобно-гидрофильного баланса [2]. Данные методы имеют ряд недостатков: отсутствие теоретического обоснования, необходимость проведения экспериментов с эталонными образцами, выбор самих эталонов и т. д.

В сообщении предлагается новый метод характеристики НФ [3], который заключается в теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Описание базируется на учете следующих сил: дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействий и энергии водородной связи. Для характеристики свойств молекул вводится удобная величина — полярность, как отношение квадрата дипольного момента к обобщенному заряду [4—5]. Если для молекул адсорбата полярнось может быть рассчитана исходя из структурной формулы, то для НФ эта характеристика определяется из хроматографического эксперимента по индексам Ковача [6—7]. Знание полярности НФ позволяет расположить их в виде последовательности, схожей со шкалой гидрофобно-гидрофильного баланса, в которой могут быть фазы с одинаковой полярностью, однако, эта характеристика не учитывает существования Н-связи. Для ее учета вводит-

ся дополнительная характеристика — «специфическая» гидрофильность [8—9], которая определяет возможность образования водородной связи между молекулами исследуемого вещества и НФ. Она рассчитывается, как отношение вероятности образования Н-связи к обобщенному заряду НФ, и является полностью независимой от полярности величиной.

Получается двухмерная характеристика селективности НФ, с помощью которой НФ оценивается не только по полярности, но и по способности образовывать Н-связь с молекулами адсорбата. Это позволяет более подробно классифицировать НФ с помощью так называемой карты селективности в координатах «гидрофильность-полярность» (рис. 1). Такой метод точнее учитывает природу НФ и экономичен в использовании экспериментальных данных: для расчета характеристики НФ достаточно данных по двум молекулам из разных областей полярности и гидрофильности.

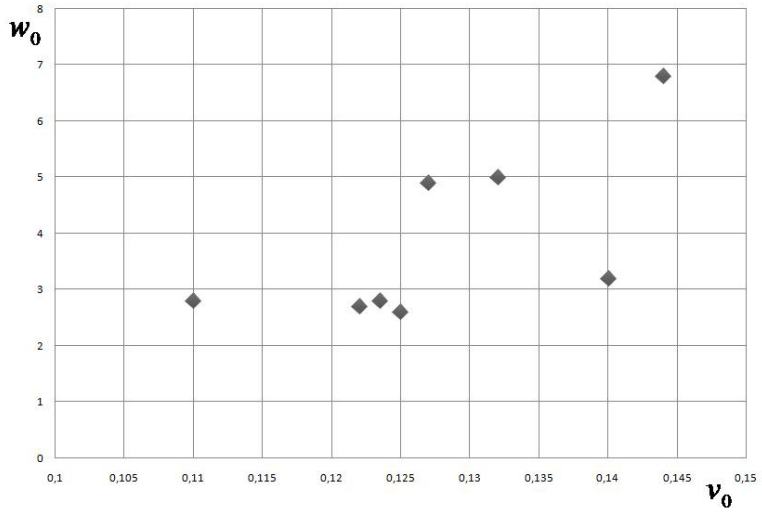


Рис. 1. Карта селективности ГХ фаз в координатах «гидрофильность-полярность» (фазы Carbowax с индексами 6000, 4000, 1540, 20M, 1000, 600, 400, 300 — в порядке увеличения полярности)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. под ред. В. А. Даванкова. М.: Мир, 1989. 399 с.

2. *Долгоносов А. М., Рудаков О. Б., Суровцев И. С., Прудковский А. Г.* Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. ГЕОХИ РАН, Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 400 с.

3. *Долгоносов А. М., Зайцева Е. А.* Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. I. Случай отсутствия водородных связей // Сорбционные и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14. Вып. 4. С. 578—590.

4. *Долгоносов А. М.* Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции. М.: ЛИБРОКОМ, 2009. 167 с.

5. *Долгоносов А. М.* Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: КРАСАНД, 2012. 256 с.

6. «Gas Chromatographic Retention Data», by W. O. McReynolds, Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill., 1966. 335.

7. *Chunhui Lu, Weimin Guo, Chunsheng Yin*, Quantitative structure-retention relationship study of the gas chromatographic retention indices of saturated esters on different stationary phases using novel topological indices // Analytica Chimica Acta. 2006. V. 561. P. 96—102.

8. *Долгоносов А. М.* Связь энергии адсорбции с индексом Ковача, вытекающая из теории обобщенных зарядов // Сорбционные и хроматогр. процессы.

9. *Долгоносов А. М.* Полярность и гидрофильность — фундаментальные независимые характеристики хроматографических неподвижных фаз // Сорбционные и хроматогр. процессы.

ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОГИБРИДОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ГИДРОКСИАПАТИТ/ОКСИД ГРАФЕНА: ИССЛЕДОВАНИЯ *IN VITRO* И *IN VIVO*

© 2015 Н. А. Захаров[1], Ж. А. Ежова[1], Е. М. Коваль[1], М. Ю. Сенцов[1], А. Г. Ткачев[2], Н. Т. Кузнецов[1]

[1]Институт общей и неорганической химии РАН,
[2]Тамбовский государственный технический университет
e-mail: zakharov@igic.ras.ru, тел.: (495) 9554884, факс: (495) 954-1279

Композиционные материалы (КМ) на основе нанокристаллического гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (НКГА) и наноуглеродных материалов (НУМ) — углеродных нанотрубок (УНТ) и оксида графена (ГО) представляют интерес для использования в качестве костных имплантатов с улучшенными механическими характеристиками. УНТ сходны по размерам с волокнами коллагена нативной кости. Их плотность значительно ниже плотности титана и стали, применяемых для замены кости, прочностные характеристики УНТ могут способствовать улучшению механических характеристик костных имплантатов. Армированию КМ может также способствовать и ГО. Он является аллотропной формой углерода, характеризуется двумерной структурой и состоит из одного или нескольких слоев гексагональной кристаллической решетки атомов углерода. Перспективы использования ГО для получения КМ медицинского назначения и растущее применение ГО в промышленности делают актуальной задачу оценки особенностей его взаимодействия с нативными тканями, в частности, с костной тканью. Актуальны и задачи определения токсикологических характеристик материалов на основе НУМ, в частности, КМ ГА/УНТ, ГА/ГО.

Целью работы явилась оценка влияния НУМ (УНТ и ГО) на физико-химические и связанные с ними медико-биологические характеристики НКГА в составе КМ ГА/УНТ, ГА/ГО и ГА/НУМ/биополимер: протеин, полисахарид.

В число задач исследования входили задачи:

— моделирования взаимодействия НУМ с НКГА в условиях направленного биомиметического синтеза КМ ГА/УНТ, ГА/ГО, содержащих небольшие количества (до 10 масс. %) НУМ и биополимеров в качестве контаминанта при их образовании из водных растворов;

— физико-химической идентификации продуктов синтеза методами химического анализа, РФА, колебательной спектроскопии, ДТА, ДТГ, ЭСХА, СЭМ, ПЭМ, анализа фундаментальных взаимосвязей состав — условия синтеза — структура — дисперсность — свойства и оценки влияния НУМ на кристаллографические и морфологические характеристики НКГА в составе КМ ГА/НУМ;

— оценки характеристик биосовместимости синтезированных КМ ГА/НУМ по

результатам определения растворимости НКГА в составе КМ ГА/НУМ в экспериментах *in vitro*;

— проведения экспериментальных исследований взаимодействия КМ ГА/УНТ с живыми объектами (лабораторные мыши) *in vivo* для определения токсикологических характеристик и перспективности использования синтезированных КМ ГА/НУМ в качестве материалов для эндопротезов.

Результатами исследований явились:

— определение условий образования НКГА в системах $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-ГО-H_2O (в нативных условиях (37 °С) и при воздействии ультразвука (42 кГц)) и $CaCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ГО (25 °С), включавших незначительные (до 10 масс. %) НУМ в качестве контаминанта, с использованием метода остаточных концентраций (И. В. Тананаева) и измерения pH;

— разработка методов направленного синтеза КМ ГА/НУМ (ГА/УНТ, ГА/ГО, ГА/УНТ/биополимер, ГА/ГО/биополимер) с регулируемыми в ходе синтеза растворимостью, размерами и морфологией НКГА;

— анализ фундаментальных взаимосвязей состав — условия синтеза — структура — дисперсность — свойства при образовании КМ ГА/НУМ в системах $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-ГО-H_2O и $CaCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ГО и оценка влияния условий синтеза на размер, морфологию и физико-химические характеристики НКГА в составе синтезированных КМ;

— определение токсикологических характеристик и характеристик биосовместимости синтезированного КМ ГА/УНТ в экспериментах *in vivo* (лабораторные мыши).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности достаточно эффективного влияния на физико-химические и медико-биологические характеристики НКГА в составе КМ ГА/УНТ, ГА/ГО, а также аналогичных КМ, включающих в свой состав биополимеры (протеины и полисахариды). Условия синтеза (вид используемой водной системы, характер внешних воздействий — температуры, ультразвука), содержание и тип НУМ, присутствие биополимера в качестве дополнительного контаминанта при осаждении из водных растворов способны оказывать влияние:

— на размеры и морфологию НКГА в составе синтезированных ГА/НУМ;

— характеристики биосовместимости (растворимость) НКГА в составе образующихся КМ;

— морфологические характеристики синтезированных КМ, степень и тип пористости КМ.

Результаты экспериментов *in vitro* (лабораторные мыши) для КМ ГА/УНТ позволяют сделать вывод о том, что КМ ГА/УНТ не оказывает острого токсического действия на тест-объекты при пероральном и внутрибрюшинном введении ни в одной из исследуемых дозировок и могут быть признаны безопасными. Это позволяет сделать вывод о том, что КМ ГА/УНТ, не оказывающий, по нашим данным, токсического воздействия на организм животных, представляется перспективным материалом для эндопротезирования.

Авторы выражают признательность за содействие в проведении исследований: академику В. Т. Калинникову; декану Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, д. х. н., профессору В. В. Щербакову; директору научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина, д. ф.-м. н., профессору, заслуженному деятелю науки РФ Ю. И. Головину; сотрудникам Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина — к. с. н., доценту А. А. Гусеву, И. А. Васюковой.

Частичная финансовая поддержка работы осуществлялась Фондами Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ, Минобрнауки РФ и Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках выполнения исследований по созданию биосовместимых материалов и лекарственных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров Н. А., Калинников В. Т.* // Фундаментальные науки — медицине. Биофизические медицинские технологии. Т. 2 / Под ред. А. И. Григорьева, Ю. А. Владимирова. М.: МАКС Пресс, 2015. С. 145—169.

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

© 2015 Н. А. Захаров[1], В. А. Клюев[2], Ю. П. Топоров[2], Т. В. Захарова[2], Н. Т. Кузнецов[1]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
[2] Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: zakharov@igic.ras.ru, тел.: (495) 9554884, факс: (495) 9541279

Термоактивационная токовая спектроскопия открывает широкие возможности определения фундаментальных взаимосвязей состав — структура — свойства, оценки энергетических процессов, протекающих в веществе, установления физической природы происходящих процессов. Биологические апатиты нативных тканей относятся к основным (~60 %) составляющим костной и зубной тканей. Они представляют собой наноразмерные (~5—50 нм) кристаллы игловидного габитуса с катионными и анионными замещениями в кристаллической структуре гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА). ГА служит базовым компонентом синтетических материалов для имплантатов в ортопедии и стоматологии. Целью настоящей работы явилось использование метода термостимулированных токов (ТСТ) для изучения свойств синтетического стехиометрического нанокристаллического ГА.

Синтезированный в системе $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-H_2O (37 °С), нанокристаллический ГА (НКГА) имел гексагональную сингонию пр. гр. $P6_3/m$, брутто-формулу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$ и включал адсорбированную воду (табл. 1).

Таблица 1. Фазовый состав продуктов синтеза и кристаллографические характеристики синтезированного стехиометрического НКГА

Образец	Неорганическая фаза	Массовая доля (%)	*a*, Å	*c*, Å	Размеры блока Коши, нм	
					$\parallel c$	$\perp c$
Продукт синтеза (ГА)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	100	9,442	6,878	6,8	3,6
Данные JCPDS, № 9-432	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		9,418	6,884		

Образцы для измерения ТСТ готовили в форме дисков прессованием нанокристаллических порошков ГА без добавления пластификатора и применения обжига и инициировали в поле отрицательного коронного разряда, нарушающего электроотрицательность диэлектрика, в течение 20 минут.

Для образцов НКГА представлялось возможным выделить температурные области, соответствующие двум характерным пикам с максимумами в области температур ~373 K и ~503 K, согласующимися с данными термического анализа.

Феноменологические параметры термоактивационных процессов определяли на основе уравнений формальной кинетики реакций первого порядка для образцов с наиболее типичным видом температурных зависимостей ТСТ:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_0 C^l e^{-\frac{E}{\kappa T}}, \qquad (1)$$

(где C — концентрация активных центров, ответственных за ТСТ; τ — время; K_0 — час-

тотный фактор; l — показатель порядка реакции; E — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура, K);

$$K_0 = \mu \frac{E}{kT_m^2} e^{\frac{E}{kT_m}}, \qquad (2)$$

(где T_m — температура, соответствующая максимуму кривой ТСТ; μ — скорость нагревания).

Значения подгоночных максимумов ($T_{m/calc.}(i)$, i — номер пика), полученных с использованием аппроксимации экспериментальных зависимостей полиномами, для обоих пиков ТСТ разумным образом согласуются по величине с экспериментально наблюдаемыми ($T_m(i)$) (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные характеристики и расчетные параметры электронных ловушек спектров ТСТ с максимумами $T_m(i)$ (i = 1; 2)

i	μ	$T_m(i)$, K	$T_{m/calc.}(i)$, K	$E(i)$, эВ	$K_0(i)$, c^{-1}	$\tau = 1/K_0$, с
1	0.35	349	382	0.65	$6.62 \cdot 10^{6}$	$1.51 \cdot 10^{-7}$
2	0.15	499	497	1.72	$6.65 \cdot 10^{14}$	$1.50 \cdot 10^{-15}$

$\mu = dT/d\tau$, град/с — скорость нагрева образцов; $T_m(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ экспериментальная; $T_{m/calc.}(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ для аппроксимирующей кривой; $E(i)$ — энергия термической активации ловушек; $K_0(i)$ — частотный фактор; $\tau = 1/K_0$ — время жизни делокализованного электрона в зоне проводимости.

Интерпретация физической природы температурных зависимостей ТСТ НКГА показала:

во-первых, что эти процессы обусловлены как адсорбцией дефектной структурой поверхности НКГА воды и кислорода воздуха, так и участием в термоактивационных процессах структурированной воды и воды, образующейся в результате термического разложения ГА;

во-вторых, что активную роль в термоактивационных процессах играют фазовые превращения исследуемого объекта, сопровождающиеся нарушениями кристаллической решетки (образование напряжений и трещин при пластической деформации в ходе термического расширения), вызванные переориентацией дипольных групп OH^- в треугольных каналах из ионов Ca^{2+}.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии степени дисперсности на свойства ГА и характер протекающих в нем процессов. В связи с этим обращают на себя внимание, прежде всего, характеристики низкотемпературного пика спектра ТСТ: его ширина, абсолютная и относительная (по отношению к высокотемпературному пику) интенсивности. Образцам, подвергшимся термическому циклированию (при неоднократных измерениях на одном образце в пределах нагревания до 600 K) была также характерна отмеченная особенность спектров ТСТ.

Полученные результаты могут, наряду с существующими методами, быть использованы для физико-химического анализа НКГА и создания методов направленного синтеза материалов с заданным комплексом свойств для медицинского применения.

За частичную финансовую поддержку исследований авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ (ФОИН).

Т-х-у ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6

© 2015 **С. З. Имамалиева**[1], **Т. М. Гасанлы**[2], **Ф. М. Садыгов**[2], **М. Б. Бабанлы**[1]

[1]*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана*
[2]*Бакинский государственный университет*
e-mail: samira9597a@gmail.com, тел.: +9 (9412) 4387756

Теллуриды тяжелых металлов, в частности РЗЭ, и многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки функциональных материалов с широким спектром свойств [1—3].

Ранее нами были синтезированы новые теллуриды таллия-РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 с тетрагональной структурой Tl_5Te_3 (Пр.гр. I/4mcm) [4,5]. В работах [6,7] исследованы фазовые равновесия в системах Tl_2Te-Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6 и Tl_2Te-Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6 и показано образование в них широких областей твердых растворов со структурой Tl_5Te_3, обладающих термоэлектрическими свойствами.

В данной работе представлены результаты физико-химического исследования системы Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6.

Конгруэнтно плавящиеся соединения Tl_2Te (698 K) и Tl_9SbTe_6 (800 K) были синтезированы сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных (~10^{-2} Па) кварцевых ампулах. Нами установлено, что соединение Tl_9TbTe_6 образуется по перитектической реакции при 780 K и полностью переходит в жидкое состояние при 1110 K. Поэтому его, для полной гомогенизации, после сплавления подвергали термическому отжигу при 750 K в течение 1000 ч. Для предотвращения взаимодействия кварца с тербием синтез проводили в графитизированных ампулах. Все синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6 готовили сплавлением исходных теллуридов в условиях вакуума с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре ~650 K в течение ~800 ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (Термоскан-2, хромель-алюмелевые термопары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), СЭМ (Scan Electron Microscope JEOL JSM-7600F), а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных гальванических элементов в интервале температур 300—400 K.

На основании результатов совместной обработки совокупности полученных экспериментальных данных получена полная картина фазовых равновесий в исследуемой системе, включающая различные политермические сечения, изотермические сечения при 740 и 780 K фазовых диаграмм, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса.

Установлено, что Т-х диаграмма боковой системы Tl_2Te-Tl_9TbTe_6 характеризуется образованием широкой, а системы Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6 — непрерывного ряда твердых растворов со структурой Tl_5Te_3. Обе системы неквазибинарны из-за инконгруэнтного плавления Tl_9TbTe_6.

Система Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6 в целом характеризуется образованием широкой области твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (δ-фаза), охватывающих около 90 % всей площади концентрационного треугольника. Сплавы, содержащие >90 мол % Tl_2Te состоят из твердых растворов (α) с моноклинной структурой типа Tl_2Te и двухфазных смесей α+δ.

В исследуемой системе в области составов богатых Tl_9TbTe_6 из расплава первично кристаллизуется неизвестная фаза, предположительно $TlTbTe_2$.

В работе представлены также графики концентрационных зависимостей микротвердости, параметров кристаллической решетки и ЭДС граничных квазибинарных составляющих Tl_2Te-Tl_9TbTe_6 и Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6, а также ряда внутренних сечений системы, которые позволили уточнить области гомогенности выявленных твердых растворов.

Из данных измерений ЭДС впервые вычислены парциальные термодинамические

функции тербия в сплавах и оценены термодинамические функции образования твердых растворов.

В работе также приводятся и обсуждаются результаты исследования магнитных и термоэлектрических свойств выявленных новых фаз переменного состава.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту «Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники», 2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шевельков А. В.* Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3—21.

2. *Jha A. R.* Rare Earth Materials: Properties and Applications, CRC Press, United States, 2014. 371 p.

3. *Yan B, Zhang H-J, Liu C-X, Qi X-L, Frauenheim T and Zhang S-C.* Theoretical prediction of topological insulator in ternary rare earth chalcogenides // Phys. Rev. 2010. V. B82. P. 161108(R).

4. *Имамалиева С. З., Садыгов Ф. М., Бабанлы М. Б.* Новые теллуриды таллия неодима // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 9. С. 1054—1057.

5. *Бабанлы М. Б., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Садыгов Ф. М.* Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Sm, Gd) — новые структурные аналоги Tl_5Te_3 // Азерб. хим. журн. 2009. № 2. С. 122—125.

6. *Babanly M. B., Tedenac J./C., Imamalieva S. Z., Guseynov F. N., Dasdieva G. B.* Phase Equilibria Study in Systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te. New Phases of Variable Composition on the Base of Tl_9BiTe_6 // J. Alloys. Compd. 2010. V. 491. P. 230—236.

7. *Имамалиева С. З., Гусейнов Ф. Н., Бабанлы М. Б.* Т-х-у диаграмма системы Tl_2Te-Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6 // Научные труды АзТУ. Фундаментальные науки. 2009. T.VIII (29). № 1. С. 93—97.

РАЗВИТИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ К ПРОЦЕССУ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2015 А. Ю. Кирсанов, А. Д. Кутявина, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: alexk_ft@mail.ru, тел.: 8 (909) 0105239

Широкое распространение сенсорных элементов в современных технических устройствах требует постоянного совершенствования и создания новых сенсорных материалов с определенными электрофизическими свойствами. Огромным потенциалом обладают сульфиды и селениды металлов, в также твердые растворы на их основе, в частности, синтезируемые в системах CuS-PbS, CdS-PbS, PbSe-SnSe, PbS-Ag_2S [1].

Метод гидрохимического осаждения представляется нам наиболее перспективным для синтеза халькогенидных тонких пленок в широком диапазоне составов. Его технологическая простота и «мягкохимическая» природа позволяют получать устойчивые метастабильные пересыщенные твердые растворы, обладающие широкой вариативностью свойств.

Ранее нами было продемонстрировано успешное проведение имитационного компьютерного моделирования процесса формирования и роста тонких пленок халькогенидов металлов в водной среде [2—3]. Сопоставление результатов вычислительного эксперимента с данными рентгеноструктурного анализа контрольных образцов подтвердило адекватность модели агрегативного роста применительно к рассматриваемому процессу.

Следующим этапом работ видится адаптация модели к описанию процесса получения пленок твердых растворов замещения в халькогенидных системах методом ионного обмена на межфазной границе халькогенида металла с водным раствором ионов другого металла [4]. Экспериментальные исследования, проведенные на кафедре физической и коллоидной химии в Уральском федеральном университете, показали перспективность данного метода, а именно, в системе PbSe-SnSe были получены твердые растворы $Sn_xPb_{1-x}Se$ с содержание замещающего компонента до 36 %.

Перечень основополагающих принципов, на которых построена модель агрегативного роста, не требует расширения, т. к. в широком смысле химизм процесса остается неизменным, необходимо только поменять начальные условия проведения эксперимента. В реакционную ванну вместо подложки поместить пленку исходного халькогенида металла и, соответственно, поменять состав реакционной смеси.

Использование компьютерного моделирования для исследования процесса ионообменного синтеза позволит провести его всестороннее изучение и построить методологию подбора начальных условий синтеза пленок твердых растворов халькогенидов металлов предопределенного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н.* Гидрохимическое осаждение сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 218 с.

2. *Кирсанов А. Ю., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.* Компьютерное моделирование процесса гидрохимического синтеза пересыщенных твердых растворов в системе PbS-CuS // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4/2. С. 634—639.

3. *Кирсанов А. Ю., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.* Компьютерное моделирование процесса получения твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ гидрохимическим осаждением PbSe и SnSe // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 4. С. 516—519.

4. *Смирнова З. И., Маскаева Л. Н., Воронин В. И. и др.* Синтез тонких пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ионообменным замещением // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 21. № 7. С. 29—33.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $SrLnCuS_3$ (Ln = La, Gd)

© 2015 А. В. Русейкина, Е. О. Галенко, М. О. Комлев, В. В. Паламарчук

Тюменский государственный университет
e-mail: adeschina@mail.ru, тел.: 8 (3452)468024, факс: 8 (3452) 468024

Соединения $ALnCuS_3$ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu) получены сплавлением сульфидов SrS, Cu_2S, Ln_2S_3 при 1800 К с последующим отжигом при 970 К в течение 3—4 мес., 1170 К в течение 2 мес. [1], $EuLnCuS_3$ — по твердофазной реакции при 1320 из Ln_2O_3 и CuO в потоке CS_2 [2].

Апробирован способ получения соединений $SrLnCuS_3$ из Cu «ос.ч.» 11-4, Ln_2O_3 (Ln = La, Gd марок «ЛаО-Д», «ГдО-Г») и нитрата стронция «ч.» (навески рассчитаны исходя из химического состава $SrLnCuS_3$), растворенных в растворе азотной кислоты (200:600). Раствор, содержащий Cu^{2+}, Sr^{2+}, Ln^{3+} (Ln = La, Gd): а) совместно закристаллизовали, а затем термически разложили при 1120 и 1270 К; б) распылили при 1120 К. По данным количественного рентгенофазового анализа оксидная смесь, полученная для синтеза соединения $SrLnCuS_3$ (OC_{Ln}):

• термическим разложением совместнозакристаллизованных нитратов имеет фазовый состав:

— при 1120 К OC_{La} — 36.8 % $La_{0.8}Sr_{1.2}CuO_{3.4}$, 28.4 % $La_2SrCu_2O_4$, 17.3 % $CuSrO_2La_{1.8}O_6$, 9.5 % $Cu_7La_8O_{19}$, 7.1 % Sr_2CuO_{3+x}, 0.9 % $Sr_{0.2}La_{0.8}CuO_3$;

— при 1120 К OC_{Gd} — 28.6 % SiO_2, 40.8 % Gd_2O_3, 6.5 % $CuGd_2O_4$, 5.3 % Sr_2SiO_4, 18.8 % Sr_2CuO_3;

— при 1270 К OC_{La} — 49.4 % $SrCuLaO_4$, 34.6 % $La_2SrCu_2O_6$, 9.5 % $Cu_7La_8O_{19}$, 6 % $La_{0.8}Sr_{1.2}CuO_{3.4}$;

— при 1270 К OC_{Gd} — 10.5 % Gd_2O_3, 18.9 % Gd_2SiO_5, 35.7 % Sr_2CuO_{3+x}, 47.8 % $CuSrSi_4O_{10}$, 3.1 % $SrGd_2O_4$.

• термическим разложением распыленных нитратов имеет фазовый состав:

— при 1120 К OC_{La} — 42.2 % $SrCuLaO_4$, 32 % $La_{0.8}Sr_{1.2}CuO_{3.4}$, 9 % Sr_2CuO_3, 8.4 % Sr_2CuO_{3+x}, 8.3 % $LaCuO_4$;

— при 1120 К OC_{Gd} — 23.9 % $Sr_2CuSi_2O_7$, 50.2 % Gd_2SiO_5, 25.9 % Sr_2CuO_{3+x}.

Взаимодействие оксидной смеси OC_{Gd} с кварцем не позволяет получить соединение $SrGdCuS_3$ при дальнейшем сульфидировании.

Результаты рентгеноспектрального анализа OC_{La} указывают на неоднородность в распределении элементов O, Cu, Sr, La, что согласуется с фазовым составом смеси. Не обнаружены характеристические линии кремния и азота, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия продуктов термического разложения с кварцем и полное разложение нитратов. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) OC_{La}, полученная распылением при 1120 К, имеет форму вытянутых овальных образований с размерами до 0.25×1 мкм, сплавленных в единое коралловидное образование (рис. 1а). OC_{La}, полученная термическим разложением совместно-закристаллизованных нитратов при 1120 К, состоит из частиц длиной от 1 до 2.5 мкм и шириной от 0.2 до 0.5 мкм (рис. 1б), при 1270 К, напоминает кораллы с размерами частиц от 0.61×1 мкм до 2—2.6 мкм (рис. 1в).

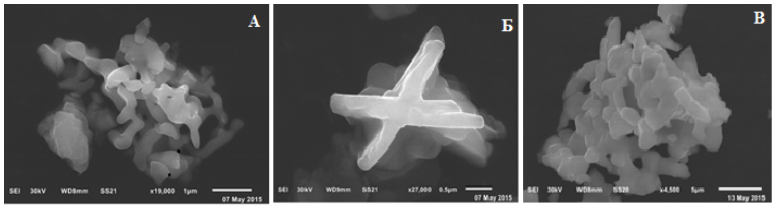


Рис. 1. Фотографии OC_{La} приготовленной: распылением нитратов при 1120 К (А); термическим разложением совместно-закристаллизованных нитратов при 1120 К (Б) и при 1270 К (В)

Согласно энергодисперсионному анализу, уже на первых минутах сульфидирования оксидной смеси OC_{La} в потоке H_2S и CS_2 наблюдается резкое уменьшение содержания кислорода в образце и увеличение содержания серы. Сульфидирование оксидной смеси OC_{La}, полученной по способу *а* завершается через 4 ч., по способу *б* — за 2 ч. Получено соединение $SrLaCuS_3$ ромбической сингонии, кристаллографические характеристики соответствуют данным [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев О. В., Русейкина А. В., Соловьев Л. А., Бамбуров В. Г.* Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag). Екатеринбург: РИО Уро РАН, 2014. 164 с.

2. *Wakeshima M., Furuuchi F., Hinatsu Y.* Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, $EuRCuS_3$(R = Y, Gd-Lu) // J. of Phusics: Condensed Matter. 2004. V. 16. P. 5503—5518.

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР SiO_x/ZrO_2 и a-Si/ZrO_2 СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2015 Д. А. Коюда[1], С. Ю. Турищев[1], В. А. Терехов[1], Е. В. Паринова[1], Д. Н. Нестеров[1], Д. А. Грачев[2], И. А. Карабанова[2], А. В. Ершов[2], А. И. Машин[2], Э. П. Домашевская[1]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: koyuda@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363
[2]Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

В работе представлены результаты диагностики формирования наночастиц кремния синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) в двух типах многослойных нанопериодических структур (МНС): SiO_x/ZrO_2 и a-Si/ZrO_2. Системы такого типа представляют собой класс объектов, наиболее перспективных с точки зрения формирования наноразмерного кремния. В процессе высокотемпературного отжига в слоях, содержащих кремний, могут формироваться зародыши Si в окружающей матрице. При этом размеры формирующихся кремниевых наночастиц в направлении роста ограничиваются толщиной слоев a-Si или SiO_x. В свою очередь возможность контроля геометрического размера наночастиц кремния позволяет управлять спектральным положением пика и интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) всей системы. В вопросе формирования нанокристаллов кремния (nc-Si) ограниченного размера актуальными задачами являются определение наиболее оптимальных технологических режимов, а также типов нанослоев, составляющих МНС (как несущих нанокристаллы, так и ограничивающих их рост). Для разрешения обозначенных вопросов необходимо применение прямых неразрушающих методов, дающих информацию об электронно-энергетическом строении объектов исследования. Одним из таких методов является спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure).

Толщина каждого кремнийсодержащего нанослоя в обоих типах МНС составляла 2 нм, толщина слоя ZrO_2 также была постоянной ~ 8 нм. Общее количество нанослоев для двух типов МНС было различным: 34 для системы со слоями a-Si и 43 для МНС, содержавшей нанослои a-SiO_x. Для повышения вероятности формирования ограниченных по размеру наночастиц кремния все структуры были подвергнуты высокотемпературному отжигу при температурах от 500 до 1100 °С. Экспериментальные спектры были зарегистрированы в центре синхротронного излучения SRC, США. Глубина информативного слоя при регистрации Si $L_{2,3}$ спектров XANES составляла ~ 5 нм. В случае Si K спектров XANES — порядка 65 нм.

Анализ Si $L_{2,3}$ спектров XANES для обоих типов МНС не позволил констатировать образование нанокристаллов Si в приповерхностных слоях исследованных структур. Однако для систем a-SiO_x/ZrO_2 при высоких температурах отжига обнаружено формирование нанокластеров Si. Анализ более глубоких слоев МНС (Si K спектры XANES) позволил сделать вывод о формировании нанокристаллов Si как в структурах a-Si/ZrO_2, так и в a-SiO_x/ZrO_2 вследствие термической обработки при 1100 °С. Более детальный анализ показал, что образование нанокристаллов Si с большей вероятностью происходит в системах, промежуточными слоями которых является a-SiO_x.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757.

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА КАЛИЯ В СИСТЕМЕ $2KCl + Ca(NO_3)_2 \leftrightarrows 2KNO_3 + CaCl_2 – H_2O$

© 2015 О. С. Кудряшова[1], А. М. Елохов[2]

[1]*Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета*
e-mail: oskudr@psu.ru, тел.: 8 (342) 2396531, факс: 8 (342) 2371480
[2]*Институт технической химии УрО РАН*
e-mail: elhalex@yandex.ru, тел.: 8 (342) 2378246

Существует целый ряд патентов на конверсионный способ получения нитрата калия из нитрата кальция и хлорида калия [1—7]. Показано, что нитрат калия можно получать с высоким выходом в широком интервале температур от +20 до –20 °С. Чистота получаемого продукта зависит от полноты протекания реакции и соотношения исходных компонентов. В ряде патентов вторая стадия процесса — выделение хлорида кальция — не описывается. Предлагается использовать маточный раствор первой стадии без дополнительной переработки в качестве антигололедного реагента или обрабатывать его химическими соединениями целью более полного выделения хлорида кальция. Предлагаемые в патентах температурно-концентрационные параметры проведения процессов конверсии солей подобраны эмпирически, и, следовательно, могут быть не оптимальными. Отсутствие сведений о получении хлорида кальция в большинстве патентов свидетельствует о целом ряде трудностей, связанных с кристаллизацией этой соли.

Теоретически обосновать и оптимизировать процесс получения солей можно с помощью политермической диаграммы растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $2KCl + Ca(NO_3)_2 \leftrightarrows 2KNO_3 + CaCl_2 – H_2O$, изученной нами впервые при 25 и 15 °С. Исследование диагональных разрезов системы показало, что в системе нет стабильной диагонали, но есть стабильная пара солей — нитрат калия и хлорид кальция, что подтверждает результаты теоретического расчета. При обеих температурах большую часть диаграммы растворимости занимают поля кристаллизации хлорида и нитрата калия. С понижением температуры поле кристаллизации нитрата калия расширяется, а хлорида калия — уменьшается. Достаточно велики поля кристаллизации тетрагидрата нитрата кальция и двойной соли $CaCl_2 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, которые расширяются при повышении температуры до 25 °С. Хлорид кальция кристаллизуются с разным количеством молекул воды в зависимости от температуры: при 25 °С — гекса- и тетрагидрат, при 15 °С — гексагидрат. При понижении температуры поле кристаллизации кристаллогидрата хлорида кальция увеличивается. Поле кристаллизации, описанной в ряде патентов, двойной соли $KNO_3 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$ не обнаружено. Полученная диаграмма растворимости позволила теоретически рассчитать и экспериментально подтвердить оптимальные концентрационные параметры процесса кристаллизации нитрата калия.

Исследована возможность использования маточного раствора после кристаллизации нитрата калия в качестве тяжелых жидкостей в нефтяной промышленности, противогололедного реагента и комплексного минерального удобрения. Установлено, что ряд параметров маточного раствора, а соответственно и его область применения, зависит от температуры кристаллизации нитрата калия.

Основным препятствием для использования маточного раствора в качестве тяжелой жидкости является его невысокая плотность и достаточно высокая температура замерзания. Оптимизировать состав можно путем дополнительного введения в маточный раствор нитрата и хлорида кальция.

Изучены разрезы системы $CaCl_2$—$Ca(NO_3)_2$—M—H_2O, где M — это

маточные растворы после кристаллизации нитрата калия при +3 и –12 °С. Разрезы проходили через вершины, отвечающие кальциевым солям, и точки на ребре M—H_2O с соотношением компонентов от 100:0 до 80:20. Для оптимизации составов тяжелых жидкостей использована компьютерная программа Optimum [8], которая предназначена для обработки экспериментальных данных, полученных с использованием метода математического планирования эксперимента для физико-химического анализа систем. С помощью программы Optimum построены изолинии плотности и температуры замерзания смесей в трех разрезах системы $CaCl_2$—$Ca(NO_3)_2$—M—H_2O. Адекватность рассчитанной модели устанавливали с помощью контрольных точек, для которых свойства рассчитывались с помощью программы и определялись экспериментально. Полученные результаты показывают хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных. Вид изолиний плотности и температуры замерзания в разрезах аналогичен системе $CaCl_2$—$Ca(NO_3)_2$—H_2O. Изолинии плотности представляют собой прямые или слегка изогнутые линии с небольшим наклоном. Зависимость температуры замерзания от состава растворов носит экстремальный характер. Минимум температуры замерзания располагается вблизи стороны $CaCl_2$—(M + H_2O). Совмещение на одной диаграмме изолиний плотности и температуры замерзания позволит определить состав смесей с заданными параметрами.

В качестве противогололедного реагента испытывалась твердая смесь солей после упаривания маточного раствора. Установлено, что смесь может использоваться в качестве противогололедного реагента при температурах от 0 до –5 °С, при этом коррозионная активность не превышает нормативных показателей. Несколько улучшить параметры реагента позволяет введение в его состав небольших количеств хлорида кальция или натрия.

Наличие в маточном растворе калия, азота и кальция позволяет использовать его в качестве комплексного минерального удобрения для подкормки ряда сельскохозяйственных культур в открытом грунте, что подтверждается данными агрохимических испытаний. Расширение области применения полученного удобрения возможно за счет дополнительного введения соединений фосфора.

Возможность многопланового использования маточного раствора производства нитрата калия, исходя из потребности конкретного продукта, позволит сделать предлагаемую технологию безотходной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов Ю. А., Дмитревский Б. А., Мусиенко Л. И. и др* А.с. 1495298 СССР. Способ получения нитрата калия. Опубл. 23.07.89. Бюл. № 27.

2. *Рустамбеков М. К., Таран А. Л., Данилов В. П. и др.* Пат. 2206506 РФ. Способ получения хлорида кальция и нитрата калия из хлорида калия и нитрата кальция. Опубл. 20.06.03.

3. *Абрамов О. Б., Афанасенко Е. В., Дедов А. С. и др.* Пат. 2261227 РФ. Способ получения нитрата калия. Опубл. 27.09.05. Бюл. № 27.

4. *Flatt R., Flatt A., Flatt J.-P.* Patent 3361522 USA. Process for the preparation of potassium nitrate. Filling data 24.03.64.

5. *Segar T. W., Ting Sin Go.* Patent 3433584 USA. Production of potassium nitrate from calcium nitrate. Filling data 18.03.69.

6. *Frowein F., Rahles E.* Patent 1835704 USA. Production of potassium nitrate. Filling data 08.12.31.

7. *Tang Shangwen.* Patent 1706748 People Rep. Chine. High-purity potassium nitrate manufacture by low-temperature crystallization from concentrated calcium nitrate solution. Filling data 14.12.05.

8. *Крутихин Е. В., Кудряшова О. С., Белозерова Т. С.* Расчет математических моделей поверхностных свойств для 3-х и 4-х компонентных систем Optimum: Программа для ЭВМ. Свидетельство об отраслевой регистрации № 8421 от 30.05.07 г. Свидетельство о государственной регистрации № 50200701160 от 01.06.07 г.

АКУСТИЧЕСКАЯ ВИСКОЗИМЕТРИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2015 А. Н. Ларионов[1], Н. Н. Ларионова[2], В. С. Воищев[2], А. И. Ефремов[1], Н. В. Балабаев[2]

[1] Воронежский государственный университет
[2] Воронежский государственный аграрный университет
e-mail: larionovan@yandex.ru, тел.: 8 (473) 2530000, факс: 8 (473) 2537233

Основу применения акустического метода в целях вискозиметрии составляют исследования анизотропии коэффициента поглощения ультразвука при изменении взаимной ориентации между волновым вектором и вектором индукции ориентирующего магнитного поля [1, 2]. Анализ фазовой характеристики анизотропии коэффициента поглощения ультразвука во вращающемся магнитном поле позволяет определить коэффициент вращательной вязкости γ_1 [2].

Вращательная вязкость γ_1 не связана с макроскопическим сдвигом, а является специфическим свойством жидкого кристалла и должна отражать степень ориентации молекул, то есть коэффициент $\gamma_1 = \alpha_2-\alpha_3$ является функцией не только температуры, но и параметра порядка S. Коэффициенты вязкости Лесли α_i связаны с параметром порядка соотношениями [3] $\alpha_1 = A_1 \cdot S^2$; $\alpha_2 = -(B_1+C_1)\cdot S - (B_2+C_2)\cdot S^2$; $\alpha_3 = -(B_1 - C_1)\cdot S - (B_2 C_2)\cdot S^2$, где коэффициенты A_i, B_i и C_i слабо зависят от температуры. Таким образом, коэффициент вращательной вязкости пропорционален второй степени параметра порядка $\gamma_1 = 2\cdot(C_1\cdot S+C_2\cdot S^2)$. Поскольку теоретически не исключена возможность $S<0$, а коэффициент вращательной вязкости не может быть отрицательным, следует предположить, что $C_1 = 0$. То есть $\gamma_1 = 2\cdot C_2\cdot S^2$.

Существенное влияние на коэффициент вращательной вязкости оказывает молекулярная структура нематика. Молекулярно-статистическая теория вращательной вязкости [4] связывает движение молекул или молекулярных комплексов с вращательными скачками вокруг оси, перпендикулярной преимущественной ориентации между двумя равновесными состояниями, разделёнными углом в π радиан. Для реализации вращательного скачка вокруг переориентирующейся молекулы должно произойти локальное расширение кристаллической решётки нематика. В приближении теории самосогласованного поля образующийся при этом микроскопический объём V_N связан с соответствующим объёмом изотропной жидкости V_i соотношением $V_N \sim V_i \cdot S^2$. Как показали расчеты, свободный объем имеет значение порядка 10^{-5} м^3/(моль·Па) и увеличивается при повышении температуры или при понижении давления. Значение свободного объема возрастает от $3{,}2\cdot10^{-5}$ м^3/(моль·Па) при $\Delta T_C = T_C - T = 57{,}0$ К до $3{,}8\cdot10^{-5}$ м^3/(моль·Па) при $\Delta T_C = 3{,}0$ К (в смеси Н-96). Здесь T_C температура фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость. Представленные значения свободного объема согласуются с результатами, полученными при экстраполяции объема твердой фазы в нематическую фазу [5].

Зависимость коэффициента вращательной вязкости от давления имеет экспоненциальный характер.

Впервые определены значения коэффициента вязкости α_1 при воздействии на образец гидростатического давления. Температурная зависимость коэффициента α_1 имеет сложный характер, причем влияние температуры на данный коэффициент возрастает при повышении давления. Температурная зависимость коэффициента α_1 обусловлена влиянием температуры на параметр порядка. При атмосферном давлении коэффициент α_1 незначительно уменьшается с увеличением удельного объёма υ. С ростом давления влияние удельного объёма на значение коэффициента α_1 возрастает. Изохоры $\alpha_1(\Delta T_C)$ имеют максимум, который более явно выражен и смещается к температуре T_C при увеличении удельного объёма. Достоверность представленных результатов подтверждается совпадением по порядку величин значений коэффициента α_1, полученных акустическим методом для МББА с результатами измерений данного параметра, выполненными другими методами при атмосферном давлении [3].

Перспективность применения акустического метода для изучения влияния термодинамических параметров состояния на коэффициенты вязкости обусловлена тем, что измерение диссипативных коэффициентов нематической фазы при воздействии гидростатического давления другими методами связано с большими трудностям, а в ряде случаев невозможно. Зависимость коэффициента вращательной вязкости от давления и температуры удовлетворительно интерпретируется в рамках теории свободного объёма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balandin V. A., Larionov A. N., Pasechnik S. V., et al.* Etude acoustique de cristaux liquides sous champ magnetique pour differentes temperatures et pressions // J. de Physique (Fr). 1984. V. 45. No. 3. P. 441—449.

2. *Богданов Д. Л., Лагунов А. С., Пасечник С. В.* Акустические свойства жидких кристаллов в пространственно-переменных магнитных полях // «Применение ультраакустики к исследованию вещества». Сб. статей. М.: ВЗМИ, 1979. Вып. 30. С. 52—62.

3. *Беляев В. В.* Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 3. С. 267—298.

4. *Diogo A. C., Martins A. F.* Correlation between twist viscosity and dielectric relaxation in nematic liquid crystals // Portugaliae Physica. 1980. V. 11. No. 1—2. P. 47—52.

5. *Larionov A. N., Larionova N. N., Pasechnik S. V.* Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2004. V. 409. P. 459—466.

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЕМ РОДАМИНОМ-Б

© 2015 А. С. Леньшин, П. В. Середин, В. М. Кашкаров, Д. А. Минаков, Н. А. Комаров, И. Е. Кавецкая

Воронежский государственный университет
e-mail: paul@phys.vsu.ru

Материалы для нанофотоники на основе пористого кремния, пропитанного растворами органических красителей, представляют большой интерес для современной техники обработки оптических сигналов. Соединение столь разнородных веществ в единый композитный материал позволяет получить серьезные преимущества по сравнению с исходными компонентами — это и широкая возможность выбора органических красителей с самыми разными оптическими свойствами, излучающих в широком спектральном диапазоне, и легкость введения красителей в неорганическую матрицу. С другой стороны, сама матрица обеспечивает возможность закрепления молекул красителя в определенном пространственном положении, а возможность получения пор разного размера позволяет добиваться того, чтобы молекулы красителя практически не взаимодействовали между собой и собственно с растворителем. В результате можно ожидать существенного роста интенсивности флуоресцентного излучения молекул красителя, помещенных в неорганическую матрицу, поскольку в этом случае исключается взаимное влияние молекул красителя.

Наличие усиления интенсивности излучения красителя при условии изоляции его молекул друг от друга подтверждено экспериментально. В то же время при проведении экспериментов по фотолюминесценции с вне-

дрением органического красителя в пористый кремний необходимо учитывать возможность возбуждения излучения в самом материале матрицы. Поверхность свежеполученного пористого кремния является химически активной: она содержит в достаточно большом количестве связи типа Si-H и Si-OH, а также оборванные связи кремния. В результате молекулы красителя, адсорбированные на поверхности пор, могут вступать в химическое взаимодействие с пористым кремнием (явление хемосорбции). Изменение химического состояния молекул красителя должно приводить к изменениям в спектре фотолюминесценции.

Кроме того, под действием потока стимулирующего фотолюминесценцию излучения в порах могут происходить различные процессы, приводящие к десорбции молекул красителя или к стимуляции протекания химических реакций. Таким образом, вопросы стабильности молекул красителя при использовании композитов типа ПК-краситель могут играть важную роль при создании фотопреобразователей излучения и при разработке светоизлучающих приборов на их основе.

Инфракрасные спектры поглощения для образцов с различным размером пор были получены на ИК-Фурье спектрометры VERTEX 70 фирмы BRUKER. Оказалось, в образцах макропористого кремния количество связей Si-H_n и Si-O-Si на поверхности существенно меньше, чем в образцах микропористого кремния.

В работе проведено исследование особенностей фотолюминесценции молекул красителя в зависимости от размера пор в пористом кремнии для мезо и макропористого кремния. Благодаря данным ФЛ подтверждено осаждение красителя Родамин-Б на поверхность образцов и определены оптимальные технологические условия осаждения. Образцы при возбуждении с длинами волн 405 и 532 проявили достаточно интенсивную ФЛ, характерную как для родамина (положение пика Фл ~ 530 нм), так и для пористого кремния (положение пика Фл ~ 650 нм).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. (Проект № 740, Задание № 3.130.2014/К) и Гранта Президента РФ МК-4535.2014.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ХОЛОДНЫМ ИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

© 2015 О. А. Лукьянова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)
e-mail: sokos100@mail.ru, тел.: 8 (909) 208610, факс: 8 (4722) 261477

В течение последних десятилетий керамика на основе нитрида кремния представляет собой объект многочисленных научных исследований [1]. Данный тип керамики является одним из наиболее многообещающих материалов с точки зрения высокотемпературного применения в различных областях промышленности и производства. Обусловлено это, главным образом, удачным сочетанием функциональных свойств и физико-механических характеристик. Известно, что нитрид кремния характеризуется высокими показателями прочности на сжатие, твердости, а так же термостабильности, имеет умеренно высокое значение теплопроводности, низкий коэффициент термического расширения, выгодно отличается от других конструкционных материалов коррозионной стойкостью и износостойкостью. Одним из наиболее существенных недостатков керамических

материалов является пористость. Закономерно, что чем ниже пористость и выше плотность керамики, тем, соответственно, выше ее механические показатели. Иными словами, все попытки разработки технологии получения керамических материалов должны быть, так или иначе, направлены на устранение хрупкости и пористости [2].

Керамический конструкционный материал на основе нитрида кремния был получен методом холодного изостатического прессования и свободного спекания в атмосфере азота. Исходным компонентом шихты был порошок нитрида кремния альфа фракции. Добавками служили порошки оксидов алюминия и иттрия. Порошки были равномерно перемешаны с помощью дисковой мельницы Retsch RS-200. Прессование было проведено с помощью пресса марки EPSI CIP 400 B-9140. Процесс спекания был осуществлен в атмосфере азота в высокотемпературной печи Nabertherm VHT 8/22-GR. Более подробное описание технологии получения представлено в заявке на патент на изобретение № 2014127439.

Были измерены физические характеристики полученного конструкционного керамического материала, в частности, открытая пористость, плотность, и распределение пор по размерам. Были использованы методы гелиевой пикнометрии, ртутной порозиметрии, а также гидростатического взвешивания. Исследования некоторых физических характеристик проводились на базе Advanced Ceramics Institute Бременского университета.

Распределение открытых пор по размерам представлено на рис. 1.

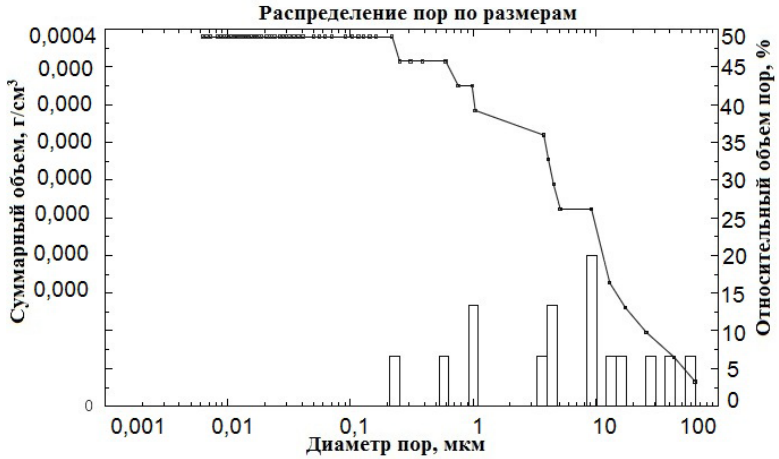


Рис. 1. Результаты ртутной порозиметрии, распределение открытых пор по размерам

Посредством ртутной порозиметрии было установлено, что плотность полученного конструкционного материала на основе Si_3N_4 составляет 2,94 г/см^3, а открытая пористость — 0,1 %. Кроме того, следует отметить наличие пор средним размером 9,2 мкм на поверхности полученного материала. Плотность, измеренная методами гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания, составляет 2,94 г/см^3.

Таким образом, были исследованы такие важнейшие физические характеристики, как плотность и пористость для полученного методом ХИП и свободным спеканием материала на основе нитрида кремния. Можно видеть, что данный тип керамики ха-

рактеризуется более высокими физическими характеристиками, нежели аналогичный материал, полученный методом реакционного связывания (2,25—2,65 г/см³, [3]), и одновременно более низкими показателями по сравнению с такими коммерческими методами как SPS (искровое плазменное спекание) и ГИП (горячее изостатическое прессование, 3,0—3,2 г/см³, [4]). В перспективе полученный конструкционный материал может успешно применяться в таких областях, как авиакосмическая промышленность и ракетостроение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berroth K.* Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Advanced Sciences and Technologies. 2005. V. 65. P. 70—77.

2. *Munz D., Fett T.* Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection // Springer.1999. P. 298.

3. *Ziegler G., Heinrich J., Wötting G.* Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride // J. of Materials Science. 1987.V. 22 (9). P. 3041—3086.

4. *Peng H.* Spark Plasma Sintering of Si_3N_4-Based Ceramics -Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties // Doctoral Dissertation. 2004. Department of Inorganic Chemistry Stockholm University S-10691 Stockholm Sweden.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ЛИКВИДУСА КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ С ОБЩИМ КАТИОНОМ

© 2015 А. Н. Мамедов, К. Д. Расулова, Э. Р. Тагиев, М. Б. Бабанлы

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА, Баку
e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru, (+99412) 4387756

Разработка корректных методов решения обратной задачи — получения термодинамической информации из фазовой диаграммы квазибинарных систем, составленных из немолекулярных соединений, в частности из полупроводников, является весьма актуальной задачей. Такой взаимосогласованный комплекс термодинамических данных и фазовых диаграмм квазибинарных систем позволяет провести расчет фазовых диаграмм и термодинамических функций квазитройных и более сложных систем при использовании малого числа экспериментальных данных.

В данной работе термодинамические уравнения немолекулярных соединений апробируются на квазибинарных системах теллурид иттербия (II) — теллурид висмута (III) и теллурид иттербия (II) — теллурид сурмы (III), фазовые диаграммы которых приведены в работе [1]. Выбор этих систем для термодинамического анализа связан с тем, что соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3, а также фазы на их основе, представляют интерес как функциональные материалы электронной техники [2, 3].

Показано, что для преобразования термодинамических уравнений, применительно к системам полупроводниковых соединений, вместо мольной доли компонентов следует использовать функции $f(x)$, учитывающих конкретную формулу соединения:

$$\Delta\bar{G}_i^{id}=RTlnf_i(x)\ ;$$

$$\Delta G^{id} = x_1RTlnf(x_1) + x_2RTlnf(x_2) \quad (1)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot f_i(x) \quad (2)$$

$$\Delta\overline{G}_i^{exs,l} = T\left[\Delta S_i^m - Rlnf\left(x_i^l\right)\right] - \Delta H_i^m \quad (3)$$

В уравнениях (1—3): $\Delta\bar{G}_i^{id}$ — парциальная мольная свободная энергия смешения Гиббса компонента ***i*** в идеальном растворе, ΔG^{id} — интегральная мольная свободная энергия смешения Гиббса; T — температура по линии ликвидуса, x — мольная доля, a_i — термодинамическая активность, γ_i — коэффициент активности, $\Delta\overline{G}_i^{exs,l}$ — парциальная мольная избыточная свободная энергия смешения Гиббса компонента ***i*** в жидком растворе по линии ликвидуса, ΔH_i^m — мольная энтальпия плавления соединения ***i***, $\Delta S_i^m = \frac{\Delta H_i^m}{T_i^m}$ — мольная энтропия плавления, T_i^m — температура плавления соединения ***i***, функция $f(x)$ включает стехиометрические коэффициенты компонентов квазибинарной системы [2]. В частности, для квазибинарной системы типа $A_pB_q - C_mB_n$:

$$f_1(x) = \\ = x_1^p(x_1 + \frac{n}{q}x_2)^q\left[\frac{p+q}{(p+q)x_1+(m+n)x_2}\right]^{p+q} \quad (4)$$

Здесь x_1; x_2 — мольные доли соединений A_pB_q и C_mB_n. Формулы типа (4) существенно упрощаются для конкретных систем. Для квазибинарной системы типа AB-CB функция $f(x) = x$.

Системы теллурид иттербия (II) — теллурид висмута(III) и теллурид иттербия (II) — теллурид сурмы (III) проанализированы в трех вариантах: YbTe—Bi_2Te_3(Sb_2Te_3), 0.5YbTe—$Bi_{0.4}Te_{0.6}$($Sb_{0.4}Te_{0.6}$) и YbTe—$BiTe_{1.5}$($SbTe_{1.5}$). Первый способ представления соединений с целочисленными индексами наиболее широко распространен. Во втором способе система нормируется к одному моль-атому. Этот вариант используется в программах компьютерного конструирования фазовых диаграмм.

Фазовые диаграммы систем теллурид иттербия (II) — теллурид висмута (сурьмы) (III) состоят из ликвидуса YbTe и твердых растворов на основе Bi_2Te_3(Sb_2Te_3) [1]. Для таких систем характерно умеренное отклонение от идеальности, что наблюдается при использовании функций $f(x)$ (рис. 1, кривая 1). При использовании широко распространенных уравнений (1—3) с упрощением $f(x) = x$ расчетные данные противоречат характеру фазовой диаграммы (рис. 1, кривая 2). В то же время, в системах YbTe—$BiTe_{1.5}$($SbTe_{1.5}$) несмотря на сложный вид формулы (4), значения функции $f_3(x)$ практически совпадают со значениями мольной доли компонента x. Это связано с тем, что данные системы относятся к типу AB-CB_q, в котором индексы одноименных атомов практически не влияют на значения функции $f(x)$. Для термодинамического моделирования подобных систем могут быть использованы уравнения (1—3) с упрощением $f(x) = x$.

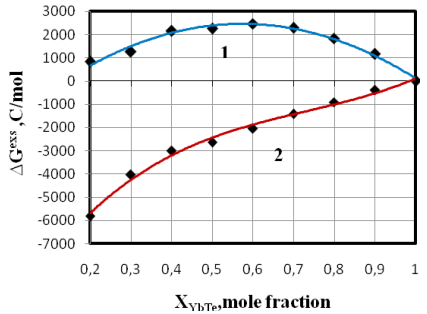


Рис. 1. Зависимости парциальной избыточной свободной энергии смешения теллурида иттербия для жидких сплавов по линии ликвидуса системы YbTe-Bi_2Te_3: 1 — расчет по уравнению (3), аппроксимировано полиномом $\Delta\overline{G}_{YbTe}^{exs,l} = -12830x^2 + 14701x - 1762$; 2 — расчет по уравнению (3), где $f(x) = x$, аппроксимировано полиномом $\Delta\overline{G}_{YbTe}^{exs,l} = 14636x^3 - 32022x^2 + 27501x - 10007$

Таким образом, при представлении полупроводниковых соединений -компонентов квазибинарной системы с целочисленными индексами и при нормировке соединений к одному моль-атому, в термодинамических уравнениях следует использовать функции $f(x)$, учитывающих конкретную формулу соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aliev Z. S., Rasulova K.D, Amiraslanov I. R., Tedenac J.-C., Babanly M. B.* Phase diagram of the YbTe—Sb_2Te_3—Bi_2Te_3 quasi-ternary system // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 399—404.

2. *Politano A., Caputo M., Nappini S., Bondino F., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V.* Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517—21522.

3. *Okuda T., Maegawa T. Ye M., Aliev Z.S, Amiraslanov I.R, Babanly M. B., Chulkov E. V.* Experimental Evidence of Hidden Topological Surface States in $PbBi_4Te_7$ // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 11. P. 205803—5.

4. *Мамедов А. Н.* Термодинамика систем с немолекулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAP. Saarbrücken. Germany, 2015. 124 с.

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА Ag_2Se-$PbSe$-Sb_2Se_3

© 2015 Ш. Г. Мансимова[1], Н. Б. Бабанлы[2], Л. Ф. Машадиева[2], Т. М. Ильяслы[1], Ю. А. Юсибов[3]

[1]Бакинский государственный университет
[2]Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана
[3]Гянджинский государственный университет
e-mail: samira@mail.ru

Трехкомпонентные халькогениды серебра и сложные фазы на их основе привлекают внимание исследователей как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, фотоэлектрическими, оптическими и термоэлектрическими свойствами, а также ионной проводимостью [1, 2].

Одним из путей поиска новых многокомпонентных функциональных материалов является исследование фазовых равновесий в системах, составленных из известных соединений, обладающих подобными свойствами. Варьирование состава и кристаллической структуры этих веществ открывает широкие возможности для улучшения их прикладных свойств.

Ранее были изучены фазовые равновесия в квазитройных системах Ag_2X-PbX-Bi_2X_3 (X-Se, Te), в которых выявлены новые фазы переменного состава вдоль разрезов PbX-$AgBiX_2$ [3, 4].

В данной работе продолжено исследование подобных систем и представлены результаты по фазовым равновесиям в квазитройной системе Ag_2Se-$PbSe$-Sb_2Se_3 (A).

Синтез исходных соединений и сплавов исследуемой системы проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па). Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при 750 К в течение ~1000 ч.

Отожженные сплавы исследовали методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинородиевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением ЭДС концентрационных цепей с твердым Ag^+ проводящим электролитом.

Построены некоторые политермические сечения, изотермическое сечение при 300 К и проекция поверхностей ликвидуса системы А, определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что квазибинарный разрез $PbSe$-$AgSbSe_2$ характеризуется образованием неограниченных твердых растворов (β) с кубической структурой и имеет фазовую диаграмму I типа по Розебому. Период решетки твердых растворов непрерывно меняется с составом в интервале 6,123÷5,788Å. Область гомогенности β-фазы несколько распространяется по обе стороны от данного разреза и образует непрерывную полосу гомогенности шириной 5—8 мол%.

Квазибинарный разрез $PbSe$-$AgSbSe_2$ делит систему А на две самостоятельные подсистемы: Ag_2Se-$PbSe$-$AgSbSe_2$ и $PbSe$-Sb_2Se_3-$AgSbSe_2$. Первая подсистема относится к системам с моновариантной эвтектикой, а вторая характеризуется более сложным взаимодействием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабанлы М. Б., Юсибов Ю. А., Абишев В. Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд. БГУ, 1993. 342 с.

2. *Иванов Щиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела. Т. 1. 2000. Изд. С.-Петерб. ун-та, 616 с

3. *Алиев И. И., Бабанлы К. Н., Бабанлы Н. Б.* Твердые растворы в системе Ag_2Se-$PbSe$-Bi_2Se_3 // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1310—1313.

4. *Бабанлы Н. Б., Алиев И.И, Бабанлы К. Н., Юсибов Ю. А.* Фазовые равновесия в системе Ag_2Te-$PbTe$-Bi_2Te_3 // Ж. Неорган. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1547—1553.

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$:Zn

© 2015 Д. В. Мануковская, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты
e-mail: deenka@yandex.ru, тел.: 8 (81555) 79508, факс: 8 (81555) 76425

В выращенном по методу Чохральского сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития ($LiNbO_3$) под действием лазерного излучения в освещенной области возникают микроструктурные дефекты с показателем преломления, отличным от показателя преломления кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции [1—4]. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) [2, 3]. ФИРС интерферирует с накачкой, образуя сложную картину максимумов и минимумов интенсивности, или спекл-картину. Картина ФИРС в кристалле ниобата лития является многослойной [4, 5], а ее вид носит явно выраженный фрактальный характер: она обладает самоподобием и, вследствие своей конечности, дробной размерностью, отличающейся от топологической [6]. Первый слой спекл-структуры — самый близкий к лазерному лучу в кристалле. В первом слое показатель преломления изменен полностью на всем пути прохождения лазерного луча. Во втором слое картина ФИРС является статической и представляет собой кольцо более тусклых точек вокруг первого слоя ФИРС, которое к краям распадается на множество отдельных рассеивающих свет точек. Третий слой картины ФИРС представляет собой мерцающие точки вокруг второго слоя ФИРС и носит динамический характер. Этот слой соответствует рассеянию излучения на динамических дефектах с флуктуирующим показателем преломления, наведенных лазерным излучением [5]. Каждый слой картины ФИРС в кристалле $LiNbO_3$ имеет свою структуру, исследование которой может дать дополнительную информацию как об оптических процессах в кристаллах, происходящих под действием лазерного излучения, так и о формировании и распределении в структуре кристалла лазерно-индуцированных дефектов и о перераспределении энергии между слоями ФИРС.

В данной работе фрактальный анализ применен для сравнительного исследования картин ФИРС в серии монокристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава (Li/Nb = 0.946), легированных цинком в диапазоне малых концентраций 0.003—0.88 масс. %.

Ранее по спектрам КРС было обнаружено, что в диапазоне малых концентраций легирования цинком (меньше 1 вес. %) в монокристаллах ниобата лития существует область повышенного упорядочения катионной подрешетки [7].

При анализе динамики фрактальной размерности первого слоя ФИРС (рис. 1) всех изученных кристаллов было выявлено, что зависимость во времени не гладкая, и на ней присутствуют максимумы. Данные максимумы соответствуют увеличению концентрации лазерно-индуцированных дефектов [8]. Быстрее всего первый максимум раскрывался у кристалла $LiNbO_3$: Zn [0.62 вес. %]. Время раскрытия в пределах погрешности соответствовало времени раскрытия этого максимума у стехиометрического кристалла. Так как стехиометрический кристалл ниобата лития обладает наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, то можно сделать вывод о наибольшей упорядоченности катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$: Zn [0.62 вес. %] по сравнению с другими изученными в данной работе образцами.

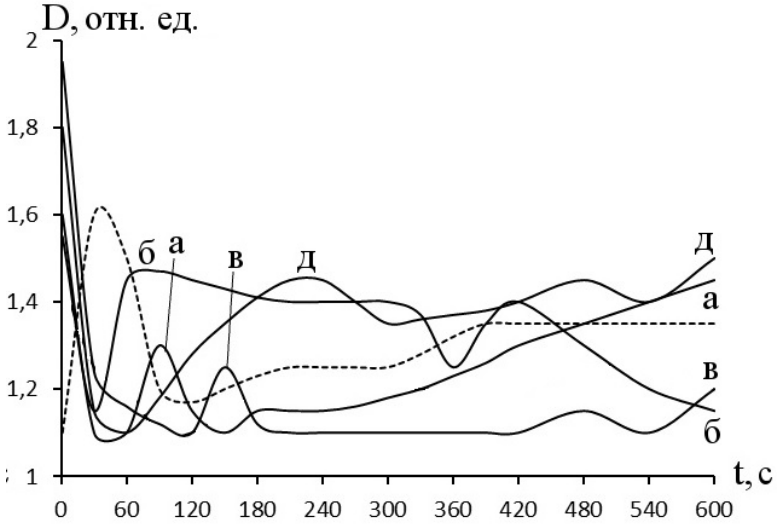


Рис. 1. Динамика изменения фрактальной размерности (D, отн. ед.) в зависимости от времени облучения образцов (t, с) для первого слоя ФИРС. Конгруэнтные кристаллы, легированные цинком в концентрациях 0.018 вес. % (а), 0.03 вес. % (б), 0.52 вес. % (в), 0.62 вес. % (штрих), 0.88 вес. % (д)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта «Ведущие научные школы» № НШ-487.2014.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volk T.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 c.

2. *Обуховский В. В.*, *Лемешко В. В.* Автоволны фотоиндуцированного рассеяния света // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. С. 1389—1393.

3. *Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М.* Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.

4. *Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Евстратова Д. В., Маврин Б. Н.* Фоторефрактивное и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрическом кристалле ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 6. С. 916—922.

5. *Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Трехслойная спекл-структура ФРРС в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // Доклады академии наук. 2011. Т. 437. № 3. С. 352—335.

6. *Mandelbrot B.* The fractal geometry of Nature. San-Francisco: W. H. Freeman, 1983. 461 p.

7. *Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А.* Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$: Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 1. С. 99—108.

8. *Сидоров Н. В., Мануковская Д. В., Палатников М. Н.* Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$ // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. С. 108—117. DOI: 10.7868/S0030403415060197

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ $CuInS_2$-FeS

© 2015 Р. Дж. Мирзоева, Ш. Ш. Шихалибейли, М. Р. Аллазов

Бакинский государственный университет
e-mail: r-mirzoeva@mail.ru, тел.: (+99412)5109281, факс: (+99412)5983376

Полупроводниковое соединение $CuInS_2$ и твердые растворы на ее основе интенсивно исследуются как материал для солнечных элементов в тонкопленочном исполнении [1]. $CuInS_2$ имеет три полиморфных модификаций и фотоэлектрические свойства среди них более ярко выражены у низкотемпературной формы, которая имеет тетрагональную структуру типа халькопирита. Халькопириты с обшей формулой ABC_2 (где A-Cu, Ag; B-Al, Ga, In; C-S, Se, Te) имеют структуры вычитания с дефектами в анионной и катионной подрешетке. При этом образующиеся энергетически активные вакансии зависят от режима синтеза, отклонении от стехиометрии и инородного атома.

Известно, что селениды некоторых 3d-элементов, в том числе моноселенид железа значительно растворяются в $CuInSe_2$ и электрофизические свойства вновь образующихся фаз функционально зависят от состава твердых растворов [2]. Контролируемое легирование с помощью различных химических элементов является одним из способов модифицирования свойств этого материала. Поэтому важное значение имеет знание пределов растворимости, а в общем случае, фазовой диаграммы состояния систем на основе соединения $CuInS_2$.

Целью настоящей работы являлось получение сплавов полупроводниковой системы $CuInS_2$-FeS и их изучение с помощью рентгенофазового и дифференциальнотермического анализов и микроструктурных исследований.

По совокупности данных построена фазовая диаграмма системы $CuInS_2$-FeS. Установлено, что система квазибинарная, относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью со стороны $CuInS_2$. Растворение на основе α-$CuInS_2$ составляет 12 мол% FeS при комнатной температуре и около 28 мол% FeS при температуре эвтектики. Эвтектика содержит 50 мол% FeS и кристаллизуется при 855 °C по реакции: $L \leftrightarrow \alpha + \delta$-FeS (α — твердый раствор на основе α-$CuInS_2$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики: Пер.с англ. / Фонаш С., Ротворф А., Казмерски Л. и др.; Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. — М.: Мир, 1988. —307 с.

2. *Grima-Gallardo P., Cardenas K., Molina L. et al*. A comparative study of $(Cu\text{-}III\text{-}Se_2)_x\text{-}(FeSe)_{1-x}$ (III: Al, Ga, In) $(0 \le x \le 1)$ by X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Scanning Electron Microscopy // J. Phys.status solidi, A. 2001, v.187, № 2, p. 395—406.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $MnS—ErF_3$ ПРИ СУБСОЛИДУСНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2015 Л. Н. Монина, М. А. Абрамова, А. С. Митрясова

Тюменский государственный университет
e-mail: monina83@yandex.ru

Литературных данных о характере фазовых равновесий в системе MnS—ErF_3 и образовании сложных фторсульфидов не обнаружено.

Ранее получены предварительные экспериментальные данные о характере взаимодействия в системах MnS—LnF_3 с участием лантана, церия, гадолиния [1]. Эрбий находится в 4 тетраде и относится к тяжёлым редкоземельным элементам. В системах от лантана до гадолиния при высоких субсолидусных температурах не зафиксировано образование сложных фторсульфидов. Характер области двухфазности — эвтектический, твердых растворов на основе исходных компонентов не зафиксировано. Поскольку эрбий располагается во второй половине ряда, ожидалась смена характера фазовых равновесий.

Для изучения характера фазовых равновесий в системе MnS—ErF_3 синтезированы образцы, содержащие 99, 98, 66.6(6), 50, 33.3(3), 20, 1, 2 мол. % ErF_3. Сплавление образцов проводили в графитовых тиглях, открытом реакторе, в потоке аргона при температуре 1700—1750 К. По данным рентгенофазового анализа все образцы двухфазны, на дифрактограммах присутствуют рефлексы орторомбической структуры фазы ErF_3 и MnS. Интенсивность рефлексов закономерно изменялась с составом образцов. При микроструктурном анализе подготовленной поверхности образцов, содержащих 66.6(6), 50, 33.3(3), 20 мол. % ErF_3 и охлажденных из расплава, обнаруживается явное разделение литого образца на 2 части. Одна часть более богата трифторидом эрбия, другая моносульфидом марганца. Полного разделения сплава на 2 компонента не происходит. В части, богатой ErF_3, располагаются кристаллы фазы MnS в виде дендритов, а в части, обогащенной MnS, зерна ErF_3 расположены более равномерно, на некотором удалении друг от друга. В части, богатой MnS, характер зеренной структуры подобен перитектическому типу взаимодействия. Ни в одном образце эвтектических кристаллов не обнаружено. В образцах, приближенных по составу к координате MnS, также наблюдаются 2 фазы (99, 98 мол. % MnS). Кристаллы ErF_3 располагаются равномерно по поверхности моносульфида марганца в виде небольших (5—6 мкм) круглых зерен. В образцах, содержащих 1, 2 мол. % MnS, скопление 5—6 кристаллов MnS наблюдается в разных частях образца.

В результате исследования не обнаружено образование новых сложных фторсульфидов при субсолидусных температурах и областей гомогенности на основе исходных компонентов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания № 2014/228 НИР № 996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Monina L. N., Koroleva M. N.* High-temperature study of the system MnS—GdF_3 // International Symposium on inorganic Fluorides: Chemistry and Technology: Tomsk, 2—6 june. 2014. P. 80.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ $BaNd_2MnS_5$

© 2015 Л. Н. Монина, А. А. Якубин

Тюменский государственный университет
e-mail: monina83@yandex.ru

В литературе не обнаружено сведений по изучению фазовых равновесий в системе BaS—Nd_2S_3—MnS. По данным [1] известно о существовании соединения $BaNd_2MnS_5$, тетрагональной сингонии, пр. гр. I4/mcm, которое получено при спекании исходных компонентов при 1273 К в течение 3 дней. Концентрационные интервалы существования, характер и температура плавления сложного сульфида не известны.

Для определения температурных, термоэлектрических, физико-химических характеристик соединений требуется получить гомогенный литой образец. Цель данного исследования и состояла в подборе условий синтеза и отжига образца состава 33.3(3) мол. % BaS — 33.3(3) мол. % Nd_2S_3—33.3(3) мол. % MnS для получения гомогенного соединения в литом состоянии.

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализа изучен образец состава 1:1:1, полученный при различных температурных режимах. На рентгенограмме образца, охлажденного из расплава, присутствуют рефлексы, характерные для кубических структур MnS (СТ NaCl) и γ-Nd_2S_3 (СТ Th_3P_4). По данным микроструктурного анализа, в образце присутствуют 2 фазы, большую часть образца занимают кристаллы γ-Nd_2S_3, обнаруживаются следы эвтектической смеси. Рефлексов, характерных для фазы $BaNd_2MnS_5$, на рентгенограмме не обнаружено. В работе [2] установлено, что фаза $BaNd_2FeS_5$ плавится инконгруэнтно при 1460 К. Ожидается, что $BaNd_2MnS_5$ будет плавиться инконгруэнтно при более высокой температуре или распадаться по твердофазной реакции. При отжиге образца при температуре 1500—1550 К произошло частичное образование фазы $BaNd_2MnS_5$ (не более 15—20 %) по периферии зерна γ-Nd_2S_3. На рентгенограмме, помимо рефлексов MnS и γ-Nd_2S_3, присутствовали небольшие по интенсивности рефлексы от фазы сложного сульфида. Смесь исходных сульфидов BaS, Nd_2S_3, MnS в соотношении 1:1:1 поместили в вакуумированную кварцевую ампулу при температуре 1170 К. Спекание проводили в течение 1490 ч. По данным рентгенофазового анализа, на рентгенограмме присутствуют рефлексы, характерные для тетрагональной структуры фазы $BaNd_2MnS_5$. Рефлексов, характерных для исходных компонентов не обнаружено. Часть порошка, частицы которого наиболее близко находились в контакте друг с другом, сплавилась, что указывает на низкую температуру плавления сложного сульфида. При спекании в течение 100 часов на рентгенограмме присутствовали рефлексы фазы γ-Nd_2S_3 (содержание полуторного сульфида неодима не более 8—10 %).

Для получения гомогенного литого образца фазы $BaNd_2MnS_5$ проводили отжиг образца, кристаллизованного из расплава. Шихту сплавляли при 1600—1650 К в графитовом тигле в парах серы, цикл сплавления — 2 раза, время — 2 мин. Отжиг литого образца проводили в вакуумированной запаянной ампуле при температуре 1170 К в течение 1900 ч. По данным рентгенофазового анализа, на рентгенограмме в основном присутствуют рефлексы, характерные для $BaNd_2MnS_5$, но проявились наиболее интенсивные рефлексы от фаз MnS α-Nd_2S_3. По данным микроструктурного анализа, основное поле занимает фаза сложного сульфида, в межзеренном пространстве обнаруживается присутствие других фаз (на уровне 12—15 %). Параллельный отжиг проводили в течение 2400 ч. Рефлексов, характерных для кубической структуры γ-Nd_2S_3 и ромбической α-Nd_2S_3, не обнаружено. При микроструктурном анализе установлено, что образец гомогенен на 98—99 %.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания № 2014/228 НИР № 996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wakeshima M., Hinatsu Y.* Crystal Structures and Magnetic Properties of New Quaternary Sulfides, $BaLn_2TS_5$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd; T = Co, Zn) and $BaNd_2MnS_5$ // J. Solid State Chem. 2001. V. 159. P. 163—169.

2. *Бурханова Т. М., Соловьёва А. В., Андреев О. В.* Фазовые равновесия в системах BaS—FeS—Ln_2S_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) // Вестник ТюмГУ. 2011. № 5. С. 168—173.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ МЕДИ В ДИАПАЗОНЕ РАЗМЕРОВ 40—100 АТОМОВ С ПОМОЩЬЮ ПАРНОГО И МНОГОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2015 В. С. Мясниченко, П. М. Ершов, Н. Ю. Сдобняков, Д. Н. Соколов

Тверской государственный университет
e-mail: viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru, тел.: (4822) 585320 доб. 106

Как отмечали американские эксперты [2] еще в конце 90-х годов, нанонауку можно подразделить на два больших направления: 1) изучение свойств отдельных (изолированных) наночастиц; 2) изучение характеристик соответствующих наноструктурированных материалов. Первое из двух указанных направлений является более фундаментальным, т. е. может рассматриваться в качестве научной базы для последующего изучения более сложных наносистем. Второе направление представляет больший интерес с прикладной точки зрения. Вместе с тем, необходимо отметить, что ряд применений наночастиц может быть достаточно адекватно рассмотрен в рамках модели отдельных (изолированных) объектов.

В рамках данной работы нами проведено моделирование структуры кластеров меди в диапазоне размеров 40—100 атомов для парного и многочастичного потенциалов взаимодействия (потенциал Леннард-Джонса и потенциал сильной связи) с использованием программного обеспечения, апробированного в работе [2]. На основе расчета энергии глобальных минимумов для нанокластеров меди были установлены претенденты на «магические» нанокластеры, которые отвечают наиболее стабильному состоянию, и их поведение выделяется на соответствующих размерных зависимостях термодинамических и структурных характеристик (температура плавления, теплота плавления, теплоемкость, температура структурных переходов и т. д.). С целью определения наиболее стабильных структур нами произведен расчет второго дифференциала энергии связи (см. рис. 1), формула для которого может быть записана в виде:

$$\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N), \quad (1)$$

где $E(N)$ — представляет собой полную энергию кластера, состоящего из N атомов, $\Delta_2 E(N)$ — позволяет оценить относительную устойчивость кластера, состоящего из N атомов, по сравнению с кластером близкого размера. При этом пики зависимости $\Delta_2 E(N)$ совпадают с разрывами в масс-спектрах. Установлено, что как для потенциала сильной связи, так и для потенциала Леннард-Джонса кластер, состоящий из 55 атомов, обладает наибольшей стабильностью по сравнению с кластерами соседнего размера. При этом, в дальнейшем мы будем исследовать кластеры, отвечающие высоким значениям (максимальным) $\Delta_2 E(N)$ для потенциала сильной связи, т. е., согласно рис. 1 необходимо исследовать также размеры 75, 77 и 79. Кроме того, мы также провели исследование кластера, состоящего из 73 атомов, поскольку использование двух вышеупомянутых потенциалов

для значения $\Delta_2 E(N)$ дают принципиально разные результаты: использование потенциала сильной связи приводит к локальному минимуму $\Delta_2 E(N)$, в то время как для потенциала Леннард-Джонса наблюдается локальный максимум для $\Delta_2 E(N)$. Для подтверждения структурных превращений в нанокластерах меди при изменении числа частиц в кластере, нами также был вычислен второй дифференциал от объема кластера (см. рис. 2). При этом интересным фактом является то, что для 56 атомного кластера расчеты показывают максимальную скорость «прироста» его объема для двух используемых потенциала, а для 52 атомного кластера это наблюдается только при использовании потенциала сильной связи. Заметим также, что, в диапазоне размеров от 50 до 60 атомов на рис. 1, кривые, отвечающие различным потенциалам, ведут себя одинаково, а на отдельных участках совпадают. При этом на рис. 2 поведение второго дифференциала объема, отвечающего различным потенциалам, сильно отличается в диапазоне размеров 50—55 атомов и лишь для 56—60 атомов можно говорить о том, что зависимости коррелируют между собой. Исследование калорических зависимостей потенциальной части внутренней энергии для выбранных нами размеров нанокластеров меди с использованием потенциала Леннард-Джонса и потенциала сильной связи обнаруживает существенное различие. При этом очевидно, что значения температуры плавления, получаемые с использованием потенциала Леннард-Джонса, существенно завышены для рассматриваемого нами диапазона размеров (см. табл.).

Таблица. Значение температуры плавления для нанокластеров меди для различных потенциалов межатомного взаимодействия

Размер кластера	ТВ потенциал	LJ потенциал
55	625	870
73	600	850
75	597	-
77	594	-
79	596	835

В работе [3] было проведено комплексное исследование размерной зависимости температуры плавления нанокластеров меди с использованием методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Необходимо отметить, что сравнение полученных нами результатов для потенциала сильной связи (см. табл.) с данными, представленными в [3], в целом находятся в хорошем согласии. Отметим, что в рамках данной работы также фиксируется более высокая температура плавления для модельного нанокластера, содержащего 55 атомов, чем для последующих кластеров вплоть до $N \sim 80$. Также можно сделать вывод о том, что в области исследуемых нами размеров (в частности, $N = 55, 73, 75, 77, 79$) наблюдается немонотонное изменение значений температуры плавления, что указывает на существенную зависимость между структурными и термодинамическими характеристиками нанокластеров, в большей степени, содержащими небольшое число атомов $N \sim 80$. Интересно, что анализ калорических зависимостей показывает наличие на калорических кривых, в непосредственной близости от температуры плавления, единичных осцилляций, что может свидетельствовать о наличии области предплавления, которая в частности предсказана нами в работе [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

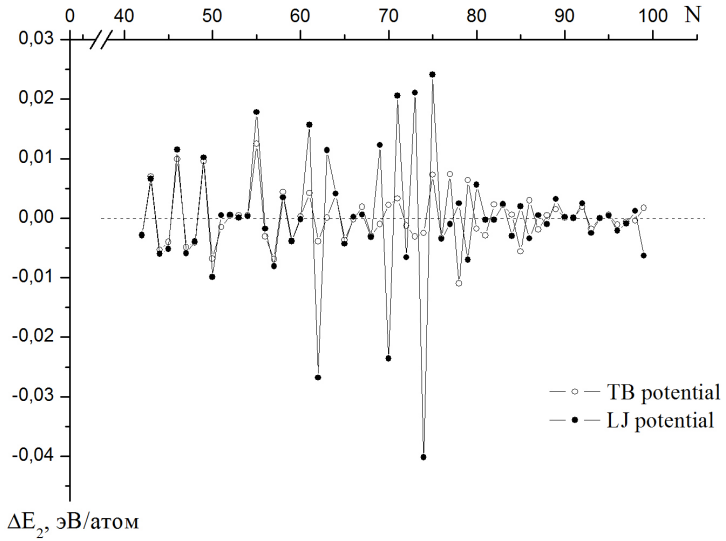


Рис. 1. Значение второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии нанокластеров меди $N = 41-99$ для потенциала сильной связи и потенциала Леннард-Джонса

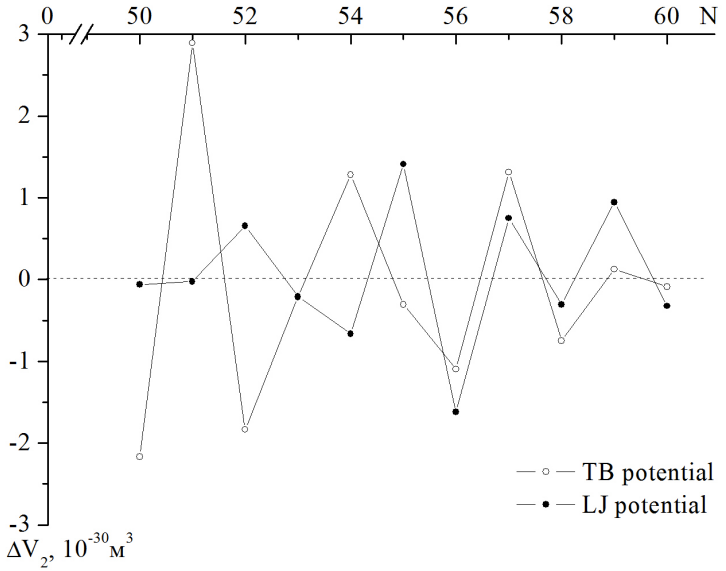


Рис. 2. Значение второго дифференциала объема нанокластеров меди $N = 50-60$ для потенциала сильной связи и потенциала Леннард-Джонса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2000. 292 с.

2. *Myasnichenko V. S., Starostenkov M. D.* Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters // Applied Surface Science. 2012. V. 260. P. 51—53.

3. *Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В. и др.* Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды симпозиума. Нальчик — Ростов н/Д — Грозный — пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. С. 90—92.

4. *Сдобняков Н. Ю., Репчак С. В., Самсонов В. М. и др.* О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 109—112.

О МЕТОДАХ РАСЧЁТА ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2015 П. А. Николайчук[1,2]

[1]Челябинский государственный университет
[2]Universität zu Köln
e-mail: npa@csu.ru, тел.: +7 (351) 7997069

Основной термодинамической характеристикой любого электродного процесса

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + m\,\mathrm{H}^+ + n\,\mathrm{e}^- \rightleftharpoons c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$$

является электродный потенциал, являющийся функцией температуры раствора, внешнего давления и термодинамических активностей компонентов — участников электродной реакции в растворе:

$$E = f(T,\ p,\ a_i).$$

Связь электродного потенциала с энергией Гиббса реакции выражается основным уравнением электрохимической термодинамики:

$$E(T,\ p) = -\frac{\Delta_r G(T,p)}{n \cdot F}$$

В свою очередь, энергия Гиббса реакции определяется через энергии Гиббса образования участников реакции и их термодинамические активности

$$\Delta_r G(T,p) = c\Delta_f G_{\mathrm{C}}(T,p) + d\Delta_f G_{\mathrm{D}}(T,p) - a\Delta_f G_{\mathrm{A}}(T,p) - b\Delta_f G_{\mathrm{B}}(T,p) + \frac{a_{\mathrm{C}}^c \cdot a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{A}}^a \cdot a_{\mathrm{B}}^b \cdot a_{\mathrm{H^+}}^m}$$

Таким образом, для того, чтобы с точки зрения термодинамики описывать электродные процессы, необходимо знать зависимости энергий Гиббса образования возможных участников реакции от температуры и давления.

Проблема прогнозирования термодинамических свойств веществ и реакций при повышенных давлениях стоит перед исследователями достаточно давно, и первые попытки её решения относятся к 50-м годам прошлого века. В настоящее время различными исследователями предложено множество моделей и подходов [1]. Наиболее широкое распространение получила модель Хельгессона — Киркхама — Флауэрса [2, 3]. Их метод основан на оценке зависимости теплоёмкости и молярного объёма раствора:

$$\Delta_f G_{T,p} = \Delta_f G_{T_{\mathrm{ref}},p_{\mathrm{ref}}} + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} C_p dT - S_{T_{\mathrm{ref}}} \cdot (T - T_{\mathrm{ref}}) - T \cdot \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} \frac{C_p}{T} dT + \int_{p_{\mathrm{ref}}}^{p} V dp + \Delta_B G_{T,p} - \Delta_B G_{T_{\mathrm{ref}},p_{\mathrm{ref}}}$$

Теплоёмкость и молярный объём системы выражаются следующими параметрами модели

$$V = a_1 + a_2 \cdot \frac{1}{p+\Psi} + a_3 \cdot \frac{1}{T-\Theta} + a_4 \cdot \frac{1}{(T-\Theta)^2},$$

$$C_p = c_1 + c_2 \cdot \frac{1}{(T-\Theta)^2}$$

Рис. 1. показывает зависимость энергии Гиббса образования иона железа (II) от температуры и давления в рамках этой модели. Модель Хельгессона-Киркхама-Флауэрса широко используется, в том числе, в таких коммерческих программных продуктах, как ThermoCalc или FactSage. Широта её применения объясняется наличием огромной базы данных параметров модели [4]. Однако существенным ограничением применения этой модели является то, что она не работает в условиях, когда плотность воды превышает 0,35 г/мл. Поэтому модель даёт неудовлетворительные результаты в области сверхкритических состояний воды, где её плотность не превышает 0,18 г/мл.

Существуют другие модели, позволяющие обойти эту проблему. Это, например, метод, применённый впервые Андерсоном и основанный на зависимости от давления плотности и коэффициента термического расширения растворителя [5]:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} - \Delta_r S_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} \cdot (T - T_{\text{ref}}) + \frac{\Delta_r C_{p,\,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}}{T_{\text{ref}} \cdot \left(\frac{\partial \alpha_w}{\partial T}\right)_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}} \cdot \left(\alpha_{w,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} \cdot (T - T_{\text{ref}}) + \ln \frac{\rho_{w,T,\text{p}}}{\rho_{w,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}}\right)$$

Или электростатическая модель, определяющая константу равновесия реакций, как сумму вкладов электростатических и неэлектростатических взаимодействий между частицами в растворах и выражающая её через зависимость диэлектрической проницаемости среды от температуры и давления [6]:

$$\lg \mathrm{K}_{T,p} = \frac{T_{\text{ref}}}{T} \cdot \lg K_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} + \frac{\left|z^+_{\text{eff}} \cdot z^-_{\text{eff}}\right| \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{\text{eff}} \cdot R \cdot T \cdot \ln 10} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{T,p}} - \frac{1}{\varepsilon_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}}\right) - \sum_i \left(\nu_i \cdot \lg \rho_{T,p}\right)$$

После подстановки в уравнение параметров модели получается зависимость:

$$\lg \mathrm{K}_{T,p} = a_1 + a_2 \cdot p + \frac{a_3 + a_4 \cdot p}{\varepsilon_{T,p} \cdot T \cdot 10^5}$$

Похожий принцип заложен в основу модели Джамали-Коббла [7]:

$$\Delta_r G = \Delta G_{nel} + \Delta_B G + \Delta_{ss} G,$$

где $\Delta_B G = +\frac{e^2 \cdot N_A}{2 r_B} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{T,p}} - 1\right)$

и $\Delta_{ss} G = \nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{m_0 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{1000 \cdot P_0}$

Ещё два метода оценки, основанные на зависимости плотности растворителя, предложены Сэдлбауэром, О'Коннелом и Вудом [8]:

$$\Delta_r G_{T,p} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} + \int_p^{p_{\text{ref}}} \left(V_{aq} - \frac{R \cdot T}{p}\right) dP - d \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{R \cdot T \cdot \rho_{w,p,T}}{p_{\text{ref}} \cdot M_w} + \Delta_{\text{cor}} G$$

и Холландом и Повеллом [9]::

$$\Delta_f G_{T,p} = \Delta_f H_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} - T \cdot S_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} + p \cdot V_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} + b \cdot \left(T_{\text{ref}} \cdot T - \frac{T_{\text{ref}}^2}{2} - \frac{T^2}{2}\right) +$$

$$+ \frac{C_{p,\,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}}{T_{\text{ref}} \cdot \left(\frac{\partial \alpha_w}{\partial T}\right)_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}} \cdot \left(\alpha_{w,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} \cdot (T - T_{\text{ref}}) - \kappa_{T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}} \cdot p + \frac{T}{T'} \cdot \ln \frac{\rho_{w,T,\text{p}}}{\rho_{w,T_{\text{ref}},p_{\text{ref}}}}\right)$$

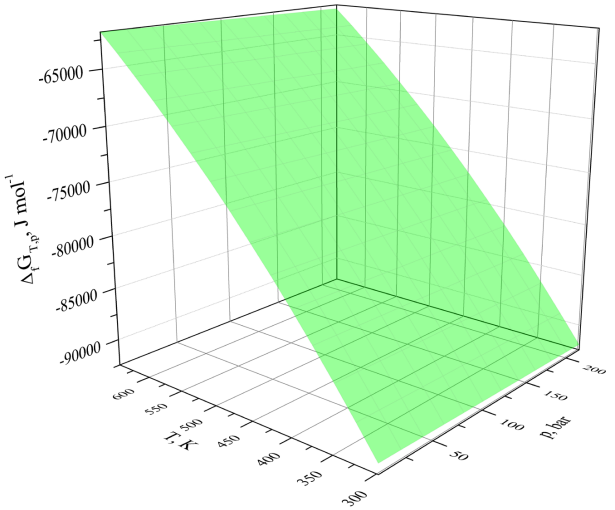


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса образования ионов Fe^{2+} от давления и температуры в докритической области воды в соответствии с моделью Хельгессона — Киркхама — Флауэрса [2, 3]

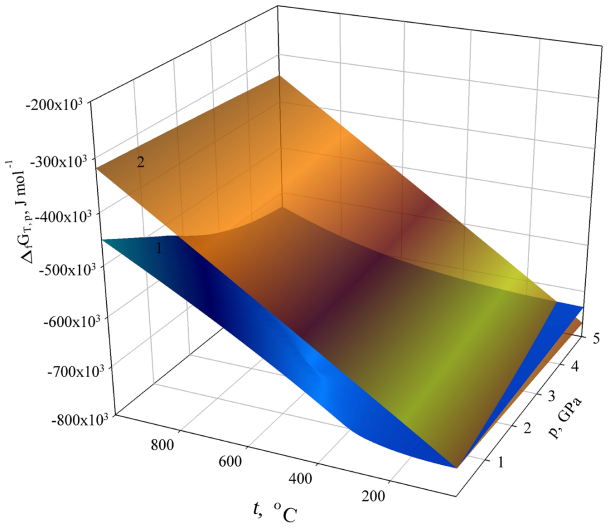


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса образования ионов SO_4^{2-} от давления и температуры в до— и сверхкритических областях воды в соответствии с моделями: (1) Хельгессона — Киркхама — Флауэрса [2, 3] и (2) Андерсона [5]

Результаты предсказания, рассчитанные различными методами, порой отличаются очень сильно. Например, на рис. 2 показан результат сравнения оценки энергии образования сульфат-ионов от давления и температуры моделями Хельгессона — Киркхама — Флауэрса [2, 3] и Андерсона [5]. Целью работы является сравнение предсказательной способности указанных выше методов оценки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dolejš D.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2013. V. 76. No. 1. P. 35—79.

2. *Johnson J. W., et al.* // Comput. Geosci. 1992. V. 18. No. 7. P. 899—947.

3. *Shock E. L., et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. No. 8. P. 2009—2036.

4. *Oelkers E. H., et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. No. 4. P. 1401—1560.

5. *Anderson G. M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. No. 11. P. 2155—2161.

6. *Walther J. V.* // J. Metamorph. Geol. 1995. V. 10. No. 6. P. 789—797.

7. *Djamali E., Cobble J. W.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. No. 8. P. 2398—2403.

8. *Sedlbauer J., et al.* // Chem. Geol. 2000. V. 163. No. 1—4. P. 43—63.

9. *Holland T. J. B., et al.* // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. No. 3. P. 333—383.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА

© 2015 О. В. Овчинников, Т. С. Шатских, А. В. Евтухова, А. В. Горева, Я. А. Винокур, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет
e-mail: 89204522077@rambler.ru, тел.: 8 (473) 2208780

В работе исследовались спектральные проявления гибридных ассоциатов полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) CdS и красителя Тионина, полученных золь — гель методом. Рассмотрен возможный механизм резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения от квантовой точки к молекуле красителя.

Благодаря высокой эффективности выхода триплетов, а так же генерации синглетного кислорода, краситель тионин (Th^+) можно использовать в биомедицинских технологиях. Однако возникают трудности, связанные с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, а также с низкопороговой фотодеградацией, которые приводят к формированию новых неактивных к фотосенсибилизации форм красителя.

На основании этого, актуальным является создание гибридных ассоциатов молекул красителя с коллоидными квантовыми точками, в которых реализуется механизм безызлучательного переноса энергии от КТ к молекуле красителя, увеличивающий генерацию синглетного кислорода.

В работе исследовались коллоидные растворы квантовых точек CdS размером 2—3 нм, синтезируемых в желатине, сопряжённые с красителем Th^+ [1]. Смеси приготавливали введением водного раствора красителя в желатиновый золь в концентрации 10^{-2} моль.д и 10^{-3} моль.д (моль Th^+/моль CdS).

Полученные спектры оптического поглощения гибридных асссоциатов КТ CdS — Th^+ (рис.1) претерпевают батохромный сдвиг (λ = 612 нм) относительно спектра поглощения Th^+ в желатине (λ = 601 нм) (рис. 1а). Кроме того, при повышении концентрации красителя Th^+ наблюдали второй максимум поглощения димеров λ = 567 нм. При возбуждении ассоциатов длиной волны 380 нм, приходящейся на область поглощения, как красителя, так и квантовых точек, наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции квантовых точек CdS и возрастание полосы свечения красителя Тионина.

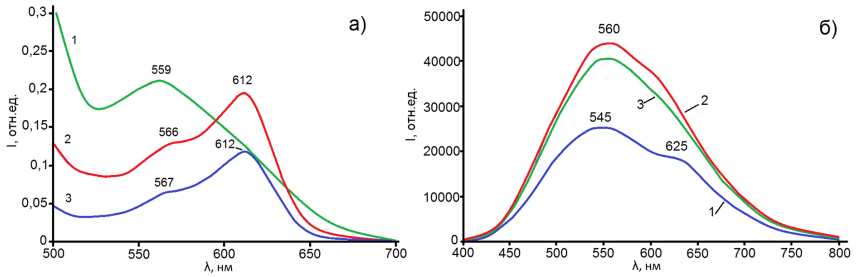


Рис. 1. Оптические спектры гибридных ассоциатов квантовых точек CdS и молекул Th^+: (а) — поглощение CdS+Th^+: 1 — *d* = 3.3 нм, 2 — d = 2.67 нм, 3 — *d* = 2.54 нм (*d* – диаметр КТ); (б) — люминесценция: 1 — CdS+Th^+ (10^{-2} моль.д.), 2 — КТ CdS, 3 — CdS+Th^+ (10^{-3} моль.д.)

Таким образом, на основании данных, полученных эмпирическим путем, сделан вывод о резонансном безызлучательном переносе электронного возбуждения от квантовой точки CdS в Th^+ при ассоциации.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И., Латышев А. Н., Шатских Т. С., Бордюжа Е. Е., Солдатенко С. А.* Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей // Теоретическая и экспериментальная химия. 2012. Т. 48. № 1. С. 43—48.

2. *Rodriguez-Serrano A., Daza M. C., Doerr M., Marian C. M.* A theoretical study of thionine: spin–orbit coupling and intersystem crossing. // Photochem. Photobiol. Sci. 2012.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КЛАСТЕРАХ ОКСИДА СЕРЕБРА

© 2015 О. С. Окишева

Новосибирский государственный университет
e-mail: olga775822@yandex.ru, тел.: 8 (923) 1137599

Реакция эпоксидирования этилена на серебряном катализаторе является одной из важнейших реакций гетерогенного катализа. Как известно, механизм данной реакции до сих пор остается предметом дебатов для разных научных групп. Из экспериментальных данных хорошо известно, что поверхность серебряного катализатора окисляется при рабочих условиях, и, согласно принятой большинством исследователей концепции, активным центром, ответственным за протекание реакции эпоксидирования этилена на серебряных катализаторах, является атомарная электрофильная форма адсорбированного кислорода O^{-1} [1]. Однако предлагаются также и молекулярные модели активных центров [2]. Как электронная, так и геометрическая структура данных активных центров до конца еще не изучена, поскольку в условиях «реального» катализа невозможно применять традиционные методы исследования поверхности. Однако существует ряд теоретических работ, в кото-

рых в роли «эпоксидирующего» кислорода выступает так называемая атомарная радикалоподобная модель O^{-1} [3, 4]. Авторы вышеуказанных работ рассматривали простейшие кластеры оксидов серебра в соотношении серебро-кислород 2:1 и 3:1. Радикалободобная кислородная форма реализовывалась в возбужденном состоянии данных систем.

В настоящей работе для изучения механизма реакции в рамках теории DFT был выбран кластер, который содержит 18 атомов серебра и 5 атомов кислорода. Данный кластер выделен из структуры оксида серебра Ag_2O и описывает его поверхность (100). Для того, чтобы смоделировать две разные кислородные формы, адсорбированный атом кислорода рассматривался в двух разных позициях в данной структуре. В случае, когда адсорбированный атом кислорода соединен мостиковой связью Ag-O-Ag с атомами серебра, которые не связаны с подповерхностным атомом кислорода, реализуется форма с закрытой оболочкой O^{2-}. В случае, когда адсорбированный атом кислорода взаимодействует с атомами серебра, которые уже связаны с подповерхностным кислородом, реализуется анион-радикальная кислородная форма. В работе были расчитаны энергетические и геометрические параметры для двух разных оксоцентров. Совпадение этих параметров с экспериментальными данными для электрофильного и нуклеофильного кислородных центров позволило отнести смоделированные нами кислородные формы к этим оксоцентрам. Также в данной работе была показана возможность стабилизации различных кислородных форм на поверхности выбранного кластера и расчитан энергетический профиль реакции с участием электрофильного и нуклеофильного кислорода. Расчеты показывают, что оба центра могут участвовать в формировании этиленоксида через «прямой» механизм реакции с газовой фазой этилена (без образования оксометаллоцикла), однако в случае анион-радикального кислорода значительно меньше энергии требуется для десорбции молекулы этиленоксида с поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bukhtiyarov V. I., Nizovskii A. I., Bluhm H., et al.* // J. of Catalysis. 2006. V. 238. P. 260.

2. *Boronin A. I., et al.* // Kinetics and Catalysis. 1999. V. 40. P. 653.

3. *Carter E. A. and Goddard W. A.* // J. of Catalysis. 1988. V. 112. P. 80.

4. *Ruzankin S. Ph., Zilberberg I. L. and Zhidomirov G. M.* // Research on Chemical Intermediates. 2004. V. 30. P. 75.

МОДЕЛЬ АМОРФИЗАЦИИ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

© 2015 А. А. Петров[1,2], Н. В. Киреева[3], В. С. Первов[2]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва
[2]Институт общей и неорганической химии РАН, Москва
[3]Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва
e-mail: petrov.aa@phystech.edu, тел.: +7 (965) 4357267

Процесс затвердевания и формирования эвтектических колоний в неорганических сплавах зависит от многих параметров, включающих различия в размерных характеристиках взаимодействующих субструктур и возможностей их взаимной диффузии. Эти различия выделяют неорганические системы в классификации объектов физико-химического анализа. Для выяснения их причин разрабатывается упрощенная двумерная модель [1].

Предполагается, что набор параметров и приближения, заложенные в эту модель, позволят определить, как несоразмерность и возможности взаимодействия могут влиять на механизмы и траектории процессов самоорганизации метастабильных структурных состояний (неавтономных фаз) при затвердевании неорганических сплавов. Субструктуры изучаемой двухкомпонентной системы моделируются дисками с несоразмерными диаметрами. Между дисками задаются потенциалы взаимодействия (перенос заряда, силы Ван-дер-Ваальса) и концентрационные соотношения. Масштаб задается произвольно. Выбор численных значений исходных параметров производится с учетом результатов, полученных ранее при исследовании неавтономных фаз в ряде подобранных оксидных и халькогенидных эвтектических систем [2]. Учтена необходимость согласования модели с новыми представлениями о кристаллизации, сформированными в физике металлов и металловедении, а также положениями современной теории диффузии [3].

С помощью создаваемой модели и проводимых численных экспериментов предполагается установить влияние размерных характеристик взаимодействующих субструктур, оценить молярный избыточный объем образующихся неавтономных фаз, характеризующий степень их аморфизации, определить, как зависит величина избыточного объема от параметров несоразмерности и концентрационных соотношений. В настоящем сообщении приведены результаты расчетов, в которых не учитывались потенциалы взаимодействия.

Усредненные по всем численным экспериментам результаты приведены на графиках на рис. 1. В рассматриваемом нами двумерном приближении молярный избыточный объем моделируется избыточной площадью [3]. На рисунке показана зависимость избыточной площади от несоразмерности и концентрационного соотношения между субструктурами. Видно, что при небольшой несоразмерности избыточная площадь практически не зависит от концентрационного соотношения и почти остается постоянной. Однако при увеличении несоразмерности начинает проявляться зависимость от концентраций субструктур. При взаимной концентрации субструктур 1:1 наблюдается наибольшая избыточная площадь. При дальнейшем увеличении несоразмерности избыточная площадь выходит на плато, но также продолжает зависеть от концентраций компонентов.

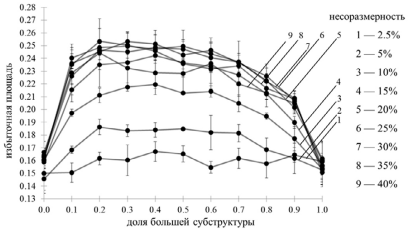


Рис. 1. Зависимость избыточной площади от несоразмерности и концентрационного соотношения между субструктурами

При небольших несоразмерностях (до 15 %) наблюдается кластеризация получаемой структуры, показанная на рис. 2. Отдельные кластеры получаются разделенными аморфизированными границами. Границы показаны на рисунке черной линией. При больших несоразмерностях структура становится полностью аморфной.

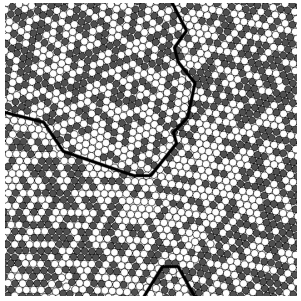


Рис. 2. Конфигурация моделируемой двумерной системы с несоразмерностью 10 % и концентрационным соотношением 1:1

Полученные данные могут иметь значение для создания новых неорганических функциональных материалов, таких как нанокомпозитные структуры с повышенной диффузионной проницаемостью и ионной проводимостью [4].

Работа поддержана РФФИ: проекты 14-03-00223 и 14-29-04084 и грантом Президента Российской Федерации МК-1003.2014.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pervov V. S., Zotova A. E.* On Some Problems of Inorganic Supramolecular Chemistry // ChemPhysChem. 2013. V. 14. No. 17. P. 3865—3867.

2. *Pervov V. S., Mikheikin I. D., Makhonina E. V., Butskii V. D.* Supramolecular ensembles in eutectic alloys // Russian Chemical Reviews. 2003. V. 72. No. 9. P. 759—768.

3. *Чувильдеев В. Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 304 с.

4. *Первов В. С., Махонина Е. В., Зотова А. Е., Киреева Н. В., Кедринский И-М. А.* Новые возможности получения керамических наногетероструктур с повышенной ионной проводимостью // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № . 7—8. С. 6—12.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВЭЖХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И АДСОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ

© 2015 О. М. Петрович, О. В. Замуруев, А. И. Вовк

ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск
e-mail: petrovich_om@polyplast-nm.ru, тел.: 8 (48762) 20966

Полиметиленнафталинсульфонат (ПНС) широко применяется как суперпластификатор для бетонных и растворных смесей, а также в качестве диспергирующего компонента в кожевенной, резиновой, текстильной отраслях промышленности [1]. ПНС является продуктом поликонденсации нафталинсульфокислот и формальдегида. Исследованию его строительных характеристик, адсорбционному поведению уделено много внимания [2, 3], однако и на сегодня остается актуальной задача разработки новых методов анализа свойств, состава и поведения ПНС в различных системах.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) ПНС является одним из ключевых параметров данного вида продукции [4, 5].

Помимо данных ММР, важным, с точки зрения эффективности работы, в бетонных и растворных смесях является и количественная оценка содержания пластификатора, позволяющая проанализировать возможные нарушения при проведении строительных работ. При этом понимание механизма адсорбции суперпластификатора, особенно в присутствии веществ, способных к конкурентной сорбции, является важной задачей при прогнозировании свойств комплексных добавок.

Целью данной работы является исследование возможности применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для количественной оценки содержания суперпластификатора в комплексных добавках и цементных системах, изучение адсорбционного поведения на различных сорбентах и оценка параметров ММР.

Исследования проводились на хроматографическом комплексе «Knauer» (Германия) серии Smartline. Подобраны оптимальные условия хроматографического разделения. Аналитическая длина волны УФ-детектора 290 нм. Хроматографическая колонка Kromasil 100 C18 (250 × 4,6 мм, 5 мкм). Градиентное элюирование подвижной фазой — дистиллированная вода (с добавлением 6 ммоль/л тетрабутиламмония бромида) и ацетонитрил. Расход элюента 1 см^3/мин.

На основании полученных данных рассчитаны и охарактеризованы основные параметры ММР промышленно выпускаемых ПНС — среднечисловая, среднемассовая молекулярные массы и показатель полидисперсности. С помощью указанных условий хроматографирования удалось индивидуально идентифицировать фракции до $n = 9$, более тяжелые фракции $n \geq 10$ элюируются одним пиком.

Помимо оценки ММР, предложенные условия хроматографического разделения применимы для количественного определения содержания ПНС в комплексных добавках и цементных системах.

Проанализированы несколько образцов бетонов производственного состава, применяемого при домостроении, при изготовлении которых применялась пластифицирующая добавка на основе ПНС. Образцы исследовались согласно следующему алгоритму: 1) отделение от песка и крупных заполнителей и дальнейшее измельчение; 2) экстракция раствором карбоната аммония в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 1—5 мин. Исследовано влияние ультразвука на пробу, подобрано оптимальное время обработки, которое гарантирует эффективное экстрагирование (увеличение времени способствует деструктивному разрушению и протеканию процессов десорбции); 3) нагревание экстракта до полного разложения карбоната аммония и доведение массы пробы дистиллированной водой до первоначального значения; 4) анализ полученного экстракта методом ОФ ВЭЖХ.

В случае оценки содержания ПНС в комплексных добавках не требуется никакой дополнительной пробоподготовки. Навеска добавки, после растворения в смеси ацетонитрил: вода = 70: 30, анализировалась методом ВЭЖХ. Содержание пластификатора в обоих случаях оценивалось по суммарной площади всех пиков (мВ·мин), при этом количественную оценку проводилась с применением растворов ПНС известной концентрации и близким олигомерным составом.

В качестве демонстрации возможностей метода ВЭЖХ для изучения адсорбционного поведения ПНС использовались модельные цементные системы, которые готовились на цементе ЦЕМ I А/Ш 42,5 Н (ООО «Хайдельберг Цемент Рус»). Цемент смешивался с водой в массовом соотношении 1:5 (в воде содержался суперпластификатор концентрации 2 г/л), взбалтывался с помощью лабораторного шейкера от 10 с до 24 ч. Проба из полученной жидкой фазы отбиралась шприцем, снабженным мембранным фильтром, и вводилась в дозатор хроматографа. Содержание ПНС определялось методом абсолютной калибровки по растворам ПНС известной концентрации и близким олигомерным составом.

В результате проведенной работы показана перспективность применения метода ОФ ВЭЖХ при оценке параметров ММР, количественном определении суперпластификатора в комплексных добавках и цементных системах, а также изучении адсорбционного поведения ПНС и его отдельных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 6848—79 п. 4.3. Диспергатор НФ технический. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1990. 14 с.

2. *Батраков В. Г.* Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1998. 768 с.

3. *Рамачандран В. С.* Добавки в бетон. Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

4. *Вовк А. И.* Дис. …докт. техн. наук. М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 1994. 425 с.

5. Рекомендации по физико-химическому контролю состава качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ Госстроя СССР. 1984. 56 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pr_2S_3—Pr_2O_2S

© 2015 А. А. Полковников, П. О. Андреев

Тюменский государственный университет
e-mail: a. a.polkovnikov@yandex.ru

В соответствии с методами и подходами физико-химического анализа, впервые систематически изучены фазовые равновесия в системе Pr_2S_3—Pr_2O_2S во всем интервале концентраций и в интервале температур от 1000 K до расплава.

Фазовая диаграмма системы Pr_2S_3—Pr_2O_2S эвтектического типа, с образованием инконгруэнтно плавящейся фазы $Pr_{10}S_{14}O$.

В системе Pr_2S_3—Pr_2O_2S получены несколько серий образцов кристаллизацией из расплава.

На составе 6.67 мол. % Pr_2O_3 образуется фаза $Pr_{10}S_{14}O$ тетрагональной сингонии, параметры э. я.: a = 1,5135 нм, c = 2,0093 нм. В системе Pr_2S_3 — Pr_2O_2S образование фазы $Pr_{10}S_{14}O$ отражает уравнение:

$$9Pr_2S_3 + Pr_2O_2S = 2Pr_{10}S_{14}O$$

При кристаллизации из расплава образец состава 6.67 мол. % Pr_2O_3 получен в многофазном состоянии: 40 мол. % γ-Pr_2S_3 + 56 мол. % $Pr_{10}S_{14}O$ + 4 мол. % Pr_2O_2S.

Во всех образцах, охлажденных из расплава, содержащих от 7 до 65 мол. % Pr_2O_3, присутствуют только 2 фазы: $Pr_{10}S_{14}O$ и Pr_2O_2S. Фаза $Pr_{10}S_{14}O$ при переводе ее в расплав в интервале указанных концентраций сохраняет свой состав и структуру. Образование первичных кристаллов фазы $Pr_{10}S_{14}O$ в интервале от 7 до 65 мол. % Pr_2O_3 подтверждает, что данная фаза разлагается инконгруэнтно. Следует заключить о следующей схеме плавления этой фазы:

$$Pr_{10}S_{14}O \rightarrow \gamma\text{-}Pr_2S_3 + Ж$$

В поликристаллических образцах фаза $Pr_{10}S_{14}O$ стабильна, и с течением времени не установлено изменение фазового состава образцов составов от 7 до 65 мол. % Pr_2O_3.

Фаза $Pr_{10}S_{14}O$ находится в равновесии с фазами Pr_2O_2S, полиморфными модификациями полуторного сульфида празеодима: α-Pr_2S_3 и γ-Pr_2S_3.

Морфология эвтектики во всех образцах подобна. Эвтектика образована мелкодисперсными зёрнами фаз в виде червячков, шириной, в большинстве случаев, менее 1 мкм, либо до 1—2 мкм, и длиной до 2—5 мкм.

На шлифах образцов составов 6.6, 10, 15, 20, 22, мол. % Pr_2O_3 присутствуют первичные зёрна фаз Pr_2S_3, $Pr_{10}S_{14}O$ и эвтектика между фазами $Pr_{10}S_{14}O$-Pr_2O_2S.

В образце 6.6 мол. % Pr_2O_3 первичные зёрна фазы Pr_2S_3 имеют формы овалов, прямоугольников, многогранников с линейными размерами в среднем 10—30 мкм.

Первичные зёрна фазы Pr_2O_2S имеют светло-коричневый цвет и присутствуют в образцах, содержащих более 25 мол. % Pr_2O_3. В образце 27 мол. % Pr_2O_3 зёрна фазы Pr_2O_2S имеют игольчатую форму, шириной 5—10 мкм, длиной от 30 до 100 (150) мкм. С увеличением содержания фазы Pr_2O_2S морфология зёрен изменяется. В образце 33 мол. % Pr_2O_3 первичные зёрна фазы Pr_2O_2S имеют уже формы прямоугольников, трапеций, овалов с линейными размерами 10—35 мкм (рис. 3.5.1). В образцах 40, 50 мол. % Pr_2O_3 зёрна фазы Pr_2O_2S, в основном овальных форм, образуют агломераты.

Образец состава 24 мол. % Pr_2O_3 более чем на 99 % состоит из эвтектики. В образце не обнаружены первичные зерна фазы $Pr_{10}S_{14}O$. Эвтектика в образце мелкодисперсная, с размерами зерен порядка 1—5 мкм, и распределена волнами.

Исходя из характера расположения в образцах первичных и эвтектических зёрен, состав эвтектики по данным МСА принят равным 23.5 мол. % Pr_2O_3. Составу эвтектики соответствует следующее соотношение фаз, образующих эвтектику: $0.6475Pr_2S_3 + 0.3525Pr_2O_2S$.

При дифференциально-сканирующей калориметрии образцов, содержащих 22, 24, 27 мол. % Pr_2O_3, зафиксированы тепловые эффекты плавления эвтектики состава $0.6475Pr_2S_3 + 0.3525Pr_2O_2S$ (табл. 1). Пики эндотермических эффектов плавления эвтектики имеют явно выраженный линейный участок, свидетельствующий о том, что данному процессу на фазовой диаграмме соответствует нонвариантное фазовое равновесие.

Пики плавления образцов составов 24 и 25 мол. % Pr_2O_3 подобны. После пика расплавления эвтектики имеется пик плавления первичных кристаллов фазы Pr_2O_2S.

Таблица 1. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии для образцов системы Pr_2S_3-Pr_2O_2S

Характеристики	Параметры		
Состав образцов	22 мол. % Pr_2O_3	24 мол. % Pr_2O_3	27 мол. % Pr_2O_3
Масса пробы, мг	109,29	109,58	110,17
Уменьшение массы при термообработке Δm, мг	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Принятое значение $T_{пл}$ эвтектики, K	1834 ± 5	1832 ± 5	1827 ± 5
Площадь пика плавления эвтектики S, мкВс/мг	13,2	15,9	14,2
Энтальпия плавления ΔH, Дж/г	199,3	241,1	213,1

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗОУ № 2014/228(1-14) № 996.

ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Sn—As—Ge

© 2015 Е. Ю. Проскурина, Т. П. Сушкова, Г. В. Семенова

Воронежский государственный университет
e-mail: semen157@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

В последнее время большое количество исследований посвящено изучению физических свойств сплавов системы Sn—Ge [1]. В связи с этим, актуальной задачей является изучение трехкомпонентных систем A^{IV}—B^{IV}—C^{V}, образованных германием, оловом и легирующим компонентом, который позволяет варьировать функциональные возможности материалов. Фазовые диаграммы дают важнейшую информацию для управления составом и, следовательно, свойствами многокомпонентных сложных материалов. Цель настоящей работы состояла в построении проекций изотермических сечений поверхности ликвидуса тройной системы Sn—As—Ge, а также Т-х диаграммы политермического сечения SnAs—$Ge_{0,35}As_{0,65}$.

Известно, что в системе Sn—As существуют две фазы: Sn_4As_3 разлагается по перитектической схеме, SnAs плавится конгруэнтно [2]. Бинарная система Ge—As характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений: моно- и диарсенида германия [3]; германий и олово образуют систему эвтектического типа [4]. В работах [5, 6], на основании экспериментального исследования сплавов с содержанием мышьяка менее 50 мол. %, была приведена возможная схема фазовых равновесий в системе Sn—As1Ge. Считая разрез GeAs—SnAs квазибинарным, авторы установили, что в системе ре-

ализуются два четырехфазных перитектических равновесия L + GeAs ↔ Sn_4As_3 + Ge и L + SnAs ↔ Sn_4As_3 + GeAs, осуществляемых при температурах 821 К и 834 К соответственно.

В настоящей работе, методами рентгенофазового и дифференциально — термического анализа, были исследованы сплавы, принадлежащие концентрационному треугольнику $GeAs_2$—GeAs—SnAs, разрез проходил через фигуративную точку моноарсенида олова и состав $Ge_{0,35}As_{0,65}$ бинарной системы Ge—As. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что сплавы, состав которых отвечает сечению SnAs—$Ge_{0,35}As_{0,65}$, представляют собой гетерофазную смесь моноарсенидов олова и германия, а также диарсенида германия. Методом дифференциально-термического анализа обнаружено, что для всех изученных образцов на термограммах наблюдались два эндотермических эффекта, причем первый реализовался при одной и той же температуре 838 ± 2 К. Обнаруженная экспериментально температура начала плавления сплавов исследуемого разреза совпадает с температурой плавления сплавов разреза SnAs—GeAs. Если бы схема фазовых равновесий отвечала варианту, приведенному в работе [6], то должны наблюдаться более низкие температуры, отвечающие тройной эвтектике E_2. Это означает, что в системе реализуется перитектическое равновесие L + $GeAs_2$ ↔ SnAs + GeAs (точка четырехфазного превращения P на рис. 1), а исследованный ранее разрез GeAs—SnAs не может быть квазибинарным. С учетом полученных данных представлена схема фазовых равновесий в системе Sn—As—Ge (рис. 1).

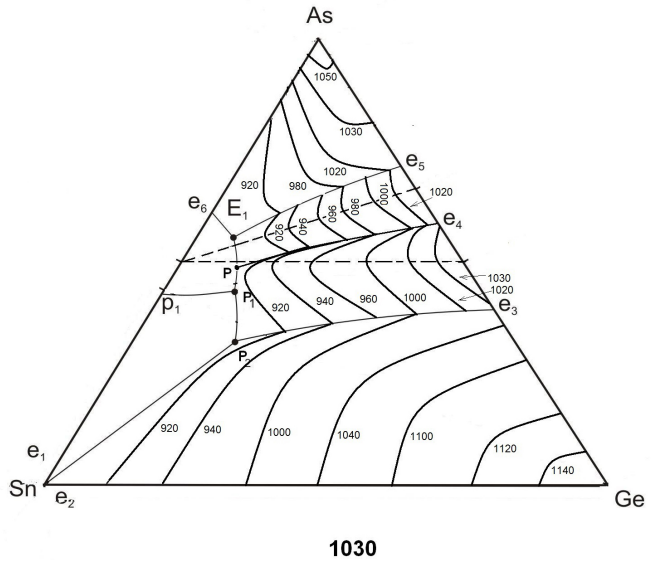


Рис. 1. Изотермические сечения поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы Sn—As—Ge

Проекции изотермических сечений поверхности ликвидуса тройной системы Sn—As—Ge в областях первичной кристаллизации арсенидов германия, а также индивидуальных компонентов — германия и мышьяка, построены расчетным путем с использованием уравнения Джордана [7], при этом коэффициенты активности компонентов в расплаве оценивали по теории регулярных растворов (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ventura C. I., Fuhr J. D., Barrio R. A.* // Phys. Rev. 2009. V. 79. P. 155202.

2. *Gokcen N. A.* // Bulletin of alloy phase diagrams. 1990. V. 11. No. 3. P. 243.

3. *Olesinski R. W.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. No. 3. P. 250.

4. *Olesinski R. W.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. No. 3. P. 265.

5. *Kononova (Proskurina) E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P.* // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V. 117. No. 3. P. 1171—1177.

6. *Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П.* // Ж. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1764—1768.

7. *Jordan A. S.* // Metal. Trans. 1971. V. 2. No. 8. P. 1959—1973.

К ВОПРОСУ О НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ С ПОЗИЦИИ СОЕДИНЕНИЯ $CuSc_3S_5$

© 2015 И. А. Разумкова

Тюменский государственный университет
e-mail: razumkova@list.ru, тел.: 8 (919) 9515571

Строение любых материалов следует рассматривать на различных уровнях, на каждом из которых формируются структурные особенности и, соответственно, определяются количественные значения свойств. В связи с этим, крайне важно проследить изменение структуры и свойств соединений на нано-, мезо- и микро-уровнях.

Составляющие структуры вещества с размерами до 10 нм относятся к нано-уровню. В кристаллической структуре фаз, прежде всего, выделяется основной наноструктурный элемент, элементарная ячейка которого — параллелепипед повторяемости. Взаимное расположение атомов, тип химической связи между ними формируют зонную структуру фаз, их основные электрофизические и механические свойства.

В качестве объекта исследования нами было выбрано соединение $CuSc_3S_5$. Образцы соединения получены двумя различными способами:

1) сплавление в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле смеси сульфидов скандия (III) и меди (I) в соотношении 3:1;

2) сульфидирование в потоке сероводорода и сероуглерода при температуре 1000 °С в течение 3 часов мелкодисперсной смеси оксидов меди и скандия (1:3), полученной термическим разложением при 950 °С раствора нитратов металлов.

Сложные сульфиды редкоземельных элементов и скандия играют заметную роль в материаловедении как перспективные соединения с электрическими свойствами. Сульфид меди широко используется в гидроэлектрометаллургии, в радиоэлектронике, в прикладной электрохимии как исходный материал для создания гальванических элементов нового поколения [1]. Сульфид меди (I) обладает высокими значениями термо-э. д. с. 150—300 мкВ/К при 300 К, проявляет р — тип проводимости [2]. Sc_2S_3 обладает высокой термической стойкостью, возможностью целенаправленного легирования за счёт изоморфного замещения.

В результате замещения части атомов меди атомами скандия на нано-уровне образуется фаза структуры типа шпинели состава $CuSc_3S_5$, обнаруженная впервые. Соединение $CuSc_3S_5$ следует отнести к структуре типа A_4X_5. Из известных соединений данной структуры аналог ему не был зарегистрирован. Полученная дифрактограмма $CuSc_3S_5$ по природе близка дифрактограмме соединения $Fe_{0.85}Sc_{2.1}S_4$ с искаженной структурой шпинели. Методом сравнения положения основных рефлексов и их интенсивностей установлено, что соединение $CuSc_3S_5$ имеет СТ $MgAl_2O_4$ и идентифицировано в кубической сингонии пр. гр. Fd3m, рассчитанный параметр э. я. принят равным а = 1.0481 нм, инконгруэнтно плавится

при 1680 К. В пределах 0.5 мол. % на основе фазы на обнаружено образование твердых растворов. Зеренная структура фазы сформирована конгломератами кристаллов, образованных из глобул с поперечным сечением 5 мк (рис. 1). Микроструктура поверхности образца позволяет выявить большую степень компактности и высокую степень связи между гранулами, что позволяет прогнозировать у данного сложного сульфида ряда электрических свойств.

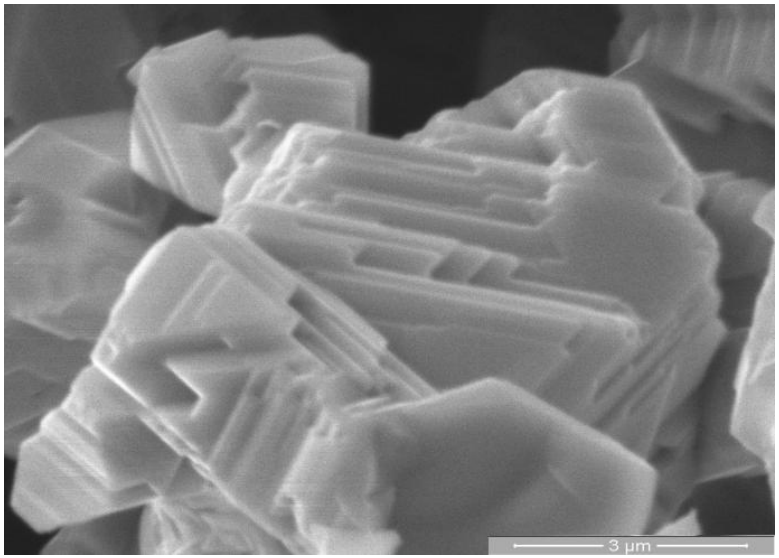


Рис. 1. Топография поверхности соединения при увеличении в 12000 раз

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание НМ3750).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зарубин И. В.* Гидрохимический синтез, состав, структура, функциональные свойства пленок PbS, Cu_2S, PbSe, Te для контроля водных сред. Дисс. … канд. хим. наук. Екатеринбург, 2014. 168 с.

2. *Горбачёв В. В.* Полупроводниковые соединения A_2B. М.: Металлургия, 1980. 132 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Er_2S_3—EuS

© 2015 **А. В. Русейкина, П. А. Подчувалова, А. К. Москалу**

Тюменский государственный университет
e-mail: adeschina@mail.ru, тел.: 8 (3452) 468024, факс: 8 (3452) 468024

Фазовые равновесия в системе Er_2S_3— EuS изучены следующими физико-химическими методами исследования: микроструктурным (МСА, микроскоп МЕТАМ ЛВ-31, программное обеспечение Picture Show), рентгенофазовым (РФА, ДРОН 7, CuK_α-излучение, Ni — фильтр), синхронным термическим (STA 449 F3 Jupiter, термопара W3 %Re-W35 %, программный комплекс Proteus-6) анализами. Проведен физико-химический анализ образцов состава 10—95 мол. % EuS, охлажденных из расплава и отожженных при 1770 К (19 образцов), при 970 К (11 образцов), при 1170 К (11 образцов). Для увеличения контрастности фаз, при МСА образцы подвергались травлению раствором азотной кислоты (1:200) в течение 2—6 сек.

В системе Er_2S_3—EuS, при соотношении исходных компонентов $1Er_2S_3$:1EuS, образуется соединение $EuEr_2S_4$ ромбической сингонии, СТ CaV_2O_4, пр.гр. *Pnma*, параметры э. я.: $a = 14.151(3)$, $b = 11.861(3)$, $c = 3.939(1)$ Å, которое делит бинарную систему на две подсистемы Er_2S_3—$EuEr_2S_4$ и $EuEr_2S_4$—EuS.

В подсистеме Er_2S_3—$EuEr_2S_4$ на дифрактограммах образцов, отожженных при 1770, 1170, 970 К, присутствуют рефлексы сопряженных фаз: δ-Er_2S_3 (моноклинной сингонии) и $EuEr_2S_4$ (ромбической сингонии). Изменение параметров э. я. в двухфазных образцах (a = 17.460, b = 3.989, c = 10.140 (10 мол. % EuS, отжиг 970 К)), по сравнению с образцом стехиометрического состава δ-Er_2S_3 (a = 17.422(1), b = 3.980(2), c = 10.089(4)), свидетельствуют об образовании ограниченной области твердого раствора (ТР) на основе δ-Er_2S_3. Согласно МСА, образцы 10—47 мол. % EuS двухфазны, по мере смещения к координате $EuEr_2S_4$ наблюдается закономерное уменьшение содержания фазы серого цвета (δ-Er_2S_3) и увеличение содержания светлой фазы ($EuEr_2S_4$) (рис. 1). По данным МСА и РФА, в δ-Er_2S_3 растворяется менее 10 мол. % EuS.

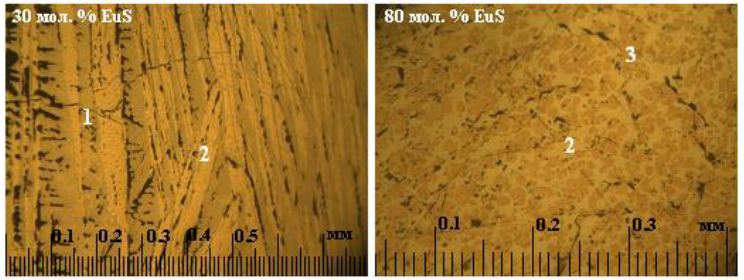


Рис. 1. Фотографии микроструктуры образцов системы Er_2S_3—$EuEr_2S_4$. Обозначения: 1 — первичные зерна Er_2S_3, 2 — кристаллы фазы $EuEr_2S_4$, 3 — первичные зерна EuS

На кривой нагревания образцов 10, 30 мол. % EuS (отжиг 1770 К) фиксируются тепловые эффекты (рис. 2):

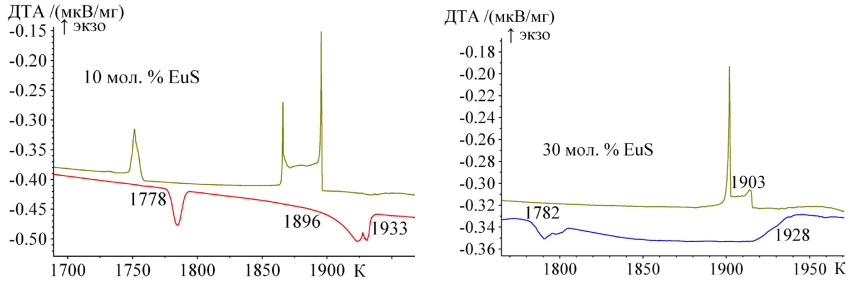


Рис. 2. Термические зависимости подсистемы Er_2S_3—$EuEr_2S_4$: 10 мол. % EuS (А), 30 мол. % EuS (Б)

— нонвариантный тепловой эффект при 1778 К (10 %) и 1782 К (30 %), отражающий эвтектоидное превращение в области ТР на основе Er_2S_3, существование которого согласуется с данными работы [1]. Площадь пика увеличивается от 30 к 10 мол. % EuS.

— тепловой эффект, разделяющийся на кривой охлаждения на нонвариантный при 1896 (10 %), 1903 К (30 %), характеризующий инконгруэнтное плавление $EuEr_2S_4$ и тепловой эффект, характеризующий плавление Er_2S_3. Наблюдается закономерное уменьшение температуры ликвидуса 1956 К (Er_2S_3 [1]) → 1933 К (10 мол. % EuS) → 1928 К (30 мол. % EuS).

Усредненные температуры эвтектоидного превращения в области ТР на основе Er_2S_3 составляет 1780 К, инконгруэнтного плавления $EuEr_2S_4$—1900 К.

Подсистема $EuEr_2S_4$—EuS эвтектического типа. В образцах 55—95 мол. % EuS присутствуют сопряженные фазы, которые идентифицированы методами МСА и РФА. Образцы 55, 60 мол. % EuS доэвтектические — наблюдается закономерное уменьшение размера первичных кристаллов фазы $EuEr_2S_4$ от 100—600 мкм (55 %) до 40×170 мкм (60 %) и увеличение содержания эвтектических кристаллов $EuEr_2S_4$ и EuS с размерами 1—2 мкм. Образцы 65—95 мол. % EuS заэвтектические — при приближении к координате EuS увеличивается размер первичных коричневых зерен EuS от 15×20 мкм (65 %) до 20×50 мкм (90 %). Эвтектический состав приближен к координате 60 мол. % EuS, ориентировочно принят 62 мол. % EuS. В зернах EuS присутствуют следы второй фазы, свидетельствующие о распаде ТР на основе EuS. Растворимость на основе EuS составляет 3 мол. % Er_2S_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елышев А. В.* Фазовые равновесия в системах Ln'_2S_3—Ln''_2S_3, $SrLn'_2S_4$ $SrLn''_2S_4$ (Ln', Ln'' = La — Lu. Автореферат дис. …к. х. н.: 02.00.04. Тюмень, 2013. 22 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cu_2S-$EuErCuS_3$

© 2015 **А. В. Русейкина**, А. К. Москалу, П. А. Подчувалова

Тюменский государственный университет
e-mail: adeschina@mail.ru, тел.: 8 (3452) 468024, факс: 8 (3452) 468024

Впервые изучены фазовые равновесия в разрезе Cu_2S-$EuErCuS_3$ системы EuS-Er_2S_3-Cu_2S по данным микроструктурного (МСА), рентгенофазового (РФА) методов анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) 15 образцов различного химического состава, отожженных при 970 К. Фазовая диаграмма системы эвтектического типа с образованием области ТР на основе полиморфных модификаций Cu_2S.

На термограмме образца 1 мол. % $EuErCuS_3$ присутствует моновариантный тепловой эффект, характеризующий плавление образцов из области ТР на основе γ-Cu_2S (рис. 1). В образцах 2—4.5 мол. % $EuErCuS_3$ наблюдается стабилизация температур начала теплопоглощения: 1254 (2 %), 1255 (3.5 %), 1252 (4.5 %), вызванная протеканием реакции инконгруэнтного плавления ТР на основе β-Cu_2S. Горизонталь инконгруэнтного плавления лежит в координатах 1.5—13 мол. % $EuErCuS_3$ при температуре 1254±2 К. Экспериментальные данные указывают на аномальное поведение кривых ликвидуса в областях, богатых Cu_2S, так на термограммах составов 1, 2, 3.5, 4.5, 6, 7.5, 10 мол. % наблюдается уменьшение, а затем стабилизация температур конца теплопоглощения 1400→1389→1378→1365→1371→1363→1372 К соответственно. Это обстоятельство может быть связано с тенденцией к расслаиванию расплавов и появлению монотектических равновесий. В образцах 7.5—50 мол. % $EuErCuS_3$ усредненная по 6 образцам температура начала теплопоглощения принята за эвтектическую температуру и составляет 1213 ± 7 К. Ориентировочный состав эвтектики установлен экстраполяцией линий ликвидуса на эвтектическую горизонталь и равен 15 мол. % $EuErCuS_3$. В образцах 39—92.3 мол. % проявляются нонвариантные тепловые эффекты, характеризующие высокотемпературные полиморфные переходы соединения $EuErCuS_3$ (при 1524±9 К, 1575±10 К, 1602±8 К), значения энтальпии которых при смещении к координате $EuErCuS_3$ увеличиваются:

ΔH_1 1 (39 %) → 6.9 (50 %) → 8.3 (60 %) → 9.5 (80 %) → 10.7 (92.3 %) Дж/г

ΔH_2 0.8 (50 %) → 1.5 (60 %) → 2.4 (80 %) → 2.6 (92.3 %) Дж/г

ΔH_3 3.5 (60 %) → 3.6 (80 %) → 4.7 (92.3 %) Дж/г

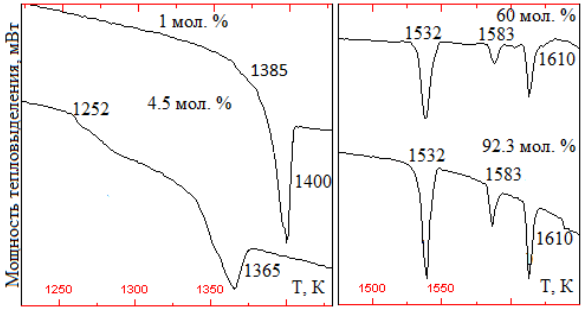


Рис. 1. Термические зависимости системы Cu_2S-$EuErCuS_3$. Состав указан в мол. % $EuErCuS_3$

Согласно РФА, в образцах присутствуют рефлексы следующих фаз: ТР α-Cu_2S (1 мол. % $EuErCuS_3$), ТР α-Cu_2S и $EuErCuS_3$ (≥ 2 %).

Данные МСА свидетельствуют об образовании крупнозернистой эвтектики между фазами Cu_2S и $EuErCuS_3$. На шлифах образцов 1—6 мол. % $EuErCuS_3$ поле фазы Cu_2S по всему объему пронизано тонкими игольчатыми кристаллами сопряженной фазы размером до 2×150 мкм, свидетельствующих о распаде ТР на основе Cu_2S. Образец 10 мол. % — доэвтектический, содержит эвтектические зерна размером до 20×50 мкм и первичные зерна Cu_2S со следами распада ТР (рис. 2). Микроструктура заэвтектических образцов 20—92.3 мол. % подобна. Они содержат первичные кристаллы фазы $EuErCuS_3$ размером 20—150×250—700 мкм, сливающиеся, по мере увеличения содержания $EuErCuS_3$, в вытянутые блоки, соединенные между собой в дендридные образования, по периферии которых расположена эвтектика.

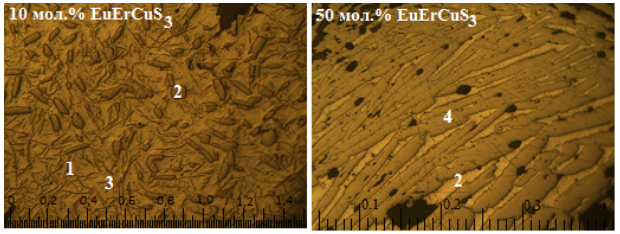


Рис. 2. Фотографии микроструктуры образцов системы Cu_2S–$EuErCuS_3$. Обозначения: 1 — первичные зерна ТР на основе Cu_2S, 2 — эвтектические зерна Cu_2S и $EuErCuS_3$, 3 — игольчатые внедрения фазы $EuErCuS_3$, 4 — первичные кристаллы фазы $EuErCuS_3$

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Sb_2Se_3)_{1-x}$ $(Nd_3Se_4)_x$

© 2015 **Ф. М. Садыгов, Г. Т. Гамбарова, Т. М. Ильяслы, З. И. Исмаилов**

Бакинский Государственный Университет
e-mail: zakir-51@mail.ru, тел.: (+99412)5109281, факс: (+99412)5983376

В данном тезисе приводятся результаты исследования термоэлектрических и некоторых гальваномагнитных свойств сплавов твердых растворов $(Sb_2Se_3)_{1-x}$ $(Nd_3Se_4)_x$, $x \leq 0{,}05$. Изучение физико-химических и электрофизических свойств сплавов твердых растворов на основе Sb_2Se_3 представляет определенный интерес для науки и техники, так как известно, что [1] полупроводниковые материалы, обогащенные в составе селенидов сурьмы, считаются перспективными в области электронного приборостроения.

В связи с этим, в обнаруженных твердых растворах на основе Sb_2Se_3 в системе $(Sb_2Se_3)_{1-x}$ $(Nd_3Se_4)_x$ всесторонне исследованы концентрационные и температурные зависимости коэффициентов удельной электропроводности, термо-э. д. с. и некоторых гальваномагнитных параметров, в интервале температур 300—850 К по методике [2]. В таблице приведены значения измеренных электрофизических параметров при 300 К как самого Sb_2Se_3, так и сплавов на их основе.

Таблица

Состав, мол%		коэф. термо-э.д.с. α, мкВ/К	удельн. электропроводность, σ, $ом^{-1}см^{-1}$	общая теплоемкость, $\chi_{общ}\cdot10^{-3}$, Вт/смК	ширина запрещ. зоны, ΔE, эВ	конц. носителей тока n, $^{см-3}$	Тип проводимости
Sb_2Se_3	Nd_3Se_4						
100	0	1160	$8{,}2\cdot10^{-6}$	11,8	1,34	$7\cdot10^{10}$	P
99,0	1,0	825	$6{,}6\cdot10^{-4}$	15,1	1,16	$2{,}4\cdot10^{13}$	P
98,0	2,0	645	$7{,}2\cdot10^{-3}$	16,5	1,05	$6{,}6\cdot10^{14}$	P
97,0	3,0	260	$2{,}8\cdot10^{-2}$	17,8	0,9	$3{,}7\cdot10^{16}$	P

Как видно из таблицы, с введением в состав Nd_3Se_4 и при его увеличении, значение удельной электропроводности увеличивается в порядке 10^4, а коэффициент термо-эдс уменьшается почти в 4 раза. Коэффициент общей теплопроводности увеличивается (с $11{,}8\cdot10^{-3}$ Вт/см·К для соединения Sb_2Se_3 до $17{,}8\cdot10^{-3}$ Вт/см·К для твердого раствора, содержащего ~3 моль% Nd_3Se_4), а так же увеличивается концентрация носителей тока и при составе ~3 моль% Nd_3Se_4, его значение становится в 10^6 раз больше значения концентрации носителей тока беспримесного Sb_2Se_3. С увеличением содержания Nd_3Se_4 ΔE увеличивается. Если для беспримесного Sb_2Se_3 ΔE = 1,34 эВ, то в сплаве состава $(Sb_2Se_3)_{0,97}$ $(Nd_3Se_4)_{0,03}$ ΔE = 0,90 эВ.

Литература:

1. *Абрикосов Н. Х.*, *Банкина В. Ф.*, *Порицкая Л. В.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.

2. *Охотин А. С.*, *Пушкарский Н. С.*, *Боровикова Р. П. и др.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей, М.: Наука, 1974, 280 с.

ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ni_3Sn_4-Bi

© 2015 **С. Г. Садыхова, М. Р. Аллазов, Ч. И. Абилов, Р. Дж. Мирзоева**

Азербайджанский Технический Университет,
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
e-mail: cabilov@yahoo.com, тел.: (+99412)5109281, факс: (+99412)5983376

Никелевые припои, в частности сплавы системы никель-олово широко используются в устройствах электронной техники. Основным недостатком никелевых покрытий является их низкая теплоемкость, высокие рабочие температуры плавления и т. д. Для устранения указанных недостатков в состав сплавов никель-оловянных припоев вводят металлический висмут. С целью благополучного решения этой задачи нами изучен характер кристаллизации фаз сплавов, богатых висмутом и оловом по разрезу Ni_3Sn_4-Bi тройной системы Ni-Sn-Bi.

Синтез сплавов проводили совместным сплавлением особо чистых элементов никеля, олова и висмута при 1000 °С, с последующим медленным охлаждением со скоростью ~(10—15) град/мин. Исследование приведения к равновесию сплавов проводили методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов и измерение микротвердости и пикнометрической плотности. По совокупности полученных результатов построена фазовая диаграмма разреза Ni_3Sn_4-Bi и установлено, что он является квазиустойчивым сечением тройной системы Ni-Sn-Bi. Оказалось, что добавление висмута заметно понижает температуру перитектической реакции образования интерметаллического соединения Ni_3Sn_4 от 794,5 до 175 °С. При этом, четырехфазное равновесие $L + Ni_3Sn_2 \Leftrightarrow Ni_3Sn_4 + Bi$ происходит в нонвариантной точке вблизи с составом 78 мол% Bi (или примерно 34 ат. %Bi).

При охлаждении сплавов со скоростью 10 град./мин. обнаруживаются изотермически расположенные термические эффекты при 125 °С. При длительной выдержке сплавов число термических эффектов при 125 °С уменьшается.

Необходимо отметить, что на микроструктуре исследуемых сплавов, наряду с интерметаллической фазой (Ni_3Sn_4) наблюдаются также и мелкодисперсные распределенные фазы эвтектики.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ТЕРБИЯ В ПОТОКЕ H_2, H_2S

© 2015 **Е. И. Сальникова[1,2], М. И. Виситаева[2], О. В. Андреев[2]**

[1,2] Аграрный университет Северного Зауралья
[2] Тюменский государственный университет
e-mail: elenasalnikova213@gmail.com, тел., факс: 8 (3452) 297598

Соединения состава Ln_2O_2S, где Ln = РЗЭ, Sc, Y, известны для всех без исключения редкоземельных элементов, а также для скандия и иттрия. Они занимают промежуточное положение между оксидами и сульфидами соответствующих элементов. Пристальное внимание исследователей привлекают в первую очередь практические аспекты применения оксосульфидов РЗЭ, причем уже создан широкий спектр материалов на их основе: порошки (керамика), монокристаллы, тонкие слои и пленки [1].

Навеску оксида тербия Tb_4O_7 растворяли в азотной кислоте: $Ln_2O_3 + 6\ HNO_3 \rightarrow 2Ln(NO_3)_3 + 3\ H_2O$. После этого в раствор вливали серную кислоту, что запуска-

ло реакцию вида: 2 $Ln(NO_3)_3$ + 3 H_2SO_4 → $Ln_2(SO_4)_3$ + 6 HNO_3. Образовавшуюся суспензию упаривали досуха при температуре 90—100 °С, шихту обрабатывали при 600 °С до исчезновения выделений газообразных оксидов азота и серы. По результатам рентгенофазового анализа образуется сульфат тербия $Tb_2(SO_4)_3$.

Проведена обработка сульфата тербия в H_2, H_2S при температурах 500—1000 °С при скорости подачи газов 7—8 л/час. Получено соединение оксисульфид тербия Tb_2O_2S.

Проанализировано изменение размеров и формы частиц, образующихся в процессе синтеза. Изображения получены на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM — 6510 LV». Протекание химических реакций изменяет зеренный состав образцов. Образец безводного сульфата $Tb_2(SO_4)_3$, по данным растровой электронной микроскопии, состоит из продолговатых прямоугольных зерен со средними размерами 5—14 мкм (рис. 1а). Образовавшиеся в процессе синтеза частицы Tb_2O_2S + Tb_4O_7 (рис. 1б) имеют неровную поверхность, плотную зеренную структуру. Слипшиеся частицы образуют овальные или плоские агломераты размерами 5—15 мк

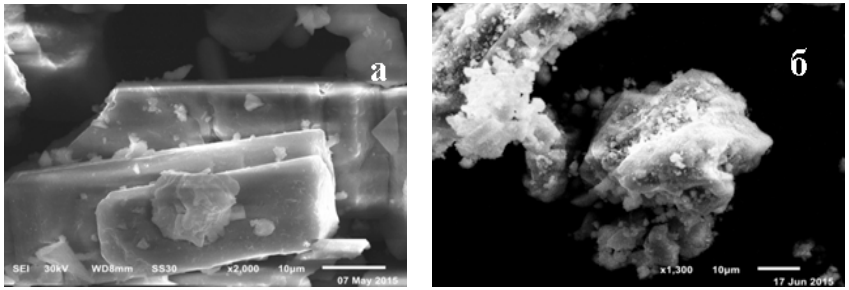


Рис. 1. Изображение частиц: а) сульфата тербия $Tb_2(SO_4)_3$; б) Tb_2O_2S + Tb_4O_7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А.* Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367—384.

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ Gd_2O_2S: Eu^{3+}

© 2015 Е. И. Сальникова, Б. И. Стёпин, О. В. Андреев

Тюменский государственный университет
e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

Оксосульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) Ln_2O_2S (Ln=La–Lu), Y активно изучаются как оптические материалы [1]. В [2] изучен твердый раствор Gd_2O_2S: Eu^{3+}, который может служить для создания биомаркеров на основе ап-конверсионной люминесценции.

Целью данной работы является получение соединения Gd_2O_2S: Eu^{3+} и исследование его свойств.

Сульфаты гадолиния-европия получали из товарных оксидов в соотношении 0,99:0,01 (мол. %). Подготовленные сульфаты подвергали термическому воздействию

при 500—1000 °С в потоке H_2, H_2S в течение 8 часов.

Полученный образец исследовали на спектрометре ЛЭСА-0.1-БИОСПЕК. Спектр ап-конверсионной люминесценции получен при возбуждении непрерывным диодным лазером с длиной волны 974 нм и плотностью мощности 0.5 Вт/см^2 в полосу поглощения Gd^{3+}, люминесценцию Eu^{3+} регистрировали в видимой области (рис. 1).

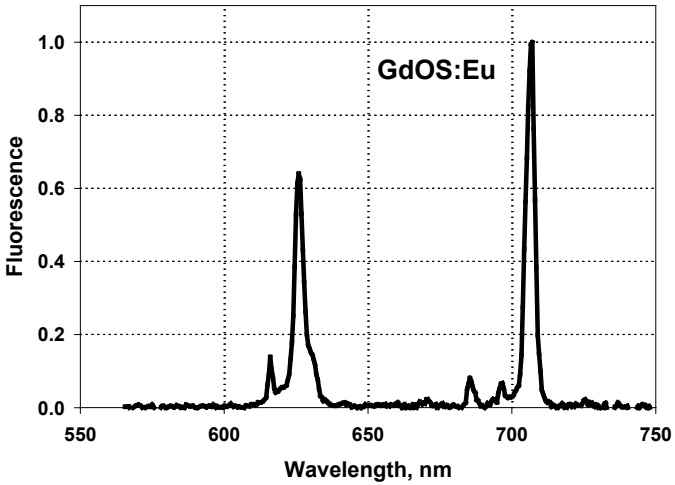


Рис. 1. Спектр ап-конверсионной люминесценции при возбуждении непрерывным лазером 974 нм

Полученный спектр излучения находится в видимом диапазоне, следовательно, данный образец обладает ап-конверсионной люминесценцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А.* Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. Т. LVII. Вып. 3. С. 367—383.

2. Osseni S., Lechevallier S., Verelstac M., et al. New nanoplatform based on Gd2O2S: Eu3+ core: synthesis, characterization and use for in vitro bio-labelling // J. Mater. Chem. V. 21. 2011. P. 18365—18372.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СУЛЬФАТА ЭРБИЯ В ПОТОКЕ ВОДОРОДА

© 2015 Е. И. Сальникова[1,2], К. С. Зырянова[2], О. В. Андреев[2]

[1,2]Аграрный университет Северного Зауралья
[2] Тюменский государственный университет
e-mail: elenasalnikova213@gmail.com, тел., факс: 8(3452)297598

Оксисульфиды редкоземельных элементов состава Ln_2O_2S являются перспективными оптическими материалами. Люминофоры, активированные европием, широко применяются в приборах различного назначения для получения красного цвета свечения, для

изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо— и рентгенолюминофоров [1]. Оксисульфид Gd_2O_2S: Eu^{3+} излучает интенсивную красную люминесценцию при 624 нм, при возбуждении ближним УФ (363 нм) или с помощью рентгеновских лучей, образцы получены с размерами частиц 60—200 нм. Данный сферический монодисперсный нанофосфор Gd_2O_2S: Eu^{3+} может рассматриваться как весьма многообещающая новая флуоресцентная проба для биомаркировки [2].

Сульфаты редкоземельных элементов получают из товарных оксидов. Навеску оксида РЗЭ растворяют в 65 %-ной азотной кислоте, в раствор нитрата РЗЭ приливают эквивалентный объем H_2SO_4, получившуюся суспензию упаривают досуха при температуре 90—100 °С, а затем обрабатывают при 600 °С до исчезновения выделений газообразных оксидов азота и серы. Образец растирают до фракции меньше 100 мк. Берут навеску в среднем 10—13 г, что составляет 0,02÷0,03 молей безводного сульфата РЗЭ, которую помещают в кварцевый стакан, а затем в кварцевый реактор с подводящей трубкой и пробкой. Реактор помещают в вертикальную муфельную печь с температурой 500 °С. Температуру в печи от 500 °С до 600 °С и до 850—950 °С повышают по заданной программе. Через образец пропускают постоянный поток водорода со скоростью подачи 7—8 л/час (стандартные условия).

На определенных этапах синтеза производят отбор проб и проводят рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-7. Результаты съемки обрабатывают с помощью пакета PDWin 4.0.

На рис. 1 представлены дифрактограммы проб образцов с этапов обработки сульфата эрбия в потоке водорода при 870 К.

Установлена последовательность химических превращений при обработке сульфата эрбия в потоке водорода:

$$Er_2(SO_4)_3 \xrightarrow{I} Er_2O_2SO_4 \begin{matrix}\xrightarrow{II} Er_2O_2S \\ \xrightarrow{III} Er_2O_3\end{matrix}$$

Составлены уравнения химических реакций, протекающих в процессе обработки сульфата эрбия в потоке водорода:

$$Er_2(SO_4)_3 + 2H_2 = Er_2O_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O \quad (I)$$

$$Er_2O_2SO_4 + 4H_2 = Er_2O_2S + 4H_2O \quad (II)$$

$$Er_2O_2SO_4 + H_2 = Er_2O_3 + SO_2 + H_2O \quad (III).$$

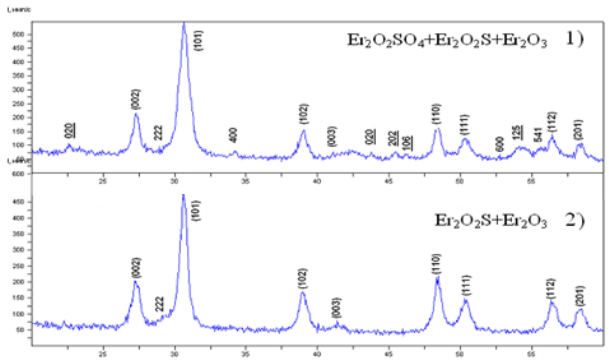


Рис. 1. Дифрактограммы проб образцов с этапов обработки сульфата эрбия в потоке водорода при 870 К, время обработки, фазовый состав продуктов, мол. %:
1) 60 мин, Er_2O_2S — 75; Er_2O_3—5; $Er_2O_2SO_4$—20;
2) 720 мин, Er_2O_2S — 94; Er_2O_3 — 6.
Условные обозначения: **(100)** — Er_2O_2S; **110** — $Er_2O_2SO_4$; **222** — Er_2O_3

По результатам эксперимента составлена кинетическая схема химических превращений при обработке сульфата эрбия $Er_2(SO_4)_3$ в потоке водорода в зависимости от температуры и продолжительности обработки (рис. 2). Кинетическая схема отражает изменение химического состава шихты, при температуре T, скорости подачи водорода υ, времени обработки τ.

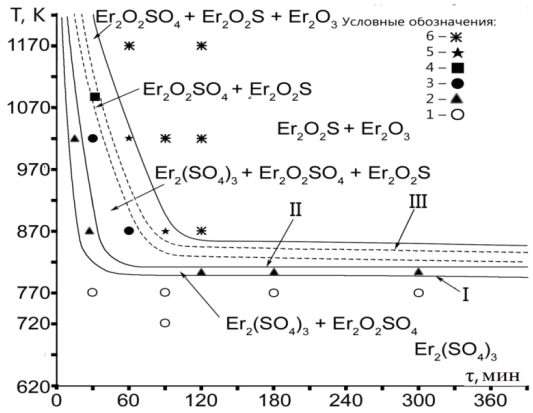


Рис. 2. Кинетическая схема химических превращений при обработке сульфата эрбия $Er_2(SO_4)_3$ в потоке водорода.
Условные обозначения: 1— $Er_2(SO_4)_3$; 2 — $Er_2(SO_4)_3 + Er_2O_2SO_4$;
3 — $Er_2(SO_4)_3 + Er_2O_2SO_4 + Er_2O_2S$; 4 — $Er_2O_2SO_4 + Er_2O_2S$;
5 — $Er_2O_2SO_4 + Er_2O_2S + Er_2O_3$; 6 — $Er_2O_2S + Er_2O_3$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlovskii Yu.V., Pukhov K. K., Polyachenkova M. V., et al*. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd for one micron lasing //Journal of Luminescence. V. 125. Iss. 1. 2007. P. 201—215.

2. *Михитарьян Б. В.* Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов Gd_2O_2S-Tb_2O_2S и Y_2O_2S-Tb_2O_2S: Дисс. … канд. физ.-мат. наук: Ставрополь, 2007. 171 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2015 Н. Ю. Санникова[1], Н. Я. Мокшина[2], П. Т. Суханов[1]

[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: cnu@inbox.ru, тел.: 8 (473) 2496024
[2]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

Сульфоазокрасители применяются в пищевой промышленности уже десятки лет. Употребление их с пищевыми продуктами приводит к накоплению в организме метаболитов, поражающих печень, почки, селезенку. Концентрирование и идентификация син-

тетических пищевых красителей из водных растворов — актуальная аналитическая задача. Полярные заместители (гидрокси-, карбокси-, сульфогруппы) в составе таких красителей обусловливают гидрофильность этих соединений и возможность прогнозирования высокой экстрагирующей способности по отношению к ним полярных растворителей (спирты, кетоны, эфиры).

При уменьшении молекулярной массы экстрагентов возрастает их растворимость в воде, образование самостоятельной фазы происходит только в присутствии высаливателей, влияющих на диэлектрическую проницаемость водного раствора. Методом тройных диаграмм установлено [1], что для полного выделения гидрофильного растворителя в отдельную фазу более эффективен сульфат аммония.

Объекты исследования — сульфоазокрасители (Е 102, Е 110, Е 122, Е 124, Е 129) с различными по характеру и положению заместителями. Эти соединения легко растворимы в воде, значительно меньше — в органических растворителях [2].

Изучена экстракция красителей гомологическими рядами спиртов (C_2-C_9), кетонов (C_2-C_3) и эфиров (C_2-C_5). Установлено, что с уменьшением длины углеводородного радикала эффективность извлечения красителей из водных сред возрастает. Для наиболее полной характеристики влияния природы гидрофильных растворителей на эффективность концентрирования синтетических красителей рассмотрим системы на основе ацетона, 1,4-диоксана и н-пропанола.

Ацетон относится к полярным растворителям, характеризуется четко выраженным дифференцирующим действием в отношении большинства электролитов. Химические свойства ацетона обусловлены высоким дипольным моментом карбонильной группы, положительным зарядом С-атома и поляризуемостью двойной связи. Распределение красителей между ацетоном и водно-солевым раствором возможно с образованием ассоциатов, в том числе с участием «мостиков» воды (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения, концентрирования и степень извлечения красителей при экстракции ацетоном из водных растворов сульфата аммония; $n = 3$, $P = 0{,}95$

Краситель	D	R, %	K
Е 102	420 ± 20	96,6	20
Е 110	1050 ± 50	98,0	55
Е 122	2570 ± 130	99,2	135
Е 124	890 ± 45	96,7	45
Е 129	2230 ± 110	98,6	130

Экстракционные характеристики красителей повышаются в ряду Е102 < Е124 < Е110 < Е129 < Е122. Наименее гидрофильный краситель Е122 отличается более высоким сродством к растворителю и максимальными коэффициентами распределения; наиболее гидрофильный — Е102 характеризуется более высоким сродством к воде, для него характерен гидратно-сольватный механизм распределения.

Изучена экстракция красителей 1,4-диоксаном. Повышенная сольватирующая способность 1,4-диоксана обусловлена его гидрофильностью, однако сольватация красителей осуществляется только одним атомом кислорода [3]. Экстракционные характеристики красителей представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты распределения, концентрирования и степень извлечения красителей в системе растворитель — водный раствор сульфата аммония; $n = 3$, $P = 0{,}95$

Краситель	D	R, %	K
Е 102	110 ± 10	88,0	10
Е 110	310 ± 20	94,1	20
Е 122	1790 ± 140	98,8	90
Е 124	270 ± 20	90,0	15
Е 129	960 ± 75	97,8	50

Экстракция красителей спиртами менее эффективна, чем кетонами. Известно, что самоассоциация растворителя снижает вероятность образования водородных связей с экстрагентом. Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах спирт–вода происходит ослабление энергии водородных связей между молекулами спирта [4].

Сольватация спиртами отличается от сольватации кетонами и эфирами и осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атома кислорода ОН-групп красителей и атома водорода ОН-групп спиртов. Экстрагирующая активность спиртов по отношению к изученным красителям определяется их полярностью (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты распределения, концентрирования и степени извлечения красителей в системе н-пропиловый спирт–водный раствор сульфата аммония; $n = 3$, $P = 0{,}95$

Краситель	D	R, %	K
Е 102	250 ± 20	94,4	15
Е 110	840 ± 40	97,6	40
Е 122	2450 ± 120	99,1	130
Е 124	410 ± 20	93,1	20
Е 129	2060 ± 100	98,9	110

В результате проведенного исследования установлено, что наличие в структуре экстрагента групп, свободных образовывать водородные связи с функциональными группами красителей, обеспечивает его высокую концентрирующую способность. Практически полное извлечение красителей из растворов сульфата аммония достигается при экстракции ацетоном, что позволяет рекомендовать его для предварительного концентрирования красителей при анализе пищевых продуктов и напитков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мишина А. В.* Экстракция азотсодержащих фенолов гидрофильными растворителями — закономерности и электроаналитическое определение в органических концентратах. Дис. … канд. хим. наук. М.: Моск. гос. заочный институт пищевой промышленности, 1997. 150 с

2. *Сарафанова Л. А.* Пищевые добавки: Энциклопедия. СПб: ГИОРД, 2003. 688 с.

3. *Гуриков Ю. В.* О природе сольватирующей способности растворителей // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1153—1157.

4. *Сидорычев Е. В.* Особенности сольватации воды и алифатических спиртов в растворителях различной природы // Специфика сольватационных процессов в растворах: Межвуз. сб. / Хим.-технол. ин-т. Иваново, 1991. С. 59—67.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДА НА ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК PbS

© 2015 Р. Х. Сарыева, З. М. Ибрагимова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: ragneta@rambler.ru, тел.: +7 (922) 2277769

Тонкопленочный сульфид свинца может использоваться для расширения спектрального диапазона ИК-фотоприемников и детекторов, предназначенных для обнаружения тепловых источников, в фотоумножителях и приборах ночного видения, в солнечных батареях и оптических переключателях.

Среди используемых для получения тонких пленок PbS методов можно выделить метод химического осаждения из водных сред (CDB), который характеризуется простотой организации, высоким качеством получаемых покрытий, воспроизводимостью свойств и не требует применения сложного технологического оборудования.

Процесс получения пленок сульфида свинца гидрохимическим методом представляет реакцию между ионными формами металла с участием различных лигандов и халькогенизатором, которую можно описать следующим уравнением, где L — молекулярная форма лиганда:

$$PbL_x^{2+} + N_2H_4CS + 4OH^- = PbS\downarrow + xL + CN_2^{2-} + 4H_2O \quad (1)$$

Связывание металла в комплекс проводится с целью замедления процесса осаждения сульфида для формирования кристаллитов и пленочной формы PbS в реакционной системе. Естественно при этом предположить, что использование различных по силе, концентрации и развитости пространственной структуры лигандов окажет влияние на скорость и механизм процесса вследствие изменения количества свободных ионов металла, позволяя таким образом контролировать процесс и получать образцы с необходимыми параметрами поверхности.

Чаще всего при получении тонких пленок сульфида свинца гидрохимическим осаждением, в качестве комплексующего ионы Pb^{2+} агента используются гидроксокомплексы, но в приведенных работах отсутствует комплексный физико-химический подход к гидрохимическому осаждению сульфида свинца, не аргументирован выбор рецептуры и не обоснован ее состав.

Выбор оптимальных для осаждения тонких пленок параметров процесса гидрохимического осаждения, в частности, состава реакционной смеси, значительно упрощается посредством проведения предварительного расчета концентрационных областей и диапазона pH существования сульфида металла с помощью анализа ионных равновесий в растворе, подробно описанного в [1].

Идея настоящей работы состояла в выявлении корреляции между морфологическими особенностями поверхности тонких пленок сульфида свинца и условиями, созданными в объеме реакционной смеси лигандным фоном. С этой целью были рассмотрены четыре реакционные системы для осаждения пленок сульфида свинца: «Pb^{2+}—Cit^{3-}—NH_3—OH^-—N_2H_4CS», «Pb^{2+}—Cit^{3-}—En—OH^-—N_2H_4CS», «Pb^{2+}—OH^-—N_2H_4CS» и «Pb^{2+}—Cit^{3-}—OH^-—N_2H_4CS»

Результаты расчетов граничных условий и областей осаждения PbS и $Pb(OH)_2$ для рассматриваемых реакционных систем показали, что твердая фаза PbS в цитратно-аммиачной и цитратной системах образуется в диапазоне pH от 8,5 до 14,0. В цитратно-этилендиаминовой и плюмбитной системах осаждение возможно во всем диапазоне концентраций лигандов при pH = 9—14. Для образования фазы цианамида свинца в рассматриваемых реакционных смесях необходимых условий не создается.

В процессе химического синтеза получены слои PbS с хорошей адгезией к ситалловой подложке толщиной 500—600 нм, микроизображения которых представлены на рис. 1.

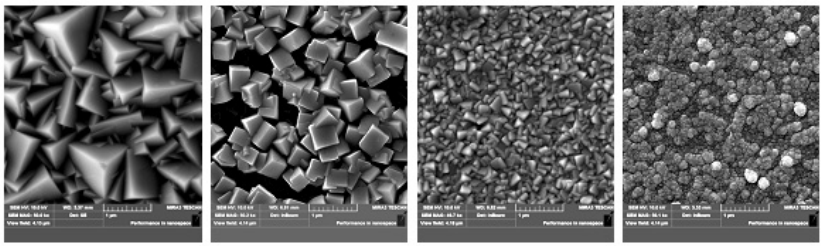


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, полученных гидрохимическим осаждением из цитратно-аммиачной (*а*), цитратно-этилендиаминовой (*б*), плюмбитной (*в*) и цитратной (*г*) систем при температуре 353 K

Таким образом, прочность образующихся с металлом комплексных форм и природа лигандов влияют на скорость образования зародышей, их размер также определяет микроструктуру и морфологию синтезируемых пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.* Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфи-дов и селенидов осаждением тио- и селеномочевиной // Ж. физической химии. 2010. Т. 86. № 8. С. 1421—1426.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ SnAs—Sn_3P_4 СИСТЕМЫ Sn—As—P

© 2015 Т. П. Сушкова, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина, А. М. Ляпунова

Воронежский государственный университет
e-mail: semen157@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473)2208610, факс: 8 (473) 2208610

Особенности слоистой структуры фосфидов и арсенидов олова, возможность интеркаляции атомов позволяют конструировать на основе этих соединений многокомпонентные катионные клатраты, которые в настоящее время интенсивно исследуются как термоэлектрические материалы для производства, преобразования и хранения энергии [1]. Возможность расширения диапазона полезных свойств при образовании твердых растворов на основе соединений обусловливает интерес к исследованию тройной системы Sn—As—P.

Ранее [2] был изучен политермический разрез Sn_4P_3—Sn_4As_3, установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $(Sn_4As_3)_{1-x}(Sn_4P_3)_x$ (α-твердый раствор). В работе [3] исследовали разрезы Sn_4As_3—Sn_3P_4 и SnAs—$Sn_{0,5}P_{0,5}$; по результатам РФА и ЛРСМА был сделан вывод о присутствии в сплавах ограниченного твердого раствора замещения на основе SnAs (β-твердый раствор).

Цель настоящей работы заключалась в исследовании политермического разреза SnAs—Sn_3P_4 системы Sn—As—P.

Сплавы, полученные прямым синтезом из компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах и отожженные в течение 180 часов при T = 773 K, были исследованы методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа. На дифрактограммах сплавов, содержащих до 0,6 мол. д. фосфида олова, наблюдаются линии, характерные для SnAs, но смещенные в сторону б*о*льших углов, причем смещение увеличивается по мере повышения содержания фосфора в сплавах. Это свидетельствует о кристаллизации твердого раствора на основе моноарсенида олова (β-твердый раствор). В сплавах с высоким содержанием фосфора β-фаза об-

разуется при третичной кристаллизации, ее количество очень мало и она не фиксируется рентгенографически.

Следует отметить, что SnAs имеет кубическую кристаллическую решетку, а SnP, полученный в обычных условиях и считающийся метастабильной фазой, — гексагональную. Монофосфид олова с кубической решеткой был получен [4] в условиях высокого давления. По-видимому, принципиальная возможность кристаллизации SnP в кубической структуре и благоприятный размерный фактор являются причиной достаточно большой протяженности твердого раствора: до 0,4 мол.д. SnP (расчет по закону Вегарда).

Во всех сплавах (за исключением состава $(SnAs)_{0,9}(Sn_3P_4)_{0,1}$) присутствует α-твердый раствор, состав которого неодинаков в разных образцах и лежит в интервале от 0,28 до 0,81 мол. д. Sn_4P_3 (расчет по закону Вегарда).

Согласно теоретическому анализу фазовых равновесий в тройной системе Sn—As—P, в некоторых сплавах исследуемого разреза (с высоким содержанием фосфора) должна присутствовать еще одна фаза — фосфид Sn_3P_4. Однако рефлексы, соответствующие этой фазе, на дифрактограммах отсутствуют. В сплавах, содержащих 0,3 и менее мол.д. SnAs, наблюдаются смещенные рефлексы фазы SnP_3. Характер смещения линий указывает на кристаллизацию твердого раствора на основе SnP_3 (γ-твердый раствор): замещение атомов фосфора более крупными атомами мышьяка приводит к увеличению межплоскостных расстояний и закономерному смещению рефлексов на дифрактограммах в сторону меньших углов.

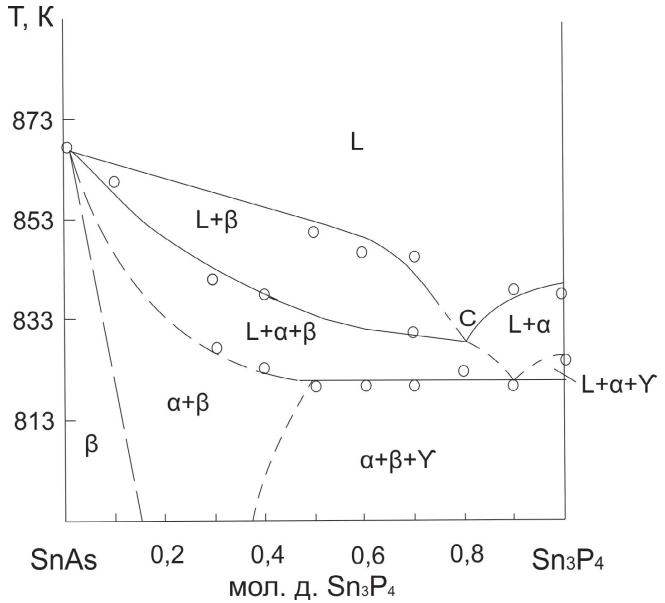


Рис. Т-х диаграмма метастабильных состояний политермического разреза SnAs—Sn_3P_4

Отсутствие фазы Sn_3P_4 в сплавах исследуемого разреза означает, что время отжига образцов было недостаточным, равновесное состояние не достигнуто и приводимая ниже Т-х диаграмма разреза, построенная по результатам дифференциально-термического анализа с учетом данных РФА, является диаграммой метастабильных состояний.

Трудность формирования фазы Sn_3P_4 неоднократно упоминалась в литературе: практически всегда она получается с примесью соседних фаз Sn_4P_3 или SnP_3, обладающих такой же ромбоэдрической кристаллической решеткой.

Сплавы исследуемой системы склонны к сильному переохлаждению, поэтому при построении Т-х диаграммы учитывали только эффекты на кривых нагревания. Линия ликвидус состоит из двух участков (рис.). Координата точки С (~ 0,8 мол. д. Sn_3P_4) соответствует пересечению политермического разреза SnAs—Sn3P4 и линии моновариантного равновесия, которая разделяет на тройной диаграмме Sn—As—P поля первичной кристаллизации α- и β-твердых растворов. Горизонталь при температуре 820 ± 2 K на Т-х диаграмме соответствует в тройной системе пересечению разреза SnAs—Sn_3P_4 и плоскости четырехфазного превращения, в котором участвуют расплав и три твердые фазы: α, β и γ-твердые растворы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шевельков А. В.* Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3—21.

2. *Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П.* Политермический разрез Sn_4P_3—Sn_4As_3 // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1242—1245.

3. *Кононова Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П.* Формирование твердых растворов в тройной системе Sn-As-P // Materials of the I International scientific and practical conference, «Science and Education». Sheffield. 2014. Vol. 17. P. 50—54.

4. *Donohue P. C.* The Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of New High-Pressure Forms of Tin Phosphide // Inorganic Chemistry. 1970. V. 9. No. 2. P. 335—337.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ NaF-NaBr-Na_2SO_4

© 2015 В. И. Сырова, Е. И. Фролов

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
e-mail: Kris.mizuumi@mail.ru, тел.: 8(917) 1631968

В работе исследована трехкомпонентная система, в состав которой входят соли натрия.

Система NaF-NaBr-Na_2SO_4 не была ранее изучена и представляет интерес, поскольку ее компоненты обладают рядом ценных свойств, таких как высокая электропроводность, термическая стойкость, возможность использования в качестве традиционных растворителей других солей в широком диапазоне температур, что делает систему NaF-NaBr-Na_2SO_4 перспективной качестве разработки составов электролитов высокотемпературных химических источников тока (ХИТ), рабочих тел тепловых аккумуляторов, флюсов для сварки и пайки металлов [1—4].

Экспериментальные исследования проведены методом дифференциального термического анализа (ДТА). Исходные реактивы квалификаций «ч.д.а.» (NaF, NaBr, Na_2SO_4). Исследования проводились в стандартных платиновых микротиглях. Скорость охлаждения и нагревания образцов лежала в пределах 12…15 °С/мин. Состав компонентов — выраженные в мол. %.

Для экспериментального изучения методом ДТА в системе выбран и исследован политермический разрез АВ (рис. 1) в поле кристаллизации бромида натрия. Определены проекции тройных эвтектических точек $\overline{E}_1$ и $\overline{E}_2$ на плоскости выбранных разрезов и соотношение концентраций компонентов Na_2SO_4, D и D, NaF в тройных эвтектиках соответственно. Исследованием нонвариантных разрезов, соединяющего вершину компонента NaBr с проекциями трехкомпонентных эвтектик $\overline{E}_1$ и $\overline{E}_2$, определены составы и температуры эвтектических точек (мол. %): E_1 NaF — 11.52, NaBr — 52.0, Na_2SO_4 — 36.48; 579 °С и E_2 NaF — 25.35, NaBr — 61.0, Na_2SO_4 — 13.65; 587 °С.

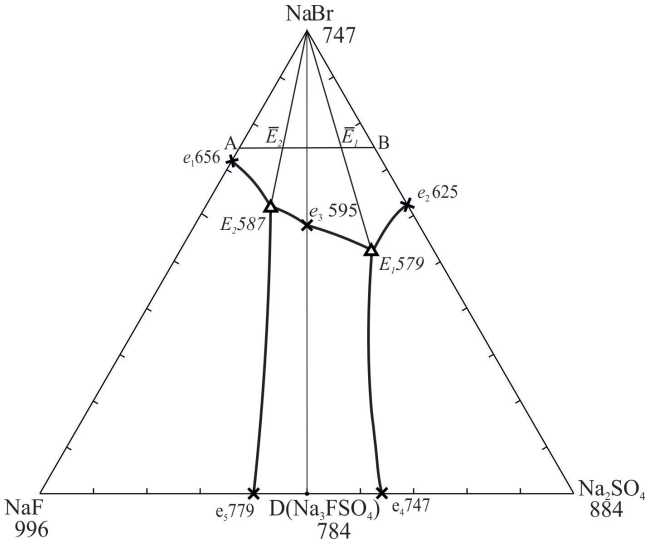


Рис. 1. Треугольник составов трехкомпонентной системы NaF-NaBr-Na_2SO_4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторчай Е. Н.* Механизм процесса флюсования при пайке алюминиевых сплавов погружением в расплавы хлоридно-фторидных солей // Сварочное пр-во. 1975. № 4. С. 55—56.

2. *Лашко С. В., Павлов В. И., Парамонова В. П.* Экзотермическая пайка (сварка) проводов расплавленных галогенидах // Сварочное пр-во. 1973. № 5. С. 38—39.

3. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика // М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.

4. Химические источники тока: Справочник / Под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. М.: Издательство МЭИ, 2003. 740 с.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЁНОК a-SiOx: H, СФОРМИРОВАННЫХ ГАЗОСТРУЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С АКТИВАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2015 В. А. Терехов[1], Е. В. Паринова[1], Д. Е. Спирин[1], С. Я. Хмель[2], Б. В. Сеньковский[3], С. Ю. Турищев[1]

[1]Воронежский государственный университет
[2] Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
[3] Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: parinova@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208363

Тонкие плёнки a-SiO_x: H являются перспективным материалом для использования в технологии тонкопленочных кремниевых солнечных элементов. Неразрушающие экспериментальные методы анализа электронно-энергетического спектра, обладающие высокой чувствительностью к поверхности, границам раздела, безусловно востребованы для исследований таких объектов, как пленки a-SiO_x: H. В работе проводилось исследование электронно-энергетического строения и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев пленок a-SiO_x: H лабораторным методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — Ultrasoft X-ray emission spectroscopy) и синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure).

Для синтеза тонких пленок a-SiO_x: H использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой GJ-EBP-CVD (Gas-Jet Electron Beam Plasma Chemical Vapor Deposition). Параметры осаждения пленок для полученных образцов с толщиной 500—950 нм были следующими: материал подложки — шайба кремния 78 мм; давление в вакуумной камере 17 Па; температура подложки: образец F1 (30 °C), образец F3 (190 °C), образец F6 (415 °C); ускоряющее напряжение 1600 В; ток пучка электронов 55 мА; расход смеси (моносилан+водород) 600 $см^3$/мин; расход кислорода 10 $см^3$/мин.

Метод USXES является эффективным методом неразрушающего анализа электронной структуры и фазового состава поверхностных слоёв твердого тела в диапазоне толщин от единиц до сотен нм. Спектры USXES позволяют получить информацию о распределении локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала. Эмиссионные Si $L_{2,3}$-спектры были получены на лабораторном ультрамягком спектрометре-монохроматоре РСМ-500 при напряжении на аноде рентгеновской трубки 1, 3, 6 kV, что соответствовало глубине анализа около 10, 60, 120 нм. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра составлял ~10^{-4} Па. Энергетическое разрешение составляло ~ 0.3 eV. Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи $L_{2,3}$ края поглощения Si были получены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия).

Спектры XANES отражают данные о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости. Спектры XANES регистрировались в режиме полного выхода электронов методом измерения компенсационного тока с образца. Вакуум в рабочих камерах станций RGBL составлял ~10^{-7} Pa, аппаратурное уширение 0,1 eV. Для данного метода глубина информативного слоя ~ 5 нм в области $L_{2,3}$ краев кремния. Использование синхротронного излучения обусловлено рядом таких преимуществ, как высокая интенсивность, что позволяет существенно увеличить разрешающую способность регистрируемых спектров и повысить чувствительность метода.

Изучение образцов пленок a-SiO_x: H лабораторным методом USXES и синхротронным методом XANES показало следующие особенности атомного и электронного строения плёнок a-SiO_x: H, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой.

Согласно результатам методов USXES и XANES в случае применяемой технологии происходит формирование пленки a-SiO_x: H. Формируемые пленки содержат субоксиды кремния не только в приповерхностных слоях (данные USXES), но и на поверхности (данные XANES). То есть фазы оксидов кремния различной степени окисления образуются непосредственно в процессе формирования пленок, а после их получения процессы доокисления незначительны. Однако совместно с оксидами образуются и включения атомов кремния, не связанных с кислородом, о чем говорит существенный вклад элементарного (разупорядоченного) Si как на поверхности, так и в приповерхностных слоях. Причем увеличение температуры подложки приводит к уменьшению вклада элементарного кремния, вероятно, за счет температурной активации процессов окисления при формировании пленки и остаточного давления кислорода в камере.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК a-SiOx: H С НАНОКЛАСТЕРАМИ КРЕМНИЯ

© 2015 **В. А. Терехов[1], Е. В. Паринова[1], Э. П. Домашевская[1], П. В. Середин[1], А. С. Садчиков[1], Е. И. Теруков[2], Ю. К. Ундалов[2], Б. В. Сеньковский[3], С. Ю. Турищев[1]**

[1]Воронежский государственный университет
[2]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
[3]Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: parinova@phys.vsu.ru, тел.: +7 (473) 2208363

В настоящее время аморфные пленки с нанокластерами кремния представляют собой новый интересный материал как с точки зрения физики и технологии, так и возможных практических приложений. Благодаря размерному квантованию такие пленки могут обладать фотолюминесценцией, положение максимума которой будет определяться размерами нанокластеров, что открывает новые технологические возможности низкотемпературного формирования светоизлучающих структур. При этом оптические свойства пленок с нанокластерами будут определяться концентрацией и размерами нанокластеров в широкозонной матрице. Однако отсутствие дальнего порядка в атомной структуре неоднофазной пленки существенно затрудняет применение к ним стандартных дифракционных методик анализа нанокристаллических фаз. Поэтому для диагностики аморфных нанокомпозитов следует использовать спектроскопические методы, чувствительные к ближнему порядку атомов, формирующих структурную сетку аморфного нанокомпозита. К числу таких высокочувствительных методов относится рентгеновская спектроскопия. Так, например, рентгеновские эмиссионные полосы, образующиеся в результате переходов электронов из валентной зоны на основный уровень и отражающих локальную парциальную плотность валентных состояний, будут чувствительны к характеру химического окружения излучающего атома. Исследуя тонкую структуру эмиссионных полос в исследуемых объектах и сопоставляя ее с тонкой структурой в эталонных соединениях, можно определить вклад различных химических фаз в формировании композита.

Аморфные пленки композитов $(SiO_2)_x$(a-Si: H)$_{x-1}$ были получены в Физико-техническом институте имени А. Ф. Иоффе с применением плазмы на постоянном токе (dc) путем изменения времени включения и выключения ее разряда. Электронное строение и фазовый состав приповерхностных слоев пленок были изучены с применением метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — Ultrasoft X-ray emission spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения.

Эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры были получены на модернизированном ультрадлинноволновом рентгеновском спектрометре РСМ-500 при возбуждении электронным пучком. При этом использовалась энергия электронов 3 кэВ, что соответствовало глубине анализа 60 нм. Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи $L_{2,3}$ края поглощения Si были получены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Спектры XANES регистрировались методом измерения компенсационного тока с образца. Для данного метода глубина информативного слоя составила 5 нм в области $L_{2,3}$ краев кремния.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 6,5—1,4 эВ с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80 град. Люминесцентные свойства пленок (a-SiO_x: H+ncl-Si) исследовались на экспериментальной установке с использованием оптико-волоконного спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics.

Качественный и полуколичественный анализ фазового состава, проведенный при помощи специальной методики компьютерного моделирования, показал, что содержание кластеров a-Si: H в пленке SiO_2, с помощью изменения времени включения плазмы на постоянном токе, можно регулировать в широких пределах.

Замечено, что появление большого количества нанокластеров кремния в пленке $(SiO_2)_x$(a-Si: H)$_{x-1}$ приводит к аномальному поведению спектров поглощения в результате взаимодействия синхротронного излучения с нанокластерами, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области этого края.

В работе исследованы оптические свойства гидрированных аморфных пленок субоксида кремния (a-SiO_x: H) с нанокластерами кремния. В пленках с содержанием ncl-Si около 50 % наблюдается край оптического поглощения, экстраполяция которого дает оценки оптической ширины запрещенной зоны около 3,2—3,3 эВ.

Результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) показывают, что наличие в пленке a-SiO_x: H достаточного количества нанокластеров кремния приводит к появлению с длинноволновой стороны от полосы ФЛ дефектного оксида достаточно интенсивных и широких полос фотолюминесценции. Появление этих полос при $\lambda \geq 600$ нм ($h\nu < 2{,}07$ эВ) можно однозначно связать с фотолюминесценцией нанокластеров кремния. При этом, согласно экспериментальным зависимостям энергии максимумов ФЛ от размера нанокластеров, сформированных лазерной абляцией [1] и ионным распылением кремниевой мишени [2], в образце с концентрацией ncl-Si около 45 % и положением пика ФЛ ~ 2,03 эВ, размер кластеров составляет ~ 2,6 нм. При увеличении содержания ncl-Si до 50 % в соответствии со сдвигом максимума ФЛ до 2,12 эВ, размер кластеров немного уменьшается, до ~2,5 нм. Однако дальнейшее небольшое увеличение концентрации ncl-Si до 53 % приводит к росту их размеров до 3 нм с появлением кластеров с размерами 3,7 нм и 4,7 нм и с одновременным спадом люминесценции кластеров кремния. Из этого следует, что при концентрации нанокластеров > 50 % начинается их коалесценция в более крупные и происходит формирование матрицы аморфного кремния уже с включениями кластеров субоксида кремния вместо оксидной матрицы с включениями в нее нанокластеров кремния. Появление кластеров субоксида кремния, видимо, и приводит к интенсивной люминесценции в области 500—600 нм.

Таким образом, в видимой области наблюдаются довольно интенсивные полосы фотолюминесценции, положение максимумов которых свидетельствует о формировании в этих пленках нанокластеров кремния с размерами 2,5—4,7 нм в зависимости от состава пленки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.574.21.0093. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0093.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patrone L., Nelson D., Safarov V. I., Sentis M., Marine W., Giorgio S.* Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. No. 8. P. 3829.

2. *Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C.* Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement // J. Appl. Phys. 2002. V. 80. No. 25. P. 4834.

ГЕТЕРОСТУКТУРЫ $Al_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$ С АНОМАЛЬНО-ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЗАРЯДА

© 2015 **В. Е. Терновая, П. В. Середин, Д. Л. Голощапов, А. С. Леньшин**

Воронежский государственный университет
e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208363, факс: 8 (473) 208363

Необходимо отметить, что одним из наиболее важных параметров при разработке полупроводниковых приборов на основе эпитаксиальных твердых растворов является подвижность носителей заряда. Высокая подвижность носителей в соединениях GaAs-типа, как известно, определяющая быстродействие, позволяет изготовлять из них высокочастотные устройства, более оптимальные, чем на основе кремния. Одновременно с этим, легирование различными примесями привносит значительные изменения в энергетическое строение полупроводниковых эпитаксиальных твердых растворов на основе A_3B_5, и, следовательно, влияет на электрические свойства создаваемых приборов. Поэтому целью нашей работы стало проведение поисковых исследований в области повышения подвижности носителей заряда в гетероструктурах на основе твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$, а также изучению структурных, оптических и энергетических свойств этих материалов.

Структурными и спектроскопическими методами нами были изучены гетероструктуры на основе твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ с n-типом проводимости. Образцы были выращены на установке МОС-гидридной эпитаксии EMCORE GS3/100 в вертикальным реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя. Температура подложкодержателя поддерживалась 700 °C, давление в реакторе 77 Торр, скорость вращения подложкодержателя 1000 об/мин. В качестве исходных реагентов использовались триметил галлия $Ga(CH_3)_3$, триметил алюминия $Al(CH_3)_3$ и арсин AsH_3. Толщина всех образцов составила ~ 2 мкм.

Показано, что при легировании твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ углеродом на уровне 1.2—6.7*10^{17} $см^{-3}$, величина подвижности электронов оказалась аномально высокой для данной концентрации примеси и превосходила расчетную величину в два раза. Высказано предположение, что упорядоченное расположение углерода в металлической подрешетке твердого раствора приводит к изменению среднего расстояния между ионами примеси, т. е. к увеличению длины свободного пробега носителя заряда, а, следовательно, и величины подвижности носителей заряда.

Обнаруженный эффект имеет непосредственное практическое значение при поиске различных технологических методов повышения быстродействия функциональных элементов современной оптоэлектронной базы. Учет особенностей физических свойств материалов за счет использования эффектов аномально-высокой подвижности носителей заряда в эпитаксиальном слое гетеропары предоставляет новые возможности по созданию новых структур на основе соединений $Al_xGa_{1-x}As$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности за 2014-16 годы. (Проект № 740, Задание № 3.130.2014/К), а также при поддержке Гранта РФФИ 14-32-50159 мол_нр и Гранта Президента РФ МК-4535.2014.

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ БАКТЕРИОФЕРРИТИНА DPS

© 2015 **С. Ю. Турищев[1], С. С. Антипов[1,2,3], Н. В. Новолокина[1], Е. В. Преображенская[1], О. А. Чувенкова[1], Р. Овсянников[4], Б. В. Сеньковский[4], А. Н. Харин[1], Э. П. Домашевская[1]**

[1]Воронежский государственный университет
[2]Пущинский государственный естественно-научный институт, Пущино
[3]Институт биофизики клети РАН, Пущино
[4]Гельмгольц Центр Берлин, Берлин
e-mail: novolokina@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208363, факс: 8 (473) 208363

Наноразмерные объекты на основе гибридных органических систем представляют большой научный и практический интерес, в силу возможности эффективного контроля размера. Наличие органической оболочки в таких объектах может препятствовать двухстороннему обмену кислородом, в результате чего неорганическое ядро наночастицы сохраняет свои свойства. Детальное понимание атомного и электронного строения, фазового состава, особенностей возможного взаимодействия гибридных наночастиц с окружающей средой необходимо для успешного использования ферритинов, и белка Dps в частности, в различных областях современной науки, техники и технологий, например, наноэлектронике.

Методы рентгеновской спектроскопии традиционно используются для неразрушающих исследований атомного и электронного строений различного рода веществ, нано-, био— и гибридных материалов. Эти методы характеризуются чрезвычайно высокой чувствительностью к локальному окружению атомов конкретного типа, физико-химическому состоянию поверхности, атомному и электронному строению изучаемого объекта. Одним из таких методов является спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption Near Edge Structure) с использованием высокоинтенсивного излучения мегаустановок — центров генерации синхротронного излучения. Отметим, что сегодня известно лишь небольшое количество работ, посвященных изучению ферритинов с использованием синхротронного излучения, в которых использовано жесткое рентгеновское излучение с высокой глубиной проникновения, существенно превышающей размер белковой молекулы (~ 10 нм). Целью данной работы было выяснение возможности применения синхротронного метода XANES к изучению особенностей электронного строения и состава ферритина в мягкой области рентгеновского излучения — вблизи $L_{2,3}$ краев поглощения железа. В данном случае глубина информативного слоя метода XANES составляет ~ 10 нм, что сопоставимо с размерами изучаемого объекта.

Для получения рекомбинантного белка Dps в качестве продуцента были использованы клетки E.coli BL21* (DE3). Для этого клетки трансформировали плазмидой pGEM_dps, содержащей полноразмерную копию гена dps и IPTG-индуцируемый промотор. В результате клетки продуцировали бактериферритин Dps, который уже содержал минеральное ядро внутри белковой глобулы, которое было сформировано в результате окисления ионов железа, содержащихся в цитоплазме клеток. После чего проводили выделение и очистку белка с использованием ионообменной хроматографии, его высаливания пересыщенным раствором сульфата аммония и последующим диализом. Полученные образцы были осаждены на подложки кристаллического кремния и подвергнуты естественному старению при комнатной температуре в лабораторных условиях в течение четырех недель перед XANES измерениями, которые были проведены на Российско-Германском канале (RGBL) синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин (Герма-

ния). Измерения проводились в сверхвысоковакуумной камере конечной станции HiRes (10^{-10} Торр) при потоке фотонов 10^{12} фот/сек, при этом аппаратурное уширение составляло порядка 0,1 эВ путем регистрации полного выхода электронов. Результаты сопоставлялись с литературными и экспериментальными данными эталонных материалов — оксидов железа FeO, Fe_2O_3 и Fe_3O_4, в последнем случае использовался коммерческий нанопорошок с размерами частичек ~ 20 нм.

Результаты проведенных впервые экспериментальных синхротронных исследований бактериоферритина Dps показали применимость метода спектроскопии XANES в мягкой области спектра рентгеновского излучения для изучения электронного строения и фазового состава гибридных наноматериалов. Показано, что осаждение материала в малых количествах на подложку из рабочего раствора также применимо для изучения гибридных нанообъектов, таких как Dps. Анализ и моделирование полученных Fe $L_{2,3}$ спектров XANES показали преимущественный вклад оксидов FeO и Fe_3O_4 в сложный состав неорганического ядра бактериоферритина после длительной выдержки в стандартных условиях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.574.21.0093. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0093.

ФОТОЭМИССИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2015 С. Ю. Турищев

Воронежский государственный университет
e-mail: tsu@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208363, факс: 8 (473) 208363

Методы рентгеновской и электронной спектроскопии являются одними из наиболее востребованных сегодня для экспериментального изучения электронно-энергетического спектра разнообразных материалов. Эти методы характеризуются чрезвычайно высокой чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта, физико-химическому состоянию поверхности, атомному и электронному строению изучаемого объекта. Такие методы, как спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия широко применяются в разнообразных своих проявлениях для проведения высокоточных экспериментов в лабораторных условиях и с использованием излучения мегаустановок — центров генерации синхротронного излучения для исследований широкого ряда функциональных материалов и наноматериалов, наноструктур, гибридных объектов. Однако одним из существенных ограничений является сложность и потери в интенсивности при микрофокусировке падающего пучка рентгеновского (синхротронного) излучения.

Метод фотоэмиссионной электронной микроскопии (PEEM — PhotoEmission Electron Microscopy) позволяет преодолеть указанное ограничение. PEEM сочетает в себе все достоинства рентгеноспектральных методов, позволяя работать в различных режимах регистрации данных (фотоэлектронные спектры, спектры рентгеновского поглощения), в то же время являясь микроскопическим методом. С применением высокоинтенсивного (например, ондуляторного) излучения синхротронных мегаустановок, современное оборудование позволяет получить рентгеноспектральные данные с предельно малых полей зрения, до сотен нанометров, регистрируя при этом микроскопическое изображение.

Начиная с 2010 года, методом PEEM был исследован ряд функциональных материалов и наноструктур с применением синхротронного излучения, показана применимость метода, его функциональные возможности, изучены имеющиеся методические ограничения. Впервые проведены работы по изучению нитевидных кристаллов SnO_2, мезопористых матриц с включениями наночастиц олова, мезопористого SiO_2, массивов магнитных столбиков металлического никеля. Работы были проведены в синхротронных центрах BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия) и SRC Университета Висконсин-Мэдисон (Стоутон, США). Показана специфика электронного строения, состава и структуры поверхности изученных объектов на микроскопическом уровне. При помощи специальной приставки проведены эксперименты по исследованию распределения остаточной намагниченности массивов столбиков никеля, распределенных в матрице пористого диоксида кремния, в том числе в присутствии внешнего приложенного магнитного поля. Полученные результаты показывают мощный функционал метода фотоэмиссионной электронной микроскопии для высокоразрешающей диагностики морфологии, атомного и электронного строения, структуры и физико-химического состояния поверхности функциональных наноматериалов и наноструктур на современном микроскопическом уровне.

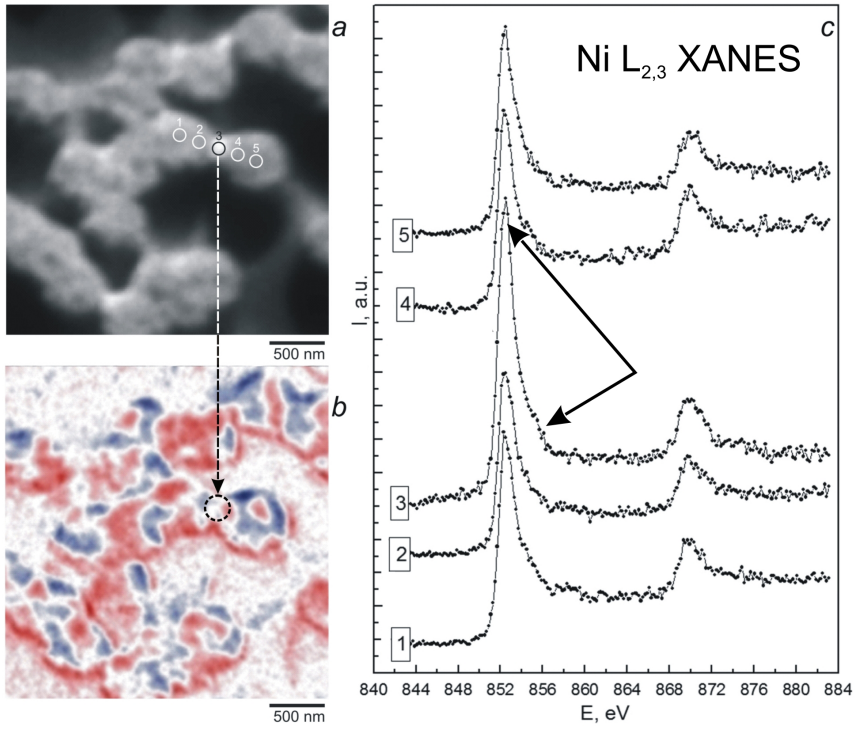


Рис. 1. Фотоэмиссионная электронная микроскопия массива столбиков никеля в матрице SiO_2. (a) микроскопическое изображение, (b) распределение остаточной намагниченности, (c) спектры рентгеновского поглощения в области $L_{2,3}$ резонанса никеля с областей поверхности диаметром менее 100 нм, обозначенных на (a)

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НАНОГЕТЕРОСТРТУР Ni/SiO_2 ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ФОТОЭМИССИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2015 С. Ю. Турищев[1], О. В. Фарберович[1–3], Е. В. Паринова[1], Ф. Кронаст[4], Р. Овсянников[4], Е. А. Стрельцов[5], А. К. Федотов[5], А. В. Мазаник[5], В. Л. Мазалова[3], А. В. Солдатов[3], Э. П. Домашевская[1]

[1] *Воронежский государственный университет*
[2] *School of Physics and Astronomy, Beverly and Raymond Sackler Faculty of Exact Sciences, Israel*
[3] *Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы» Южного Федерального Университета*
[4] *Helmholtz Zentrum Berlin*
[5] *Белорусский государственный университет*
e-mail: tsu@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473)2 208363, факс: 8 (473) 2208363

Поиск новых, в том числе альтернативных, электронных технологий, позволяющих уменьшать размеры современных приборов до нанометровых, является актуальной проблемой. Одним из перспективных и интенсивно развиваемых направлений является разработка и применение композиционных/многослойных наноструктур, например, на темплатной основе, в качестве альтернативы стандартным литографическим методам в микро— и наноэлектронике. Такие системы могут обладать интересными магнитными и магнитотранспортными свойствами, поэтому экспериментальное изучение электронного строения на микроскопическом уровне подобных наноструктур совместно с теоретическими расчётами, корректно учитывающими спиновую составляющую, является весьма актуальной задачей.

В работе показано хорошее согласие теоретических и экспериментальных подходов для изучения спиновой структуры металлических столбиков никеля субмикронного размера (синхротронный эксперимент) и кластера Ni (теоретический расчёт). Эксперименты были проведены методом фотоэмиссионной электронной микроскопии (PEEM — PhotoEmission Electron Microscopy), включая исследования распределения остаточной намагниченности на микроскопическом уровне с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения массивов столбиков никеля, сформированных в матрице SiO_2 на поверхности кремния. Методом независимых тензорных операторов был проведён расчёт спиновой структуры для электронной структуры кластера Ni_7.

Методом PEEM показано, что металлические столбики никеля с диаметрами ~ 250 нм не взаимодействуют с окружающей матрицей диоксида кремния, имея чёткие межфазные границы. Большинство столбиков Ni соединены перегородками толщиной ~ 50 нм. Распределение остаточной намагниченности показало структурированность поверхности каждого столбика. Теоретически выделенная спиновая плотность состояний металлического кластера Ni_7 позволила описать тонкую структуру края рентгеновского поглощения Ni L_3 резонанса, свойственную спиновой природе металлического кластера. Предложенный новый подход совместного теоретического и экспериментального изучения реальной спиновой структуры может быть использован для дальнейших исследований спинтронных систем большого спинового кубита.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606, N3.1868.2014/K, RFMEFI 58714X0002 and 213.01-11/2014-6.

ХРОМОГЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ «УМНЫХ» СТЕКОЛ

© 2015 Е. А. Тутов, А. В. Мананников

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: tutov_ea@mail.ru

Современное архитектурное остекление отличается повышенными требованиями к функциональным и эксплуатационным свойствам используемых материалов, к их технологическим, экономическим, энергосберегающим, оптическим и эстетическим показателям [1]. Технологии остекления, основанные на использовании хромогенных материалов, получили название «умных» технологий [2]. Большую часть рынка «умного» стекла составляют архитектурный и автомобильный секторы. Конъюнктурные особенности мирового рынка «умных» стекол, его состояние и перспективы развития, масштабы, ценовая политика, динамика спроса по основным областям практического использования «умных» стекол рассмотрены в работе [3].

В настоящее время технология регулируемого светопропускания для применения в архитектурном остеклении находится на начальной стадии промышленного использования, поэтому цель данной работы — анализ наиболее значимых научных публикаций последних лет и оценка перспектив альтернативных путей инновационного развития технологий «умных» стекол.

Хромогенный материал изменяет свои оптические свойства в результате воздействия электрического тока, светового излучения, изменения температуры и других факторов [4]. Соответственно выделяют электрохромные, фотохромные и термохромные материалы [5] (табл.).

Таблица. Классификация хромогенных устройств по механизму переключения оптических свойств

Хромогенные устройства	
Приводимые в действие с помощью электричества (активные)	**Приводимые в действие без электричества (пассивные)**
Электрохромные (EC или electrochromic)	Термохромные (меняют оптические характеристики под воздействием температуры)
Жидкокристаллические (LC или liquid crystal)	Фотохромные (меняют оптические характеристики под воздействием светового потока)
Со взвешенными частицами (SPD или suspended particle device)	Газохромные (меняют оптические характеристики с изменением газовой среды)

Электрохромный эффект в неорганических и органических материалах является наиболее изученным и технологически продвинутым [6], однако, на наш взгляд, имеет принципиальные ограничения для использования в остеклении. Электрохромное окно представляет собой, по сути, дисплей большой площади. Это многослойная структура, включающая прозрачные электроды, один из которых должен быть инжектором электронов в пленку электрохромного материала (например, WO_3), а второй электрод должен быть инжектором катионов. Требования ко всем пленочным слоям структуры достаточно высокие. Кроме того, необходим внешний источник электропитания и управления.

Все это делает электрохромное окно достаточно дорогим и снижает его конкурентоспособность.

Появление центров окраски в активном веществе (например, том же WO_3) может быть индуцировано УФ-составляющей светового потока [7]. В диоксиде ванадия (VO_2) нагрев до 68 °С вызывает фазовый переход полупроводник–металл [8], при котором значительно изменяются его оптические характеристики. Температура перехода может быть снижена легированием диоксида ванадия.

Использование стекол с композитными покрытиями на основе какого-либо прозрачного пленкообразователя и (фото-) термохромного наполнителя позволит, на наш взгляд, сделать технологию «умных» окон еще более гибкой и доступной [9—11]. Возможность нанесения хромогенного слоя на внутреннюю поверхность стекла, интегрированного в традиционный стеклопакет, предоставляет дополнительную возможность химической сенсибилизации фото- или термохромного материала путем введения в воздушный слой между стекол газов — доноров электронов (например, паров спирта). Известно, что и фазовый переход в VO_2 [12], и фотохромизм в WO_3 чувствительны к таким воздействиям.

Использование фото- и термохромного эффектов в неорганических и органических (включая полимерные) композитных материалах для создания стекол с адаптивным светопропусканием не требует создания сплошной высокооднородной пленки и источника энергопитания. Реализация этих эффектов представляется экономически и технологически привлекательной для применения в архитектурном остеклении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kima J. T., Todorovic M. S.* Tuning control of buildings glazing's transmittance dependence on the solar radiation wavelength to optimize daylighting and building's energy efficiency // Energy and Buildings. 2013. V. 63. P. 108—118.

2. *Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F. S.* Performance, materials and coating technologies of the thermochromic thin films on smart windows // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 26. P. 353—364.

3. *Макарян И. А., Грачев В. П., Алдошин С. М.* О перспективах разработки новых энергосберегающих устройств на основе «умного» стекла // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2012. № 11. С. 98—112.

4. *Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A. et al.* Advances in chromogenic materials and devices // Thin Solid Films. 2010. V. 518, P. 3046—3053.

5. *Wilkinson M., Kafizas A., Bawaked S. M., et al.* Combinatorial atmospheric pressure chemical vapor deposition of graded TiO_2 — VO_2 mixed-phase composites and their dual functional property as self-cleaning and photochromic window coatings // ACS Comb. Sci. 2013. V. 15. P. 309—319.

6. *Mortimer R. J.* Electrochromic materials // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 241—268.

7. *Tutov E. A., Baev A. A.* Charge transfer processes in a-WO_3/Si heterostructure during electro- and photochromism // Applied Surface Science. 1995. V. 90. No. 3. P. 303—308.

8. *Warwick M., Binions R.* Advances in thermochromic vanadium dioxide films // J. of Materials Chemistry A. 2014. V. 2. P. 3275—3292.

9. *Seeboth A., Ruhmann R., Muhling O.* Thermotropic and thermochromic polymer based materials for adaptive solar control // Materials. 2010. V. 3. P. 5143—5168.

10. *Pardo R., Zayat M., Levy D.* Photochromic organic–inorganic hybrid materials // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 672—687.

11. *Zhang J., Zou Q., Tian H.* Photochromic materials: more than meets the eye // Adv. Mater. 2012. P. 1—22.

12. *Tutov E. A., Kryukov P. I., Zlomanov V. P.* Chemisorptions field effect in nanocrystalline films of vanadium oxide // Smart Nanocomposites. 2013. V. 4. P. 75—77.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГИДРОКСИЛА УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ (5, 5) ЧИСЛЕННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2015 В. А. Тяпкина, А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет
e-mail: Laugitariel11@gmail.com, тел.: 8 (919) 1882052

Углеродные нанотрубки перспективны для создания активных и пассивных компонентов наноэлектроники, органической и автоэмиссионной электроники, синтеза композитных и гибридных функциональных наноматериалов. Особым классом нанотрубок являются ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки (ук-ОУНТ), длиной менее 10 нм [1—3]. Успехи в технологии получения ук-ОУНТ с контролируемыми параметрами позволяют перейти к новому этапу их практического применения — получению композитных и гибридных наноматериалов с заданными свойствами.

В ук-ОУНТ количество неэквивалентных положений адсорбции значительно больше, чем в бесконечных нанотрубках, что определяется не только наличием шапок, но и формированием заряженного интерфейса шириной 3.4 Å на границе шапка/остов ук-ОУНТ [4]. Это открывает возможности реализации новых механизмов локального взаимодействия ук-ОУНТ с материалами различной природы. Большое практическое значение имеет взаимодействие ук-ОУНТ с гидроксилом, реализуемое при допировании нанотрубками лаков, красок, полимеров. Целью работы является теоретическое исследование особенностей взаимодействия группы OH^- с гомологическим рядом закрытых ук-ОУНТ (5, 5).

Базовыми элементами закрытой ук-ОУНТ являются шапки и остов с переменным числом сегментов. Под сегментом понимается кольцевой слой атомов углерода. Шапки ук-ОУНТ представляют собой две половины фуллерена C_{60}, рассеченного перпендикулярно оси пятого порядка. Число сегментов однозначно определяет симметрию и длину ук-ОУНТ и является ее базовой характеристикой. Нумерация сегментов начинается с торца шапки. Граница между шапкой и остовом расположена между 4 и 5 сегментами. Здесь же формируется заряженный интерфейс. Сегмент 4, принадлежащий шапке, имеет отрицательный эффективный заряд. Сегмент 5, принадлежащий остову, заряжается положительно. Исследование взаимодействия ук-ОУНТ (5, 5) с гидроксильной группой проводилось в интервале числа сегментов i = 0—6. Оптимизация геометрии комплекса (ук-ОУНТ+OH^-) проводилась при поочередной адсорбции гидроксила на первые семь сегментов. С использованием специализированного программного комплекса Gaussian09, полуэмпирическим методом AM1 рассчитывались длины связей углерод-кислород R_{O-C}, пирамидальные углы, эффективные заряды и энергия связи. Результаты расчетов сравнивались с фуллереном C_{60}, как системы с эквивалентной шапке кривизной, но с отсутствием заряженного интерфейса, и фрагментом графена размером 9x9 элементарных ячеек, как плоской системы с sp^2– гибридизацией.

Высокая степень кривизны поверхности нанотрубки определяет регибридизацию орбиталей, определяющую промежуточное состояние между sp^2— (графен) и sp^3— (алмаз) гибридизациями и более высокую реакционную способность по сравнению с графеном. Кривизна остова ук-ОУНТ определяется его диаметром. Кривизна шапки соответствует кривизне фуллерена C_{60}, однако приведенная энергия связи O-C для шапки ук-ОУНТ выше, чем для фуллерена C_{60}. Наибольшей реакционной способностью обладает отрицательно заряженный сегмент номер 4, энергия связи при этом на ~0.5 эВ больше, чем при взаимодействии с фуллереном C_{60}. Энергия связи минимальна для пятого сегмента, имеющего избыточный положительный заряд.

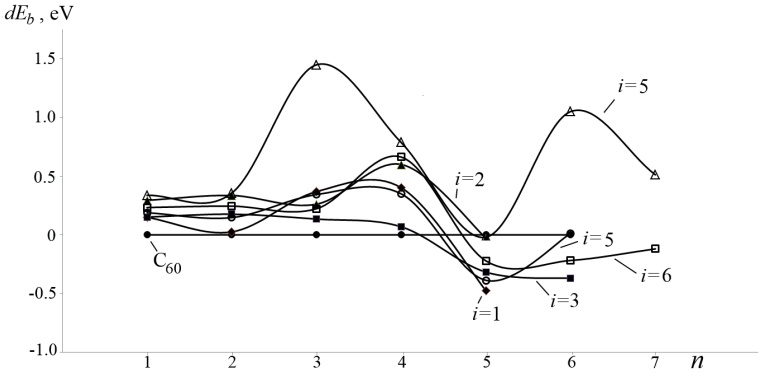


Рис.

Несмотря на топологическую близость сегментов заряженного интерфейса, атомы углерода имеют разную хемоактивность. Высокая реакционная способность шапок и пониженная для сегмента остова открывает технологическую возможность селективного взаимодействия ук-ОУНТ при химических взаимодействиях с радикалами, атомами и молекулами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-31315 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rochefort A., Salagub D. R., and Avouris P.* Effects of finite length on the electronic structure of carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. No. 4. P. 641—646.

2. *Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O. et al.* Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes // Nat. Lett. 2014. V. 512. P. 61—64.

3. *Wu J. and Hagelberg F.* Adsorption of small hydrocarbon radicals on single walled carbon nanotubes of finite length // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 155407(8).

4. *Жукалин Д. А., Тучин А. В., Голощапов Д. Л., Битюцкая Л. А.* Формирование наноструктур из коллоидных растворов диоксида кремния и углеродных нанотрубок // Письма ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 4. С. 1—6.

ОПТИМИЗАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗРЕШЕНИЯ СМЕСИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ МНОГОКОЛОНОЧНЫМ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕМ В РЕЖИМЕ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НФ ВЭЖХ

© 2015 В. Н. Филимонов, Л. В. Денисова[1]

Новомосковский институт РХТУ имени Д. И. Менделеева
e-mail: vladfilimonov @ rambler.ru, тел.: 8 (48762) 42613, факс: 8 (48762) 48991
[1]Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова
e-mail: loveden13@mail.ru, тел.: 8 (4722) 551662

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси синтетических жирорастворимых витаминов (А-ацетат, Е-ацетат, D_2, K_3) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ (НФ ВЭЖХ). Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы «Цвет» с УФ-детектором (λ = 254 нм) при элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками изопропилового спирта, хлороформа, метиленхлорида, диэтилового эфира) через стальные колонки (20 × 4,6 см и 10 × 4,6 см), упакованные полярными сорбентами различной природы: Силасорб-600, Силасорб-амин, Силасорб-нитрил.

Полученный массив экспериментальных данных, обработанный методами корреляционного анализа, показал, что в рассмотренных хроматографических системах фиксируется разделение отдельных комбинаций витаминов. Эффективное хроматографирование пробы с полным набором жирорастворимых витаминов, значительно различающихся по полярности, достигается при изократическом элюировании аналита бинарной подвижной фазой «гексан-изопропиловый спирт» на соединенных последовательно и подключаемых поочередно в процессе разделения колонках с изученными сорбентами. Предлагаемая техника хроматографирования обеспечивает разрешение инжектируемой пробы витаминов с $R_s \geq 1$.

Проведенные исследования расширяют диапазон возможностей изократической нормально-фазовой ВЭЖХ для разделения многокомпонентной смеси веществ, значительно различающихся по полярности. Результаты работы иллюстрируют успешное решение хроматографической задачи, в решении которой ранее доминировал градиентный режим элюирования. Рекомендуются схемы выбора условий разделения в режиме изократической НФ ВЭЖХ проб с различным сочетанием витаминов.

Вариант хроматографирования аналита с переключением колонок опробован при разработке методик контроля содержания жирорастворимых витаминов в многокомпонентных рецептурах, выпускаемых микробиологической промышленностью.

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «СОРБАТ-ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ВИТАМИН-ЭЛЮЕНТ» ПО ДАННЫМ ОФ ВЭЖХ

© 2015 В. Н. Филимонов, С. И. Сирицо

Новомосковский институт РХТУ имени Д. И. Менделеева
e-mail: vladfilimonov @ rambler.ru, тел.: 8 (48762) 42613, факс: 8 (48762) 48991

Водорастворимые витамины — полярные вещества, разделение которых возможно на неполярных сорбентах с полярными элюентами в режиме обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ. Удерживание сорбатов в ОФ ВЭЖХ определяется межмолекулярными взаимодействиями, как на поверхности сорбента, так и в объеме подвижной фазы. Регулирование этих взаимодействий позволяет достигать хроматографической системе требуемых оптимальных параметров: критерия разделения $Rs \geq 1{,}0$, фактора емкости $0{,}5 < k' < 20$ и коэффициента асимметрии $0{,}7 \leq As \leq 1{,}5$.

Цель работы — изучение влияния межмолекулярных взаимодействий в системе «сорбат — сорбент — элюент» при хроматографировании водорастворимых витаминов в режиме ОФ ВЭЖХ с изократическим элюированием.

Хроматографические исследования выполняли на отечественном жидкостном хроматографе «Цвет» со спектрофотометрическим детектором с фиксированной длиной волны (λ = 254 нм). Изократическое элюирование подвижной фазы (ПФ), с объемным расходом (1,18 ± 0,02 см^3/мин), осуществляли через колонку (100×5,4 мм), заполненную суспензионным способом Silasorb — C_{18} (5 мкм). В качестве объектов исследования были взяты растворы водорастворимых витаминов фармакопейной чистоты: хлорид тиамина (B_1), рибофлавин (B_2), гидрохлорид пиридоксина (B_6), цианкобаламин (B_{12}), никотинамид (РР-амид), никотиновая (РР), фолиевая (Вс), аскорбиновая (С) кислоты. Перед элюированием подвижную фазу фильтровали. Кислотность подвижной фазы регулировали добавлением концентрированных H_3PO_4, NaOH, а так же буферными растворами. Контроль pH растворов осуществляли pH-метром типа pH-673M.

Для оценки межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе были проведены квантовохимические расчеты молекул ВРВ. Квантовохимические расчеты осуществляли при помощи полуэмпирического метода PM3. Наиболее поляризованными участками в молекулах аналита являются атомы кислорода и их ближайшее окружение, которые выполняют роль «активных центров» в межмолекулярных взаимодействиях.

Характеристика структурных параметров аналитов и оценка баланса их гидрофобных и гидрофильных свойств осуществлялась по критерию гидрофобности Шатца (H) и логарифму коэффициента распределения в системе октанол — вода ($\log P$), введенному Ганчем и Лео. Сравнение критериев гидрофобности H и $\log P$ водорастворимых витаминов показало отсутствие корреляции между ними для изучаемых аналитов, что препятствует сравнительному описанию ВРВ, относящихся к разным классам.

Расчеты энергетических характеристик позволяют оценить преобладающие межмолекулярные взаимодействия в простейших системах и сопоставить их с критериями гидрофобности.

СВОЙСТВА ИНТЕРФЕЙСОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУПРАСТРУКТУРАХ И КОМПОЗИТАХ

© 2015 **И. С. Флягина, А. А. Петров, В. С. Первов**

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: irina.fliagina@gmail.com, тел.: +7 (916) 4339496

Неорганические супраструктуры и композиты могут обладать усиленными или совершенно другими свойствами, отличающимися от свойств индивидуальных компонентов (субструктур). Это изменение свойств зависит от многих параметров, таких как размеры и характеристики субструктур, возможности их взаимодействия путем переноса заряда и реконструкции электронных состояний атомов на межфазных границах [1], архитектуры композитов и условий их синтеза. Процессы, связанные с переносом заряда и реконструкцией электронных состояний на межфазных границах (интерфейсах) в неорганических супраструктурах пока исследованы недостаточно. Нами проанализированы теоретические и экспериментальные результаты исследования структурных и электронных эффектов на межфазных границах в супраструктурах и композитах.

Выбор объектов основан на необходимости соблюдения основного принципа супрамолекулярной химии — принципа структурного распознавания взаимодействующих субструктур [2], однако без предположения структурной и связевой комплементарности. Такими объектами являются некоторые сложные оксиды металлов (в частности, перовскиты) и мисфитные соединения — некоторые халькогениды переходных металлов.

Примеры супраструктур оксидов и халькогенидов металлов показаны на рис. 1 и 2. Эти супраструктуры имеют чередующееся слоистое строение. Известно, что сложные оксиды, которые являются сверхпроводниками с высокой критической температурой, часто включают слои оксида меди, локализованные между слоями типа MO, где M — щелочноземельные или редкоземельные элементы, и близки по упаковке к структуре перовскитов [5]. В некоторых сверхпроводниках также присутствуют дополнительные слои, например Cu-CuO, TlO, PbO, BiO и т. д. Мисфитные соединения типа $(MX)_n(TX_2)_m$, где M — Sn, Pb, Bi, Sb или редкоземельный элемент, T — переходный металл (Ti, V, Cr, Nb или Ta), X — халькоген (S или Se), представляют собой слоистые супраструктуры типа «гость-хозяин», в которых структура «гостя» (MX) несоразмерна со структурой «хозяина» (TX_2) по одному кристаллографическому направлению [6, 7]. Композитные материалы являются двухфазными системами, строение межфазных границ в которых точно не определено по причине их неустойчивости и различных происходящих на них процессов (например, аморфизации).

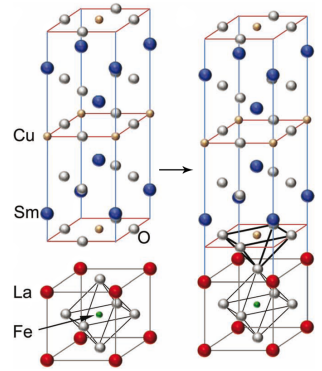


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллических структур Sm_2CuO_4 и $LaFeO_3$ и супраструктуры $Sm_2CuO_4/LaFeO_3$ [3]

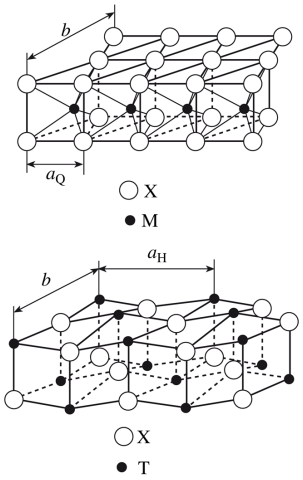


Рис. 2. Субструктуры MX и TX_2 мисфитных соединений с несоразмерными параметрами решетки a_Q и a_H [4]

Электронное строение интерфейсов

Теоретические и экспериментальные исследования интерфейсов в супраструктурах позволяют сделать вывод, что их электронная структура тесно связана с геометрией и химическим составом. На интерфейсе как сложных оксидов, так и халькогенидов металлов в результате переноса электронов может возникать металлическое состояние, даже если чистые вещества субструктур являются диэлектриками. Это определяется тем, что контакт несоразмерных структур может сопровождаться дестабилизацией электронных состояний граничных атомов и возникновением слабо связанных электронов. Возможное отсутствие переноса заряда и металлического состояния на интерфейсе связано с толщиной слоев субструктур и химической природой входящих в их состав металлов. Толщина слоев взаимодействующих субструктур должна иметь определенное оптимальное значение: слишком тонкие слои приводят к изменению свойств, а слои большой толщины — к свойствам отдельных компонентов.

Структурные и химические свойства интерфейсов

Взаимодействие субструктур зависит от величины несоразмерности их кристаллических решеток. При этом несоразмерность взаимосвязана с переносом заряда. В мисфитных соединениях химическая природа и валентность металла M определяет величину переноса заряда от слоев MX к слоям TX_2. При трехвалентном M перенос заряда значителен, а при двухвалентном M может вообще не наблюдаться.

Объемные свойства супраструктур и композитов могут напрямую зависеть от энергий нековалентных взаимодействий между субструктурами, доли интерфейсов в объеме материала (т. е. наноструктурирования), несоразмерности и способов их получения.

Стабилизация супраструктур происходит за счет переноса как электронов, так и атомов металлов из одной субструктуры в другую, а также, возможно, и за счет образования ковалентных связей между слоями.

Сделанные обобщения имеют отношение к теории эвтектик и могут позволить найти аргументы в оценке и прогнозировании свойств неорганических сплавов эвтектического типа.

Работа поддержана РФФИ — Проекты 14-03-00223 и 14-29-04084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang F., Gu M., Arenholz E., Browning N. D., Takamura Y.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 013911.

2. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Наука: Новосибирск, 1998.

3. *Bruno F. Y., Schmidt R., Varela M., Garcia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Cuellar F. A., Leon C., Thakur P., Cezar J. C., Brookes N. B., Garcia-Hernandez M., Dagotto E., Pennycook S. J., Santamaria J.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 1468.

4. *Pervov V. S., Mikheikin I. D., Shatilo Ya.V., Makhonina E. V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. P. 524.

5. *Pan G., Megtert S., Colli G.* // J. Phys. I France. 1992. V. 2. P. 887.

6. *Ettema A. R.H.F., Haas C.* // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 3817.

7. *Zavrazhov A. Yu., Turchen D. N., Dobrokhotova Zh. V., Volkov V. V., Makhonina E. V., Pervov V. S.* // Inorganic Chemistry. 2004. V. 40. P. 107.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО С КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ag_2S

© 2015 Т. С. Шатских, О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет
e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru, тел.: 8 (473) 2208780, факс: 8 (473) 2208780

В последние годы растет интерес к квантовым точкам (КТ) и структурам на их основе, что связано с перспективами их использования для различных приложений науки и техники, в том числе и в биомедицине для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека, люминесцентного маркирования биообъектов и биосенсорики [1, 2]. Перспективными в этом плане являются малотоксичные гибридные ассоциаты коллоидных КТ Ag_2S, для которых характерна фотолюминесценция в области 1100—1200 нм, с молекулами органических красителей, способных поглощать свет в области терапевтического окна прозрачности биотканей (600—700 нм) и сенсибилизировать свечение КТ за счет обмена электронными возбуждениями в таких системах [3]. Фундаментальной проблемой в этой области оказывается согласование спектральных свойств КТ и органических красителей, обеспечивающее максимальную эффективность такого обмена. Для успешного решения данной проблемы первостепенным является выработка критериев спектральных проявлений гибридной ассоциации. Данная работа посвящена анализу спектральных свойств гибридных ассоциатов, сконструированных из коллоидных КТ Ag_2S, дополнительно стабилизированных ста-солью (TAI), и молекул органического красителя метиленового голубого (МВ). Необходимость использования дополнительного стабилизатора обусловлена склонностью сернистого серебра к нестехиометрии и образованию на кристаллах Ag_2S оболочек из желатинатов серебра [4].

В работе исследованы КТ Ag_2S, полученные золь-гель методом в желатине с использованием дополнительного стабилизатора TAI, сопряженные с молекулами МВ. КТ Ag_2S получали по ранее разработанной методике [5]. Ввиду склонности TAI к адсорбции на серебряные частицы, изначально соль дополнительного стабилизатора добавляли в раствор сульфидирующего агента. Сопряжение КТ Ag_2S с молекулами красителя осуществляли введением водного раствора красителя в желатиновый золь, в концентрациях 10^{-2}—10^{-1}моль.д. (моль МВ/моль КТ).

Отметим основные закономерности, характерные для исследуемых гибридных ассоциатов, наблюдаемые в спектрах оптического поглощения (рис. 1а). В электронных спектрах поглощения гибридных ассоциатов КТ Ag_2S — МВ (10^{-2} моль.д.) наблюдали широкую бесструктурную полосу с λ_{max} = 655 нм. Данная полоса принадлежит поглощению мономеров МВ, взаимодействующих с окружением. Данная полоса включает в себя как поглощение от молекул МВ, адсорбированных в желатину (максимум 664 нм) и не взаимодействующих с КТ и молекулами стабилизатора TAI, адсорбированных в желатину и взаимодействующих с молекулами TAI (максимум 614 нм) (рис. 1а), а также молекул МВ, взаимодействующих с КТ. Такое многообразие комплексов красителя с окружением не позволяет оценить спектральный контур, который можно отнести к МВ, взаимодействующему с КТ Ag_2S. Отметим, что с течением времени исследуемые образцы подвергаются процессу старения. В спектре поглощения ассоциатов, измеренного через 2 года после синтеза образцов, появляется максимум области 445 нм, который обусловлен восстановлением серебра с течением времени в серебросодержащих образцах [4]. В полосе поглощения красителя при этом наблюдается гипсохромный сдвиг максимума и уменьшение полуширины полосы поглощения.

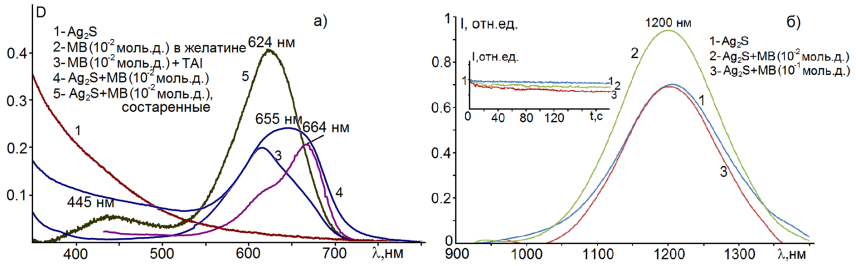


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) гибридных ассоциатов КТ Ag_2S с молекулами МВ и их отдельных компонентов

Проявление взаимодействия между КТ Ag_2S и МВ наиболее значительно в люминесцентных свойствах исследуемых ассоциатов (рис. 1б).

При возбуждении ассоциата излучением длиной волны 660 нм, приходящейся на область поглощения мономеров красителя, а так же примесного поглощения КТ Ag_2S, люминесценция в полосе КТ Ag_2S (1200 нм) увеличивается (рис. 1а). Возможно, возбуждение люминесценции КТ Ag_2S осуществляется за счет прямого возбуждения центра люминесценции, который обусловлен дефектами в запрещенной зоне КТ с участием дискретных уровней зоны проводимости или валентной зоны КТ Ag_2S, а краситель сенсибилизирует данный переход. Дефекты кристаллической структуры характерны для КТ Ag_2S вследствие склонности сульфида серебра к нестехиометрии. Отметим, что зависимость увеличения интенсивности люминесценции КТ при сопряжении с красителем немонотонна от концентрации красителя. Данный факт объясняется наличием в исследуемых ассоциатах эффекта усталости вследствие фотохимических процессов, характерных для серебросодержащих соединений. На врезке к рис. 2 представлена зависимость интенсивности люминесценции исследуемых образцов в максимуме от времени воздействия возбуждающего излучения. Снижение интенсивности в максимуме свечения является наиболее быстрым процессом для КТ Ag_2S, сопряженных с МВ (10^{-1} моль.д.).

Таким образом, проявления взаимодействия между КТ Ag_2S и мономерами МВ достаточно сложно выделить в исследуемых ассоциатах ввиду наличия образования дополнительных комплексов молекул красителя как с желатиной, так и с TAI. Наиболее существенно изменение люминесцентных свойств компонентов ассоци-

ата в результате их взаимодействия. При возбуждении длиной волны 660 нм ассоциата КТ Ag_2S с молекулами МВ возможен эффективный перенос энергии электронного возбуждения между ними и сенсибилизация свечения КТ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 15-02-04280а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Алферов Ж. И. и др.* Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385—398.

2. *Бимберг Д., Ипатова И. П., Копьев П. С. и др.* Спонтанное упорядочение полупроводниковых наноструктур // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 552—555.

3. *Домашевская Э. П., Гордиенко Н. Н. и др.* Состав и параметры доменов, образующихся в результате спинодального распада четверных твердых растворов в эпитаксиальных гетероструктурах GaInP/GaxIn1-xAsyP1-y/GaInP/GaAs(001) // ФТП. 2008. Т. 42. № 9. С. 1086—1093.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК ZnS

© 2015 А. И. Шемякина, В. С. Устюгова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Сульфид цинка, полупроводник группы $A^{II}B^{VI}$ с хорошей пропускной способностью в большом интервале длин волн, низким коэффициентом отражения, высокой химической стойкостью и термостабильностью, применяется в лазерной технике как активный и пассивный элемент и перспективен для применения в наноэлектронике и нанофотонике.

Сульфид цинка, имея преимущество перед CdS, при доставке высокоэнергетических фотонов в адсорбирующий материал повышает ток замыкания в солнечных элементах, и способен заменить сульфид кадмия в гетероструктурах CdTe/CdS и CdS/CIGS, а также выступить одним из компонентов каскадных фотоэлементов. Так, замена традиционного оконного слоя CdS в гетероструктурах для *n*-CdS/*p*-CdTe на более широкозонный ZnS приводит к росту КПД фотопреобразователей почти на 1.5 %.

В литературе по химическому осаждению пленок ZnS предлагаются реакционные смеси, содержащие такие соли цинка, как сульфат, хлорид или ацетат, а в качестве комплексующих агентов чаще всего применяют аммиак и цитрат натрия. Сульфидизатором, как правило, выступает тиокарбамид. Однако отсутствует научный подход к процессу получения ZnS, не обсуждаются вопросы влияния состава реакционной смеси, материала подложки на их состав и микроструктуру.

Целью настоящей работы являлась оценка компонентного состава реакционной смеси по химическому осаждению пленок сульфида цинка с возможностью регулирования процесса зародышеобразования и создания необходимой микроструктуры и состава слоя путем использования различных по силе лигандов и природе солей цинка, а также материала подложки.

С целью определения преобладающих в растворе комплексных форм, оказывающих определяющее влияние на скорость процесса осаждения, был проведен анализ ионных равновесий в системах «Zn^{2+} — $C_6H_5O_7^{3-}$ — OH^-» и «Zn^{2+} — NH_3 — OH^-». Основными комплексами, препятствующими быстрому выпадению ZnS в осадок, в системе «соль цинка — лиганд — N_2H_4CS — OH^-» при благоприятной для разложения тиокарбамида величине (pH = 10—13), являются $Zn(NH_3)_6^{2+}$ и $Zn(OH)Cit^{2-}$.

Результаты расчетов граничных условий и областей осаждения сульфида и гидроксида цинка для рассматриваемых реакционных систем показали, что твердая фаза ZnS в аммиачной смеси образуется при pH от 12.0 до 14.0, а в цитратной — от 8.5 до 14.0. Увеличение концентрации в реакционной смеси лигандов закономерно снижает концентрацию соли цинка, обеспечивающую образование его сульфида.

В обеих системах получены слои ZnS толщиной 200—240 нм, равномерно покрывающие ситалловую или стеклянную подложки с хорошей адгезией к ним.

Близость пленки сульфида цинка к стехиометрическому составу является важным критерием оптического качества материала, что обеспечивается при низкотемпературном синтезе, т. е. при гидрохимическом осаждении.

На стехиометрический состав исследуемого сульфида оказывает влияние анион соли цинка. Сравнительный анализ элементного состава пленок ZnS позволил заключить, что стехиометрические слои можно получить при использовании хлорида цинка, обеспечивающего соотношение между Zn : S в осажденном слое как 49.3 : 50.7 против 52,7 : 47.3 для сульфата цинка.

Анализ рентгенограммы пленки сульфида цинка, полученной осаждением из аммиачной реакционной смеси, содержащей хлорид цинка, однозначно свидетельствует о присутствии в ней кубической модификации сфалерита ZnS с постоянной кристаллической решетки: $a = 0.5315$ нм (JCPDS card no. 79-0043).

Стоит отметить, что основными структурными элементами, независимо от вида реакционной смеси, являются преимущественно шарообразные агрегаты, представляющие собой совокупность более мелких частиц характерной для сульфида цинка глобулярной формы

Пленки, полученные из реакционной смеси, содержащей хлорид цинка, однородны, имеют плотную компоновку с преобладающим диаметром частиц 30—50 нм. Слои, при получении которых использовался $ZnSO_4$, менее однородны, и визуально имеют более рыхлую структуру.

В работе была проведена оценка влияния материала подложки на морфологию химически осажденных пленок ZnS, в частности стекла и ситалла. Пленка, осажденная на стеклянной подложке, имеет более однородную мелкозернистую структуру с размерами частиц 50—150 нм. Анализ морфологии поверхности пленок ZnS, полученных на ситалловой подложке, показал, что они состоят из глобул, размеры которых находятся в широких пределах: от 100 до 600 нм. Их детальное рассмотрение позволяет сделать вывод, что они представляют собой агрегаты шарообразных частиц размером до ~50 нм. Выявленные особенности морфологии пленок на ситалловой подложке связаны, на наш взгляд, с большей химической и геометрической неоднородностью ее поверхности.

Повышение температуры синтеза пленок ZnS из аммиачной реакционной смеси на стеклянной подложке в диапазоне 353—368 K приводит к увеличению гранулометрической неоднородности синтезируемой пленки и некоторому росту среднего размера образующих ее кристаллитов.

Наряду с процессом комплексообразования, определяющим величину пересыщения по ZnS, важную роль, как показали проведенные экспериментальные данные, играет анионная компонента соли металла, используемая в составе реакционной смеси. Различная пространственная структура анионной компоненты соли может оказывать существенное влияние на поведение первичных кластеров при росте пленки, затруднять или блокировать их столкновения между собой в объеме реакционной смеси и с поверхностью пленки. Действительно, как показали приведенные результаты, слои в присутствии сульфат-ионов, имеющих весьма развитую пространственную структуру, при использовании для осаждения $ZnSO_4$ имеют менее плотную и менее упорядоченную компоновку частиц по сравнению с пленкой, осажденной из раствора, содержащего хлорид цинка.

Приведенные в работе экспериментальные данные демонстрируют следующее: морфология осаждаемых пленок ZnS в значительной степени определяется силой и содержанием в составе реакционной смеси комплексующих добавок, используемой соли цинка, природой материала подложки, температурой процесса синтеза.

СЕКЦИЯ 4 ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ, ИОНООБМЕННЫХ И МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В СИСТЕМАХ С ГЕТЕРОГЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

© 2015 Э. М. Акберова, В. И. Васильева, М. Д. Малыхин, М. В. Гречкина

Воронежский государственный университет
e-mail: elmara_09@inbox.ru, тел.: 8 (4732) 208828

Из современных теоретических представлений и результатов экспериментальных исследований следует, что на интенсивность электроконвекции в растворе на границе с ионообменной мембраной влияют свойства поверхности мембраны (электрическая и геометрическая неоднородность, природа фиксированных групп, гидрофобность). В случае работы при повышенных температурах и высоких плотностях тока главное значение приобретает изменение химического состава, морфологии и микрорельефа в результате термодеструкции поверхностного слоя мембран. Целью работы являлось исследование влияния изменений структуры и химического состава поверхности ионообменных мембран после температурного воздействия на их электрохимическое поведение при интенсивных токовых режимах.

В качестве объектов исследования были выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны (ООО «Щекиноазот», Россия) — сульфокатионообменная МК-40 и сильноосновная анионообменная МА-41. Образцы мембран термостатировали при температуре 100 °С в дистиллированной воде в течение 50 ч. Эксперименты были проведены в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации семисекционного электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Для исследования электроконвективной нестабильности на границе мембрана-раствор использовали метод лазерной интерферометрии на основе установки типа Маха-Цендера.

Чередование проводящих и непроводящих областей и микрорельеф поверхности являются важными факторами для развития электроконвекции в электромембранных системах. Рост доли проводящей поверхности и более выраженный микрорельеф мембран облегчает возникновение и развитие электроконвективной нестабильности в интенсивных токовых режимах. Микроскопические данные указывают на изменение доли проводящей поверхности S_c и микрорельефа набухших образцов мембран после температурного воздействия. Методом АСМ после обработки при 100°С установлен более выраженный рельеф поверхности (рис. 1): размах высот R_y и средняя арифметическая шероховатость R_a возрастали в 2—3 раза (площадь сканирования 40×40 мкм).

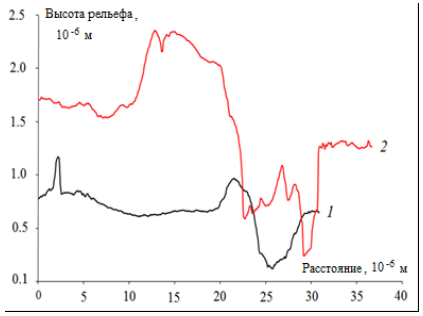


Рис. 1. Микрорельеф образцов мембраны МА-41 после кондиционирования (1) и воздействия температуры в воде при температуре 100°С (2)

Для кондиционированных образцов мембран более интенсивная электроконвекция установлена для слабосшитой мембраны МА-41П (S_c=28 %) с большей долей проводящей поверхности по сравнению с мембраной МА-41 (S_c=16.3 %). После температурного воздействия несмотря на рост доли проводящей фазы на 8 % и 26 %, соответственно, размеры области электроконвективной нестабильности для обеих мембран уменьшаются (рис. 2а).

При нагревании в воде происходят реакции дезаминирования с отщеплением от полимерной матрицы четвертичного амина:

$$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH + H_2O \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5CH_2OH + NH(CH_3)_3OH \qquad (1)$$

и деградации с образованием третичных аминогрупп

$$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH + H_2O \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5CH_2NH(CH_3)_2OH + CH_3OH, \qquad (2)$$

которые затем могут трансформироваться во вторичные аминогруппы. Согласно ряду каталитической активности ионогенных групп в гетеролитической реакции диссоциации молекул воды [1] превращение бензилтриметиламмония в слабоосновные аминогруппы является причиной усиления генерации H+ и OH^--ионов у поверхности мембран, препятствующей развитию электроконвекции. Увеличение концентрации продуктов диссоциации молекул воды у поверхности сильноосновных мембран после термообработки подтверждено результатами измерения pH раствора в смежной камере концентрирования.

Относительный вклад процесса деградации (2) в разрушение четвертичных аминогрупп мембраны МА-41 составляет 21±2 %. Для мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника установлено уменьшение вклада процесса деградации в потери емкости по сильноосновным группам в полтора раза по сравнению с более сшитой мембраной МА-41. Уменьшение степени сшивки матрицы сильноосновной мембраны приводит к возрастанию влагосодержания и усилению защитного действия гидратной оболочки активных групп с ростом удельной влагоемкости от 16,5 (МА-41) до 20,4 (МА-41П) моль H_2O/моль функциональных групп. С ростом вклада процесса деградации в деструкцию фиксированных групп сильноосновных мембран установлено уменьшение толщины области электроконвективной нестабильности (рис. 2б) и увеличение токов/потенциалов ее возникновения.

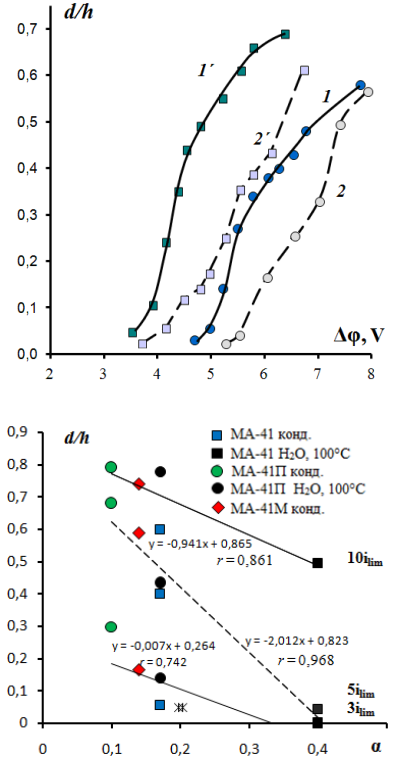


Рис. 2. Зависимость толщины области конвективной нестабильности в 0,02М растворе хлорида натрия на границе с мембранами МА-41 (1, 2) и МА-41П (1′, 2′) от скачка потенциала (а) и от доли слабоосновных групп (б) при скорости подачи раствора $1{,}3\cdot10^{-3}$ м/с. Образцы мембран: после кондиционирования (1, 1′), температурного воздействия в воде при 100 °С в течение 50ч (2, 2′)

Микрофотографии и АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-08-05031

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П.* Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1403.

ПОЛИМЕРНЫЕ И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2015 А. С. Аскурава[1], Л. А. Синяева[1], С. И. Карпов[1], В. Ф. Селеменев[1], F. Roessner[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany
e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru, тел.: 8 (473) 208932, факс: 8 (473) 208932

Большинство процессов хроматографического выделения, разделения и концентрирования целевых компонентов осуществляется в динамическом режиме, на ход которого влияют как кинетические, так и равновесные параметры. Медленный транспорт объемных молекул при их сорбции материалами с неупорядоченным расположением пор (полимерные сорбенты, силикагель) сказывается на разделении веществ в динамических условиях [1, 2]. Наиболее сложным является описание и моделирование процессов сорбции биологически активных веществ, таких как токоферолы, фосфолипиды, способных к различного рода взаимодействиям. Фосфатидилхолин и α-токоферол присутствуют в природных объектах, а также лекарственных, косметических препаратах в виде многокомпонентных смесей биологически активных веществ, принадлежащих к разным группам данных соединений [3, 4]. Выделение и разделение биологически активных веществ (БАВ) представляет значительный интерес ввиду высокой антиоксидантной активности данных соединений, а также наличия ряда полезных для организма человека свойств. Возникает проблема выбора наиболее рациональных условий для оптимального и эффективного выделения, разделения и последующего определения неполярных жирорастворимых биологически активных веществ.

Для сорбционно-хроматографического извлечения биологически активных веществ традиционно используют полимерные смолы [5] и кремнеземы (силикагель, С18) [6]. В последние годы развивается направление использования в качестве эффективных сорбентов для выделения БАВ высокоупорядоченных мезопористых материалов (типа МСМ-41) [7] и сверхсшитых полистиролов (серии MN) [8]. В связи с чем, целью данной работы являлось изучение динамики сорбции неполярных жирорастворимых БАВ, принадлежащих к разным подгруппам (на примере α-токоферола, фосфатидилхолина) на кремнеземах различной степени упорядоченности и сверхсшитых полистиролах (MN-102, MN-202).

Рассмотрение сорбции БАВ кремнийсодержащими и полимерными материалами с учетом вклада равновесных и кинетических параметров в сорбцию веществ, принимая во внимание взаимовлияния в системе сорбат-сорбент-элюент, позволило выбирать условия сорбционно-хроматографического выделения и разделения близких по природе и физико-химическим свойствам веществ. Значение критерия регулярности дает возможность проводить хроматографическое выделение и разделение неполярных жирорастворимых БАВ в регулярном и квазиравновесном режимах, обеспечивающих

наибольшее число теоретических тарелок и достигать максимальной эффективности хроматографических колонок, заполненных рассматриваемыми сорбентами. Применение модели динамики сорбции с учетом смешаннодиффузионного лимитирования со значительным вкладом стадии химической адсорбции позволяет описать динамические кривые, а также спрогнозировать их вид при варьировании параметров, влияющих на ход сорбционно-хроматографического процесса.

Учет влияния равновесного (коэффициент распределения), и кинетического (коэффициенты диффузии) факторов на режим динамики сорбции неполярных БАВ упорядоченными мезопористыми материалами типа МСМ-41 и сверхсшитыми полистиролами серии MN позволил оценить зависимость размывания сорбционного фронта БАВ при варьировании природы сорбента, состава растворителя и определять условия повышения сорбционной способности рассматриваемых материалов. Увеличение сорбционной емкости материалов к неполярным жирорастворимым БАВ происходит при использовании гексана в качестве элюента. Упорядоченная структура композитных материалов на основе МСМ –41 с мезопорами порядка 4 нм обеспечивает высокую скорость массопереноса и, соответственно, малое размытие фронта сорбции БАВ в динамических условиях. Резкий фронт на выходных кривых сорбции позволяет использовать упорядоченные мезопористые сорбенты типа МСМ-41 для разделения неполярных веществ, к которым относятся фосфатидилхолин и α-токоферол. Структура силикагеля, имеющая систему неупорядоченных пор и каналов, напротив, обуславливает меньшую по сравнению с МСМ-41 сорбционную емкость по отношению к фосфатидилхолину и α-токоферолу.

Применение упорядоченных композитов на основе МСМ-41, характеризующихся большой селективностью сорбции неполярных биологически активных веществ (α-токоферол, фосфатидилхолин), позволяет не только увеличивать сорбционную способность материалов по отношению к исследуемым веществам, но и обеспечивает протекание процесса в наиболее выгодном квазиравновесном режиме, что указывает на перспективность использования данных материалов для извлечения и разделения биологически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э.* Ионный обмен. Ленинград: Наука, 1969. 335 с.

2. *Belakhov V. V., Momot N. N.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. No. 9. P. 1683—1689.

3. *Сафонова Е. Ф., Селеменев В. Ф., Ермошевич О. Н. и др.* Физико-химические основы хроматографического выделения фосфолипидов из растительных объектов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 544—545.

4. *Надиров Н. К.* Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. М.: Наука, 1991. 336 с.

5. *Сафонова Е. Ф.* Выделение и изучение фосфолипидов масла семян амаранта. Дисс. … канд. хим. наук. М., 2004 г.

6. *Запрометов М. Н.* Фенольные соединения. М.: Наука, 1993. 272 с.

7. *Карпов С. И., Roessner F., Гульбин С. С., Беланова Н. А. и др.* // Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор). // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125—140.

8. *Даванков В. А., Цурюпа М. П.,* Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение. Palmarium Academic Publishing, 2012. 76 с.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА МЫЛОНАФТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

© 2015 А. Р. Ачох, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий

Кубанский государственный университет
e-mail: achoh-aslan@mail.ru, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

В настоящее время нефтяные кислоты пока единственный класс нефтяных кислородных соединений, который нашел широкое применение в различных областях народного хозяйства. Среди этих кислот особое место занимают нафтеновые кислоты. Из всего многообразия областей их применения можно указать на следующие: растворители полимеров, красителей и каучука, компонентов лаков, антисептические средства, добавки к типографическим краскам и антидитетонационные добавки к моторным топливам. Необходимо отметить, что сдерживающим фактором в расширении области применения нафтеновых кислот является ограниченность их естественных запасов, связанных с уменьшение добычи нефтей, богатых этими кислотами и отсутствия дешевых технологий их переработки. Потребность же в нафтеновых кислотах во много раз превышает возможную их выработку.

Сегодня основным способом получения нафтеновых кислот является метод, основанный на выделении их из нефтепродуктов путем выщелачивания. Продукт образующихся при щелочной очистке нефтей и нефтяных дистиллятов называют мылонафтом. Недостатком способа является необходимость использования для очистки нефти и нефтепродуктов химических реагентов — щелочей и минеральных кислот и образование при этом высокоминерализованных стоков (в основном раствора сульфата натрия).

Одним из способов безреагентного выделения нефтяных кислот является электродиализ. Преимуществом электродиализа является отказ от добавления минеральных кислот, а также возможность концентрировать и возвращать обратно в технологический процесс щелочь, необходимую для очистки керосиновых, газойлевых и соляровых дистиллятов нефти.

Для изучения процесса электродиализа были выбраны гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 и биполярные мембраны МБ-1, МБ-3 и экспериментальная биполярная мембрана МБ-2* (с введенным катализатором на биполярной границе). Электродиализ проводился в схеме с двухкамерной элементарной ячейкой, мембранный пакет которого состоял из чередующихся каионообменных и биполярных мембран. Главной особенностью и сложностью в изучении процесса электродиализа является многокомпонентность обрабатываемого раствора. В мылонафте (нафтенате натрия) содержится не менее 43 % нафтенатов (в пересчёте на кислоты), 9—15 % неомыляемых веществ, 4—6 % минеральных солей, и вода.

Исследуемым раствором являлся раствор натриевых солей нафтеновых кислот — мылонафт. Исследования проводились в двухкамерной элементарной ячейке. Общая концентрация мылонафта равна 1,34 моль/л, при этом концентрация избыточной щелочи составляла 0,3 моль/л. В камеры обессоливания подавался раствор мылонафта, в камеры концентрирования 0,1 М раствор NaOH.

При проведении экспериментов поддерживались постоянными значения заданной плотности тока на аппарате (гальваностатический режим). Эксперимент проводится при плотности тока равной 2 А/дм^2. Режим в камерах обессоливания — циркуляционный с возвратом раствора в исходную ёмкость. Для предотвращения разогрева растворов все тракты термостатировались, температура была равной 25 °С.

Значения выходов по току для мембран МБ-1 и МБ-3 близки. На экспериментальной мембране МБ-2* значение выхода по току на 30 % выше (рис. 1). Прохождение выхода по току через максимум связано с природой перерабатываемого раствора. В диапазоне значений pH близких к нейтральному образуется побочный продукт — мылонафт асидол,

физические свойства которого, в частности вязкость и сопротивление, существенно отличаются от свойств как исходного раствора мылонафта, так и раствора нафтеновых кислот (рис. 2). В связи с этим проведение электродиализа в диапазоне pH 8—6, представляет повышенную опасность для функционирования модуля и не рекомендуется.

По достижению степени конверсии равной 90 % выходы по току на биполярных мембранах МБ-1 и МБ-2* падают практически в 2 раза. На мембране МБ-3 выходы по току также падают, это связано с низкой селективностью и обратной диффузией щелочи из камеры концентрирования в камеру обессоливания в высоких диапазонах концентраций.

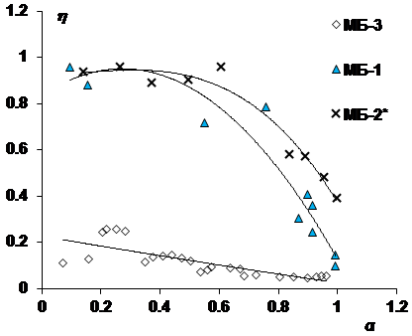


Рис. 1. Зависимость выхода по току для исследованных биполярных мембран от степени конверсии раствора мылонафта

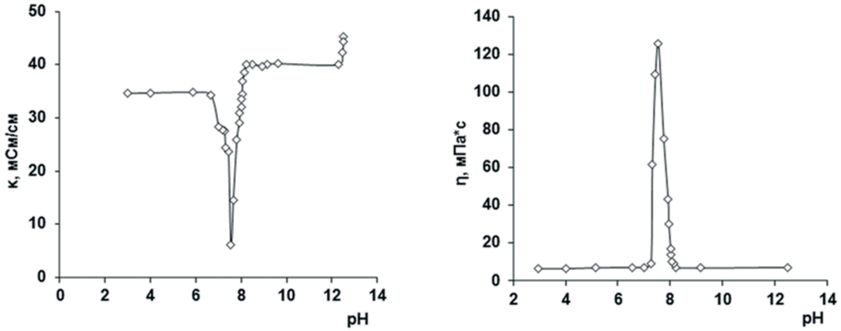


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости (а) и электропроводности (б) раствора мылонафта от pH

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА СУПЕРАБСОРБЕНТА

© 2015 М. В. Бакалова, В. А. Кузнецов

Воронежский государственный университет
e-mail: kuznets@comch.ru, тел.: 8 (473) 2208956

Редкосшитые полиэлектролиты, способные к образованию гидрогелей (ГГ) с высокими степенями набухания, привлекают все большее внимание исследователей в связи с ростом областей использования материалов, получаемых на их основе. Благодаря комплексу варьируемых уникальных свойств суперв-

лагоабсорбенты (СБА) нашли на мировом рынке самое широкое применение в медицине и промышленности. Повышенный интерес к СБА обусловлен широкими перспективами их применения в земледелии засушливой зоны, решении водных и экологических проблем, в качестве ускорителя роста растений.

В настоящее время все большей значимостью и актуальностью пользуется природный полисахарид хитозан. Его получают деацетилированием хитина. Уникальные свойства хитина и хитозана привлекают внимание большого числа специалистов самых разных направлений. Хитозан обладает многими способностями, которые дают возможность применять его в большом количестве отраслей, такие как медицина, аграрная промышленность, очистка сточных вод. Хитозан является биоразлагаемым, нетоксичным, высокореакционоспособным, комплексообразующим, биологически активным полимером, являющимся универсальным сорбентом, способным связывать огромный спектр веществ органической и неорганической природы.

Целью нашей работы было получение суперабсорбирующих полимеров на основе хитозана. Суперабсорбирующий сетчатый полимер был получен на основе ХТЗ ММ 600000 кДа и акриламида в присутствии N, N-метилен-бисакриламида, в качестве сшивающего реагента в растворе уксусной кислоты с инициирующей системой $FeSO_4$-H_20_2. Полученный сополимер сушили под вакуумом при температуре 45—55 °С. Выход сополимера составил 94 %. В ходе экспериментов по определению степени набухания было установлено, что образец эффективно сорбирует воду и достигает максимальной степени набухания 400 % через сутки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХИОННОЙ СИСТЕМЕ ТРИПТОФАН-ОН-Cl НА АНИОНООБМЕННИКЕ АВ-17-2П

© 2015 О. Ю. Башлыкова, О. Н. Хохлова, Е. С. Трунаева, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет
e-mail: evgeniya.tru@bk.ru

Реальные промышленные процессы разделения аминокислот являются многокомпонентными. Одним из возможных способов их разделения является ионный обмен. Сорбционные системы, содержащие органо-минеральные смеси, осложнены не только конкуренцией ионообменных процессов, но и необменного поглощения. К настоящему времени исследований в области многокомпонентного ионного обмена минеральных веществ и аминокислот на анионитах, учитывающих как ионный обмен, так и сверхэквивалентную сорбцию компонентов практически нет.

Поэтому, целью данной работы явилось исследование равновесия в системе ОН-Cl-триптофан-анионообменник АВ-17-2П.

В данной работе исследовались две системы: **(I)** анионообменник в ОН-форме-аминокислота-фоновый раствор электролита NaCl (0,01моль/дм^3) ($R\text{-}N^+(CH_3)_3OH^-$ + + $Trp^\pm$ + Cl^-) и **(II)** анионообменник в Cl-форме-аминокислота-фоновый раствор NaOH (0,01моль/дм^3) ($R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^-$ + Trp^- + OH^-).

В системе (I) на ОН-форме анионита из нейтрального раствора происходит ионообменная сорбция цвиттер-иона триптофана с перезарядкой в анион, ионный обмен минеральных ионов, а так же сверхэквивалентная сорбция триптофана.

Ионообменная сорбция:

$$2R\text{-}N^+(CH_3)_3OH^- + Cl^- + Trp^\pm \rightarrow$$
$$\rightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3Trp^- + R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^- + + OH^- + H_2O$$

Сверхэквивалентная сорбция:

$$R\text{-}N^+(CH_3)Trp^- + Trp^\pm \rightarrow$$
$$\rightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3Trp^-(Trp^\pm)$$

В системе (II) на Cl — форме анионита из щелочного раствора происходит ионообменная сорбция аниона триптофана, ионный обмен минеральных ионов, и, так же как и в предыдущей системе, сверхэквивалентная сорбция триптофана.

Ионообменная сорбция:

$$2R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^- + Trp^- + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3Trp^- + R\text{-}N^+(CH_3)_3OH^- + 2Cl^-$$

Сверхэквивалентная сорбция:

$$R\text{-}N^+(CH_3)_3Trp^- + (Trp^-Na^+) \rightarrow$$
$$\rightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3Trp^-(Trp^-Na^+)$$

Для описания трехионного равновесия [1] были рассчитаны концентрационные константы ионного обмена:

$$\tilde{\tilde{К}}_{и.\,о.} = \frac{[ROH^-]*[RTrp^-]*[Cl^-]^2}{[RCl^-]^2*[OH^-]*[Trp^-]} \quad (1)$$

$$\tilde{\tilde{К}}_{и.\,о.} = \frac{[RTrp^-]*[RCl^-]*[OH^-]*[H_2O]}{[ROH^-]^2*[Cl^-]*[Trp^\pm]} \quad (2)$$

Концентрационные константы равновесия сверхэквивалентной сорбции согласно теории стехиометрической адсорбции [2] рассчитаны по следующей формуле:

$$\tilde{\tilde{К}} = \frac{\bar{С}_{TrpTrp}}{С^{равн.}_{Trp} * \bar{С}^{и.о.}_{Trp}} \quad (3)$$

Установлено, что в трехкомпонентной системе ОН-Cl-триптофан на анионообменнике АВ-17—2П ионообменная сорбция триптофана выше в виде аниона из щелочных растворов, чем из нейтральных растворов с перезарядкой в фазе сорбента.

Выявлено, что в трехкомпонентной системе ОН-Cl-триптофан на анионообменнике АВ-17—2П сверхэквивалентная сорбция триптофана в виде цвиттер-иона из нейтральных растворов выше, чем в виде аниона из щелочной среды по сравнению с ионным обменом аминокислоты в каждой из систем.

Установлено, что в трехкомпонентной системе ОН-Cl-триптофан на анионообменнике АВ-17-2П обмен минеральных ионов ОН-Cl лучше протекает в системе с ОН-формой сорбента и фоновым содержанием NaCl в растворе из-за меньшей конкуренции триптофана.

Показано, что трехкомпонентный ионный обмен минеральных и органических ионов описывается константами трехионного равновесия, которые выше в случае ионного обмена без перезарядки аминокислоты, а константы равновесия сверхэквивелентной сорбции выше в случае поглощения цвиттер-иона триптофана.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1390.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В. С.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах // Наука и техника. 1988. 358 с.

2. *Толмачев А. М.* Адсорбция газов, паров и растворов. М.: Граница, 2012. 239 с.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ, ОБРАБОТАННЫМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2015 М. В. Анисимов[1], Л. И. Бельчинская[1], О. В. Воищева[2], В. С. Воищев[2], А. Н. Ларионов[2]

[1]Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова
e-mail: chem@vglta.vrn.ru
[2]Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I
e-mail: v.voischev@mail.ru

Природный минерал с содержанием клиноптилолита 95 % подвергали электромагнитной обработке: СВЧ (ЭМП СВЧ) и слабым импульсным магнитным полем (СИМП). Цель работы — исследование влияния электромагнитной активации клиноптилолита на сорбцию формальдегида и установление степени эффективно-

сти обработки каждым видом электромагнитных полей.

Обработка импульсным магнитным полем клиноптилолита в целом не меняет спектральную картину, однако области V_s OH, V_s Al-O-Al, Si-O-Al, значительно шире, чем для необработанного цеолита. Воздействие слабого импульсного магнитного поля приводит к некоторому усилению адсорбции, т. к. в спектре соответствующих образцов полосы поглощения характеристических колебаний имеют большую интенсивность и значительно уширены по сравнению с необработанным клиноптилолитом.

Воздействие ЭМП СВЧ на клиноптилолит значительно меняет спектральную картину, особенно в области валентных колебаний ОН групп: усиливается и уширяется, захватывая интервал 3150—3500 см$^{-1}$, при этом вся область поглощения смещается в коротковолном направлении. Максимумы полос практически не идентифицируются, что возможно за счет большого набора межмолекулярных взаимодействий. Влияние воздействия ЭМП СВЧ на клиноптилолит характеризуется: тепловым эффектом: СВЧ поле взаимодействует с молекулами воды (свободными и связанными); происходят разрывы межмолекулярных связей ОН групп с активными центрами; большая часть молекул H_2O (связанных и свободных) на поверхности граней, в каналах по всему объему испаряются (идет термодиффузия). В спектрах проявляются полосы поглощения ОН групп V_s $OH_{своб}$ ~ 3700 см$^{-1}$; возможно, структура матрицы (в ее ближнем порядке) несколько меняется за счет упомянутых эффектов: активные центры становятся открытыми (обнажаются) для участия во взаимодействиях с адсорбированными молекулами воды и формальдегида. Уширение полосы поглощения деформационных колебаний групп ОН подтверждает предположение об изменениях в структуре цеолита, приводящих к открытию новых активных центров для возможных реакций с адсорбатом. Поглощение в области 1100—1200 см$^{-1}$ — уширенное и очень интенсивное.

Спектр цеолита после обработки СВЧ излучением и адсорбции паров формальдегида в области валентных колебаний V_s OH групп резко отличается от аналогичной области клиноптилолита, обработанного СИМП после адсорбции формальдегида.

Интенсивность поглощения в этой области максимальна, но структура поглощения не прослеживается, область поглощения от 3200 до 3500 см$^{-1}$. Предполагается, что ЭМП СВЧ разрывает межмолекулярные связи воды с активными центрами матрицы клиноптилолита, включая открытые полости и каналы (по механизму термодиффузии). Увеличение числа активных центров позволяет сорбироваться большему числу молекул формальдегида. Полосы поглощения V_s $OH_{своб}$ (1636 см$^{-1}$) и V Al-O-Al, Si-O-Al (1000—1230 см$^{-1}$) имеют максимальную интенсивность, что подтверждает вывод о значительном наборе вариантов взаимодействия активных центров с формальдегидом.

Спектральная картина цеолита, обработанного ЭМП СВЧ, после адсорбции H_2O характеризуется наличием четких полос поглощения связанных ОН групп при 3755 и 3580 см$^{-1}$ и связанных межмолекулярными взаимодействиями — уширенной размытой полосы без идентификации молекул в интервале 2560—3070 см$^{-1}$. Поглощение при 1630 см$^{-1}$ (деформационные колебания связанных ОН групп) отсутствуют либо просто не проявляются на фоне интенсивного поглощения в этой области.

Полоса поглощения за счет колебаний в структурных элементах Al-O-Al, Si-O-Al четкая по форме, средней интенсивности, смещена в низкочастотную область, имеет максимум при 1022 см$^{-1}$. Специфично проявляются и миграционные колебания: структура полос, как имеет место для всех других образцов, не проявляется, полоса широкая в интервале 400—600 см$^{-1}$. Вероятно, обработка ЭМП СВЧ создает возможность для увеличения числа степеней свободы для колебательных движений групп ОН.

Таким образом, электромагнитная обработка клиноптилолита усиливает адсорбционные процессы. Установлена селективность воздействия электромагнитных полей на поглощение молекул различной природы: адсорбция молекул воды значительно возрастает при активации клиноптилолита в ЭМП СВЧ; сорбция формальдегида усиливается при обработке минерала в СИМП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бельчинская Л. И., Ходосова Н. А., Битюцкая Л. А.* Адсорбция формальдегида на минеральных нанопористых сорбентах, обработанных импульсным магнитным полем. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 218—221.

2. *Анисимов М. В.* Разработка методов воздействия электоромагнитных полей на наполнители клеевых композиций для повышения экологичности и прочности фанеры. Дис. … канд. техн. наук. 05.21.05. Воронеж, 2014. 298 с.

3. *Бельчинская Л. И., Ткачева О. А., Лавлинская О. В., Анисимов М. В.* Адсорбция формальдегида активированными наполнителями карбамидоформальдегидных смол. Монография. М-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВПО «ВГЛТА». Воронеж, 2014. 224 с.

4. *Бельчинская Л. И., Вариводин В. А., Анисимов М. В.* Пат. RU № 24753000. Способ получения сорбента. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия» (RU). № 2011142341; заявл. 19.10.2011; опубл. 20.02.2013. 3 с.

5. *Анисимов М. В., Бельчинская Л. И., Строкова К. В.* Пат. RU № 2538269. Способ очистки сточных вод от бензина. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия» (RU). №№ 2013130557; заявл. 02.07.2013; опубл. 18.11.2014. 3 с.

СОРБЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ «КАТИОНИТ КУ-2×8-СУЛЬФИД СВИНЦА»

© 2015 А. Е. Бобылев, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: boblv@e1.ru, тел.: 8 (343) 3754445

Серебро наряду с другими тяжелыми металлами широко используется в промышленном производстве. Так, оно используется при производстве аккумуляторов, электронных устройств, в производстве зеркал, в фотографии, в гальванических процессах, при катализе и при производстве чернил [1]. Необходимость извлечения серебра из промышленных сточных вод может быть обусловлена как экологическими требованиями к качеству стоков, так и возобновлением серебра как ценного компонента.

В ходе работ по синтезу новых композиционных сорбентов для извлечения из водных растворов ионов тяжелых цветных металлов нами был получен ряд образцов на основе сульфидов металлов, диспергированных в матрице сильнокислотного катионита КУ-2×8 [2]. Полученные композиционные сорбенты проявили выраженную селективность по отношению к таким ионам тяжелых цветных металлов, как медь, кадмий, цинк, никель при сорбции из водных растворов сложного солевого состава. Наибольшей селективностью к тяжелым металлам отличался композиционный сорбент «КУ-2×8 — PbS», емкость по меди которого превышала 140 мг·г$^{-1}$.

В данной работе также проводилось исследование сорбции серебра из водных растворов с добавкой фонового электролита на композиционном сорбенте «КУ-2×8 – PbS».

На рис. 1 представлены кривые сорбции серебра на катионите КУ-2×8 и композиционном сорбенте КУ-2×8 — PbS из водного раствора с добавкой нитрата натрия в концентрации, в 10 раз превышающей концентрацию ионов серебра. Сорбция проводилась при 293 K.

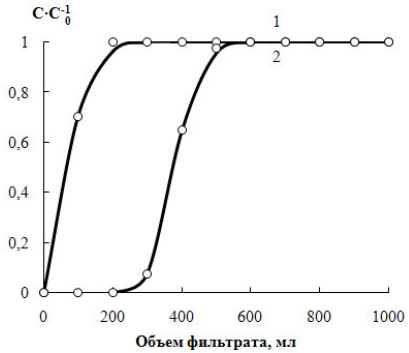


Рис. 1. Выходные кривые сорбции серебра из 0.01 М раствора $AgNO_3$ в присутствии 0.1 М нитрата натрия катионитом КУ-2×8 (1), композиционным сорбентом КУ-2×8 — PbS (2)

Из рис. 1 видно, что нанесением на катионит КУ-2×8 фазы сульфида свинца удалось достичь увеличения как сорбционной емкости «до проскока», так и полной динамической сорбционной емкости. Так, полная сорбционная емкость немодифицированного катионита КУ-2×8 и композиционного сорбента «КУ-2×8 – PbS» составила 32,85 и 355,68 мг·г$^{-1}$ соответственно. Сорбционная емкость «до проскока» на КУ-2×8 была практически равна нулю, в то время на композиционном сорбенте она составила 215,56 мг·г$^{-1}$.

Полученные результаты показали практическую значимость применения композиционного сорбента с активной сульфидной компонентой для селективного извлечения ионов серебра, а также других тяжелых металлов из технологических растворов гидрохимической переработки металлургического сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Shafey E. I., Al-Hashmi A. H. R.* Sorption of lead and silver from aqueous solution on phosphoric acid dehydrated carbon. // J. of Environmental Chemical Engineering. 2013. V. 1. No. 4. P. 934—944.

2. *Бобылев А. Е., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Чуфаров А. Ю.* Состав, структура и функциональные свойства органоминеральных композиционных сорбентов КУ-2—8–ZnS и КУ-2—8–PbS. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 5. С. 581—588.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЬНООСНОВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН

© 2015 **А. Ю. Бут[1], В. И. Заболоцкий[1], В.И. Васильева[2], Э. М. Акберова[2]**

[1]Кубанский государственный университет
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: vizab@chem.kubsu.ru, тел.: 8 (861) 299573, факс: 8 (861) 299573

Использование интенсивных (сверхпредельных) токовых режимов зачастую является непременным условием работы современных электродиализаторов.

Отсутствие стабильных, сильноосновных анионообменных мембран, подавляющих реакцию диссоциации воды, сдерживает развитие высокоэффективного электродиализа. Влияние ионов водорода и гидроксида, образующихся в результате реакции диссоциации воды в сильноосновных мембранах, а также джоулева разогрева поверхностного слоя на свойства самих мембран и их структуру изучены недостаточно. Задача работы — исследование термической и химической устойчивости гетерогенных сильноосновных анионообменных мембран.

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные анионообменные мембраны МА-41П (ОАО Щекиноазот, Россия; ТУ 2255-001-95746392-2012), полученные на основе слабосшитого анионита АВ-17—2П с четвертичными аммониевыми основаниями.

Исследования термической стабильности мембран МА-41П проводились термообработкой в дистиллированной воде при температуре 100 °С и при химическом гидролизе мембран — в растворе 0,2 М NaOH при 50 °С.

При кипячении образцов мембраны в дистиллированной воде процесс термической деструкции мембраны протекает равномерно по всему её объему. В табл. 1 представлены значения обменных ёмкостей для исходных мембран МА-41П, после солевой подготовки (исходных) и кондиционированных в растворах кислот и щелочей по стандартной методике [1], и после термообработки. В этой же таблице представлена доля слабоосновных групп α для исследуемых мембран.

Таблица 1. Полная обменная емкость Q_0, обменная ёмкость по сильноосновным Q_s и слабоосновным Q_w фиксированным группам исходной, кондиционированной и термообработанной мембран в дистиллированной воде при 100 °С в течение 50 часов

Мембрана МА-41П	Q_0, ммоль/г	Q_s, ммоль/г	Q_w, ммоль/г	$\alpha=(Q_w/Q_0)\cdot100$ %
исходная	0,98	0,94	0,04	4
кондиционированная	0,98	0,88	0,10	10
термообработанная	0,76	0,63	0,13	17

Из табл. видно, что при термообработке в дистиллированной воде при 100 °С происходит процесс деградации, а также процесс дезаминирования мембраны с отщеплением от полимерной матрицы четвертичных аммониевых групп.

При этом доля фиксированных слабоосновных аминогрупп после термообработки мембраны возрастает с 4 % до 17 %.

Мембрана после термогидролиза в дистиллированной воде при температуре 100 °С в течение 50 часов исследовалась методом вращающегося мембранного диска. Общие вольтамперные характеристики мембраны представлены на рис. 1, парциальные вольтамперные кривые по ионам Cl^- и OH^- при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин на рис. 2.

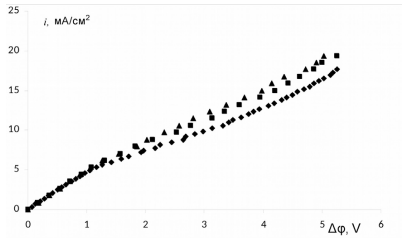


Рис. 1. Общие вольтамперные характеристики ЭМС, содержащей мембрану МА-41П, после термогидролиза в дистиллированной воде при температуре 100 °С в течение 50 часов, в 0,01 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1—100; 2—200; 3—300

Сопоставление полученных данных с общими и парциальными вольтамперными характеристиками для исходной мембраны МА-41П [2] указывает, что увеличение доли слабоосновных групп в мембране до α = 17 % приводит к увеличению скорости диссоциации воды в мембране.

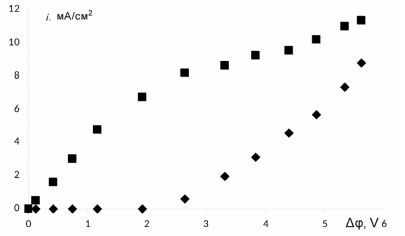


Рис. 2. Парциальные вольтамперные характеристики по ионам OH^- (1) и Cl^-(2), содержащей мембрану МА-41П, после термогидролиза в дистиллированной воде при температуре 100 °С в течение 50 часов, в 0,01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин

Обобщение результатов исследования электрохимической стабильности, термической стабильности в дистиллированной воде и щелочного гидролиза гетерогенной сильноосновной мембраны МА-41П проведено на рис. 3. Видно, что независимо от того каким способом достигнута в мембране деструкция четвертичных аммониевых групп, наблюдается линейная корреляция между парциальны-

ми токами по ионам гидроксида и долей слабоосновных функциональных аминогрупп в поверхностном слое мембраны.

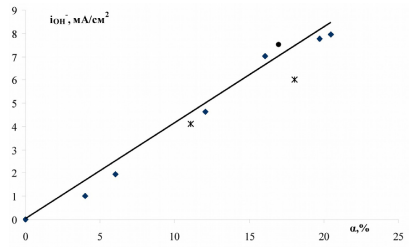


Рис. 3. Зависимость скорости генерации OH^- ионов от доли слабоосновных функциональных аминогрупп в поверхностном слое мембраны МА-41П, проработавшей различное время в 0.01М растворе хлорида натрия при плотности электрического тока $i = 3{,}0i_{пр}$ (◆) и подвергнутых термогидролизу в дистиллированной воде при 100 °С (●) и щелочному гидролизу в 0,2М растворе NaOH при 50 °С (✳)

Таким образом, электрохимическая деструкция сильноосновных мембран при интенсивных токовых режимах выше предельного диффузионного тока, термический гидролиз в дистиллированной воде и щелочной гидролиз протекают по общему механизму с образованием каталитически активных в реакции диссоциации молекул воды слабоосновных аминогрупп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Grigorchuk O. V.* The interferometric investigations of electromembrane processes. // Adv. Colloid and Interf. Sci. 2008. V. 139. P. 74.

2. *Заболоцкий В. И., Чермит Р. Х., Шарафан М. В.* Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 1. С. 45—52.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ХИРАЛЬНОСТИ (4,4)

© 2015 Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, Л. С. Нечаева, Е. А. Измайлова, А. А. Карпушин

Воронежский государственный университет
e-mail: bev5105@yandex.ru, тел.: 8 (473) 2208932, факс: 8 (473) 2208257

Рассчитаны структура, электрические и термодинамические свойства углеродных нанотрубок с открытыми концами хиральности (4,4), состоящие из 5—15 сегментов в рамках 4-х квантово-химических моделей am1, pm3, lsda/3—21g*, b3lyp/6—31g. Исследованы заряды на атомах по Малликену, поляризуемость, внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гиббса образования углеродных нанотрубок различной длины. Проанализированы влияние расчетной модели и длины нанотрубки на результаты расчета и прогнозируемые адсорбционные свойства.

1. *Влияние выбора расчетной модели на результаты расчета.* Длины С—С связей и валентные углы в УНТ (4,4), полученные в рамках исследованных расчетных моделей отличаются не более, чем на 1 %. Термодинамические параметры образования (атомизации) УНТ, приходящиеся на один атом углерода в исследованных нанотрубках, полученные разными методами, различаются не более чем на 10 %. Заряды на атомах УНТ чувствительны к выбору расчетной модели: из значение на концевых атомах УНТ в рамках полуэмпирических методов am1, pm3 отрицательно, в рамках теории функционала плотности lsda/3—21g*, b3lyp/6—31g — положительно. Расчет поляризуемости в рамках полуэмпирических методов согласуется с теорий функционала плотности для длин нанотрубки не более 8 сегментов, при дальнейшем увеличении длины УНТ количественное расхождение полуэмпирических методов с теорией функционала плотности увеличивается.

2. *Размерные эффекты*. Длина концевой углерод углеродной связи осциллирующим образом зависит от длины нанотрубки для всех расчетных моделей. Величины зарядов на атомах углерода по Малликену практически не зависят от длины УНТ. Абсолютная величина заряда на атомах С незначительна — сотые доли модуля заряда электрона. Наибольшее значение по данным расчета имеет компонента поляризуемости вдоль оси нанотрубки под действием поля, направленного вдоль этой оси (продольная составляющая). Таким образом, π-электронное облако УНТ наиболее подвижно вдоль оси нанотрубки и менее подвижно в направлении, перпендикулярным ее оси. Это различие увеличивается при увеличении длины УНТ: отношение продольной составляющей к перпендикулярной составляющей поляризуемости существенно увеличивается при увеличении длины нанотрубки. С увеличением длины нанотрубки имеет место общая тенденция увеличения энергии, энтальпии и энергии Гиббса, приходящихся на один атом углерода. Это обусловлено увеличением делокализации пи электронов, приводящим к увеличению устойчивости УНТ при увеличении ее длины.

3. *Адсорбционные свойства*. На основании расчета прогнозируется, что адсорбция на открытых концах УНТ более вероятна, чем на закрытых фуллереновыми шапками концах и боковых поверхностях УНТ и данное свойство имеет место для всех длин исследованных УНТ. Способность концевых атомов углерода исследованных УНТ к присоединению частиц посредством хемосорбции осциллирует с изменением длины УНТ. Хемосорбция на открытых концах УНТ наиболее вероятна на самых коротких из исследованных УНТ (5 сегментов).

В бездеффектных УНТ нет мест, предподчительных для атаки нуклеофилами или электрофилами, физическая адсорбция частиц на идеальных УНТ посредством ориентационных взаимодействий отсутствует, высокую вероятность имеет физическая адсорбция на УНТ ионов, а также полярных и неполярных молекул посредством индукционных и дисперсионных взаимодействий, при этом физическая адсорбция на концах УНТ более вероятна, чем на боковой поверхности в силу соотношения между продольной и поперечной компонентами тензора поляризуемости.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

АДСОБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2015 Е. В. Бутырская, Е. А. Измайлова, Е. А. Волкова, Л. С. Нечаева, С. А. Запрягаев, Н. В. Белякова

Воронежский государственный университет
e-mail: bev5105@yandex.ru, тел.: 8 (473) 2208932, факс: 8 (473) 2208257

Построены изотермы адсорбции химических соединений различной природы фуллереном С60 и углеродными нанотрубками различных производителей из нейтральных и щелочных сред. Сорбатами служили аминокислоты аланин и фенилаланин, этиленгликоль, хлориды калия и натрия. В качестве сорбентов были выбраны фуллерен С60 (Санкт-Петербург), углеродные нанотрубки DEALTOM (Москва), карбоксилированные Таунит ТМ, Таунит ТМД (Тамбов), mknano (Канада).

Для получения устойчивых суспензий углеродных наночастиц в водных растворах были использованы различные методы химического и физического воздействия на

углеродные наночастицы. Полученные суспензии содержали 0,05 г углеродных наночастиц в 100 мл воды. Интервал изменений концентраций сорбата составлял от 10—4 М до 3М.

Эксперимент показал, что на всех изотермах адсорбции имеются перегибы, свидетельствующие о смене механизма адсорбции при увеличении концентрации сорбата. Это может быть переход от адсорбции на концах углеродных нанотрубок или ее дефектах к адсорбции боковой поверхностью или к полимолекулярной сорбции. Для всех изученных сорбатов адсорбция на углеродных нанотрубках является более эффективной, чем адсорбция на фуллерене С60.

При изучении адсорбции аминокислот выявлено, что адсорбция фенилаланина является более высокой, чем аланина, что объясняется наличием пи-пи взаимодействий между фенилаланином и углеродной нанотрубкой и отсутствием такового для аланина. Наиболее эффективная адсорбция аланина наблюдается при использовании в качестве сорбента одностенных нанотрубок mknano, имеющих меньшую длину по сравнению с другими исследованными трубками. Это указывает на роль концов нанотрубок в процессе адсорбции. При использовании нанотрубок одного и того же производителя адсорбция аланина из щелочных растворов является более эффективной, чем из нейтральных. Данный результат находится в соответствии со свойством электрофильности углеродных наночастиц.

При изучении адсорбции этиленгликоля установлено, что наиболее эффективное извлечение этиленгликоля имеет место при использовании в качестве сорбента углеродных нанотрубок DEALTOM, имеющих большую длину по сравнению с трубками mknano. Это указывает на вклад в адсорбцию взаимодействий ОН групп этиленгликоля с боковой поверхностью углеродных нанотрубок.

При изучении адсорбции хлоридов калия и натрия выявлено, что адсорбция хлорида натрия является более высокой по сравнению с таковой для хлорида калия. Наиболее эффективная адсорбция имеет место из щелочной среды, а наиболее эффективными сорбентами являются карбоксилированные нанотрубки Таунит ТМ и Таунит ТМД. При этом адсорбция на Таунит ТМД, имеющих более высокую степень карбоксилирования по сравнению Таунит ТМ, является более высокой. Данный результат указывает на роль карбоксильных групп в процессе адсорбции.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В ФОРМЕ ВАЛИНА

© 2015 Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева, В. А. Шапошник, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет
e-mail: bev5105@yandex.ru, lsnechaeva06@yandex.ru

В работе выполнен структурный анализ сульфокатионообменника в форме валина, включающий квантово-химический расчет ИК спектра и молекулярно-динамическое моделирование. Ранее была установлена диссоциация ионогенной группы в системах, имеющих подвижные ионы относительно небольших размеров — сульфокатионообменника в формах отдельных ионов щелочных металлов и в форме глицина, карбоксильного катионообменника в натриевой форме.

Для установления взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов в структуре сульфокатионообменника КУ-2 в форме валина проведена оптимизация и рассчитаны ИК спектры приближенных фрагментов данного катионообменника с гидраторазделенной и контактной ионными парами (рис. 1) при различном влагосодержании с использованием программы Gaussian и расчетной модели HF/6—311G(d, p). Анализ рассчитанных ИК спектров оптимизированных структур показывает, что частоты колебания сульфонатной группы фрагментов катионообменника с контактной ионной парой значительно лучше согласуются с экспериментальными, чем для структур с гидраторазделенной ионной парой.

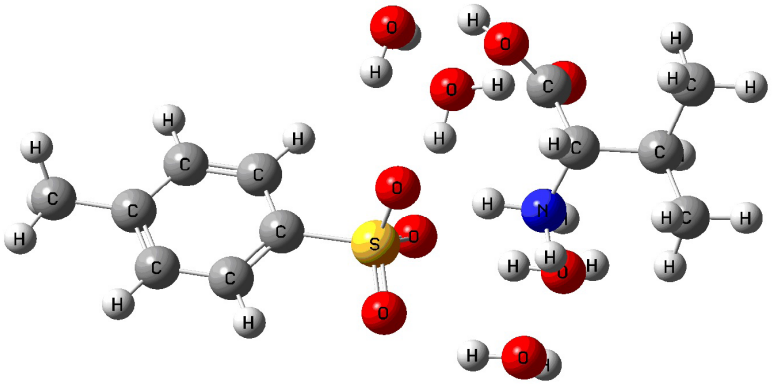


Рис. 1. Оптимизированный фрагмент сульфокатионообменника в форме валина с контактной ионной парой и четырьмя молекулами воды

Молекулярно-динамическое моделирование фрагмента сульфокатионообменика в форме аминокислоты показало, что до времени эволюции системы 4900 пс взаимное расположение фиксированного и подвижного иона осциллирует между контактной ионной парой и гидраторазделенной ионной парой. Далее образуется контактная пара, которая сохраняется до конца расчета (10000 пс). Т.о. расчет, проведенный методом молекулярной динамики, подтвердил, что в набухшем сульфокатионообменнике в форме валина имеет место контактная ионная пара. Следовательно, увеличение размера подвижного иона приводит к изменению взаимного расположения фиксированного иона и противоиона: в структурах с противоионами небольших размеров (катионы металлов, глицина) реализуются гидраторазделенные ионные пары, при увеличении размера подвижного иона (катион валина) имеет место контактная ионная пара. Однако в последнем случае NH3 группа валина образует с атомом кислорода фиксированного иона водородную связь, энергия разрыва которой будет вносить вклад в энергию активации транспорта противоиона. Следовательно, и в данном случае ионный транспорт нельзя сводить только к процессу образования и разрыва только ионной связи между фиксированным и подвижными ионами.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИЮ α-ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАНОМ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

© 2015 С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. Н. Артамонова

Воронежский государственный университет

Среди природных нанопористых алюмосиликатов (цеолитов) особый интерес представляет клиноптилолит, обладающий высокими сорбционными свойствами, микромезопористой структурой и доступностью пор, а также возможностью его модификации без нарушения кристаллической структуры. Изменение гидрофильно-гидрофобных свойств и химической природы реакционных центров предполагает его использование для избирательного поглощения биологически активных веществ (БАВ). Представляют интерес результаты исследования сорбционной способности модифицированного диметилдихлорсиланом (ДМДХС) клиноптилолита по отношению к α-токоферолу из растворителей, обладающих различной полярностью (этанол>этилацетат>гексан).

Изотермы сорбции α — токоферола на модифицированном диметилдихлорсиланом сорбенте из этанола, этилацетата и гексана имеют одинаковый вид и по классификации Джайлса соответствуют S — форме, а по номенклатуре ИЮПАК отвечают IV типу (рис. 1). Линейная зависимость величины сорбции и образование плато на изотерме в области низких концентраций раствора позволяют предположить монослойное закрепление α-токоферола. Для количественного описания монослойной сорбции α — токоферола использовали уравнение Ленгмюра. Значения полученных равновесных параметров сорбции приведены в табл. 1.

На ИК спектре модифицированного клиноптилолита сорбция α-токоферола отражается в появлении полос поглощения в области 3000—2800 $см^{-1}$ и при 1420 $см^{-1}$, характеризующих соответственно валентные и деформационные колебания CCH_3 и CCH_2-групп. Колебания связи C=C ароматического кольца α-токоферола проявляется при 1540 $см^{-1}$.

Создание на поверхности кислотно-активированного клиноптилолита тонкого слоя ДМДХС предполагает изменение природы связи между сорбентом и α-токоферолом. Монослойная сорбция α-токоферола на модифицированном сорбенте определяется дисперсионными взаимодействиями между метильными группами сорбента и изопреноидным радикалом сорбата. На ИК –спектре наблюдается смещение полос поглощения, отвечающих валентным и деформационным колебаниям Si–C связи, в низкочастотную область спектра (1454 → 1445 $см^{-1}$ и 1220 → 1210 $см^{-1}$).

Возрастание сорбционного параметра с ростом концентрации раствора сорбата (рис. 1) обусловлено образованием ассоциатов в результате взаимодействия между изопреноидными радикалами молекул α — токоферола. Полимолекулярный характер сорбции на ИК спектре проявляется в смещении частот валентных колебаний C–H связи и ароматического кольца препарата в низкочастотную область спектра (2920→2850, 1590 → 1550 $см^{-1}$).

Предельная емкость монослоя и максимальная сорбционная емкость для силилированного клиноптилолита отмечается при сорбции α-токоферола из менее полярного растворителя гексана (табл. 1.).

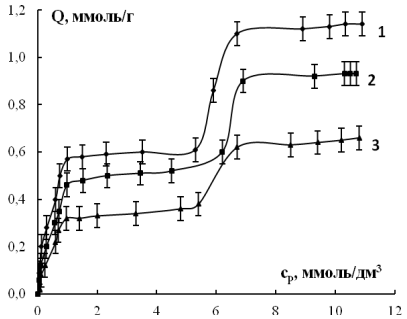


Рис. 1. Изотермы сорбции α — токоферола на клиноптилолите модифицированном ДМДХС из 1 — гексана, 2 — этилацетата, 3 — этанола

Таблица 1. Параметры сорбции α — токоферола на метилированном клиноптилолите из различных растворителей

Клиноптилолит	Растворитель	Q_{mono}, ммоль/г	K_L, дм^3/ммоль	Q_{max}, ммоль/г,
Модифицированный ДМДХС	Гексан	0,59 (0,254)	1,93	1,14 (0,491)
	Этилацетат	0,46 (0,198)	2,02	0,93 (0,401)
	Этанол	0,35 (0,138)	2,70	0,66 (0,284)

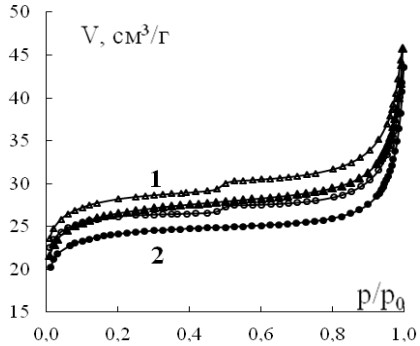


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для клиноптилолита модифицированного ДМДХС: 1–до, 2 — после сорбции α — токоферола

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определены структурные характеристики модифицированного сорбента до и после сорбции α-токоферола (рис. 2, 3, табл. 2). Закрепление α-токоферола в матрице модифицированного клиноптилолита проявляется в меньшей величине адсорбции азота во всем интервале относительных давлений (рис. 2) и снижении удельной поверхности, общего объема пор и объема мезопор (табл. 2). Максимум на кривой распределения пор сдвигается в сторону мезопор меньшего размера (рис. 3).

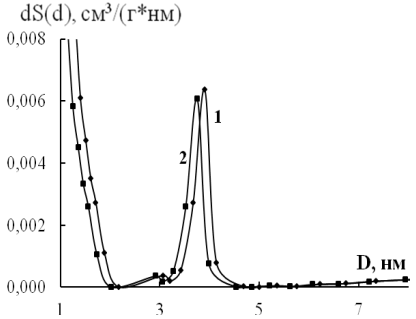


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам для клиноптилолита модифицированного ДМДХС: 1 — до, 2 — после сорбции α — токоферола

Принимая во внимания полученные результаты, можно полагать, что сорбция α — токоферола на силилированном клиноптилолите протекает в мезопористых участках структуры сорбента.

Таблица 2. Структурные характеристики модифицированных образцов клиноптилолита до и после сорбции α — токоферола

Клиноптилолит Модифицированный		Удельная поверхность, м^2/г		Объем пор см^3/г		
		$S_{общ}$	$S_{мезо}$	$V_{общ}$	$V_{мезо}$	$V_{микро}$
ДМДХС	До сорбции α — токоферола	42,4	25,3	0,057	0,041	0,015
	После сорбции α — токоферола	35,7	19,7	0,038	0,025	0,014

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ РЕДОКС—СОРБЦИИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2015 Д. Д. Вахнин, Е. Н. Коржов, Л. Н. Полянский, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет
e-mail: vakhnin.dima@rambler.ru, тел.: 8 (961) 6167081

Функционирование редокс-систем в условиях действия наложенного внешнего электрического поля имеет ряд особенностей и преимуществ. Был исследован процесс сорбции молекулярного кислорода катодно-поляризуемом зерне нанокомпозита. В рамках внешнедиффузионного переноса ранее дано его математическое описание [1]. Для описания процесса, протекающего одновременно по электрохимическому механизму за счет поляризующего тока и химическому за счет активности наночастиц металла, была разработана специальная компьютерная программа [2].

В настоящей работе сформулирована концептуальная модель процесса редокс-сорбции на нанокомпозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации. Построена соответствующая математическая модель. Дано решение многоточечной краевой задачи для концентрации сорбируемого вещества (кислорода). В отсутствие электрического тока решение совпадает с известным, что позволяет сделать вывод о возможности использования предложенной математической модели для теоретического исследования кинетических закономерностей редокс-сорбции на электрохимически поляризованных нанокомпозитах металл-ионообменник.

Более подробно остановимся на описании эффектов межфазного взаимодействия, которое имеет место в рассматриваемой редокс-системе, если наложено внешнее электрическое поле. Прежде всего, необходимо отметить те факторы, которые определяют явление переноса компонента через межфазную границу (рис. 1):

— диффузионный поток из δ-слоя раствора к поверхности зерна нанокомпозита J_3;

— скорость поверхностной электрохимической реакции w_S

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-, \qquad (1)$$

в ходе которой частично исчезает растворенный в воде молекулярный кислород;

— диффузионные потоки от поверхности зерна вглубь нанокомпозита J_2 и J_1 через слои продуктов окисления Me(II) и Me(I) соответственно.

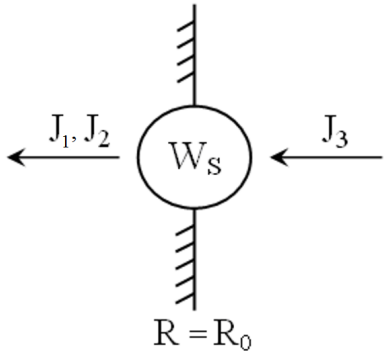


Рис. 1. Схема основных действующих факторов на границе раздела фаз $R = R_0$ (поверхность зерна нанокомпозита): W_S — скорость поверхностной электрохимической реакции, J_3, J_2 и J_1 — потоки молекулярного кислорода из жидкой фазы к поверхности и внутрь зерна нанокомпозита через слои продуктов окисления Me(II) и Me(I) соответственно

Скорость поверхностной электрохимической реакции выражается в соответствии с законом Фарадея:

$$w_S = \frac{i}{zF}, \qquad (2)$$

где i — плотность электрического тока через границу раздела фаз, z — количество электронов, участвующих в реакции, F = 96485 Кл/моль — постоянная Фарадея.

Кинетические кривые для степени полноты редокс-сорбции кислорода $\alpha(\tau)$, при различных значениях плотности тока показаны на рис. 2. Величину $\alpha(\tau)$ можно представить в виде:

$$\alpha = \alpha_x(\tau) + \alpha_{эх}(\tau), \qquad (3)$$

где $\alpha_x(\tau)$ и $\alpha_{эх}(\tau)$ — степень редокс-сорбции за счет химической (без тока) и электро-химической (под током) реакций соответственно. Отметим, что при наложении тока рост кривой для $\alpha_x(\tau)$ резко снижается и принимает значения, меньшие 0.4. В то же время с ростом плотности поляризующего тока значительно возрастает общее количество кислорода, удаляемого из жидкой фазы.

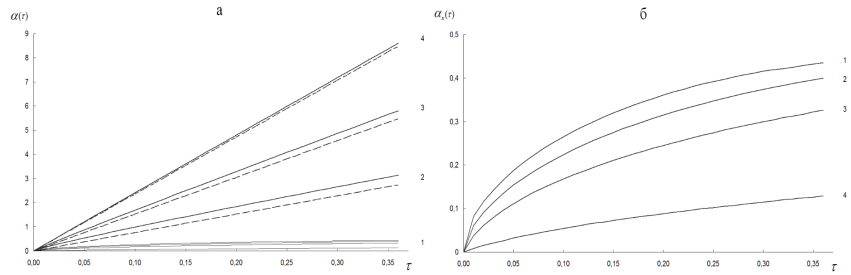


Рис. 2. Степень полноты $\alpha(\tau)$ (а) и химическая компонента $\alpha_x(\tau)$ (б) редокс-сорбции кислорода при различной плотности тока i / i_{lim} : 1—0; 2—0.25; 3—0.50; 4—0.75. Сплошные кривые — $\alpha(\tau)$, пунктирные кривые — $\alpha_{эх}(\tau)$

Проведенные тестовые расчеты показывают, что предложенная математическая модель качественно верно описывает протекание указанного процесса. Воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции наночастиц металла с кислородом за счет его электрохимического восстановления, в снижении поверхностной концентрации активного сорбируемого вещества (кислорода) и повышении степени редокс-сорбции. Выявлен вклад электрохимической компоненты процесса, показаны возрастание его с увеличением плотности тока и переход к внешнедиффузионному по кислороду контролю.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-08-00610_а) и Министерством науки и образования РФ в рамках госзадания ВУЗам на 2014—2016 г. (проект № 675).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горшков В. С., Полянский Л. Н., Шинкевич Л. А. и др.* Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно-поляризуемом нанокомпозите металл-ионообменник // Журн. физич. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 2014—2019.

2. *Полянский Л. Н.* Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода нанокомпозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 813—823.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АГЛОМЕРАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА ПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

© 2015 Ю. О. Веляев, А. А. Иванова

Курский государственный университет
e-mail: velyaevyo@yandex.ru, тел.: 8 (471) 2701068

Одними из наиболее часто применяющихся для коагуляционной очистки реагентов, являются соли алюминия. Для увеличения эффективности процесса водоочистки вместе с коагулянтами используют флокулянты, которые можно условно разделить на две группы: органические, например полиакриламид, и неорганические, примером которых является кремниевая кислота [1]. Существует возможность получения смешанных реагентов для водоочистки из природного минерального сырья, содержащих одновременно и коагулянт — соли алюминия, и флокулянт — кремниевую кислоту. Соответствующая технология, разработана сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН [2]. В её основе лежит сернокислотная переработка нефелина. Кислотное разложение этого минерального сырья, в силу особенностей его кристаллического строения, сопровождается переводом в раствор не только алюминия, но и кремнезема, в связи с этим раствор от разложения нефелина может быть использован как реагент для водоочистки. В процессе его коагуляции в воде образуются хлопья гидроксида алюминия, которые оседая, захватывают примеси и, тем самым очищают воду. Кремниевая кислота требуется для «утяжеления» образующихся частиц и более быстрого их последующего осаждения. Однако механизм слипания кремниевой составляющей и образующегося гидроксида алюминия, а также свойства получаемых агломератов изучены недостаточно.

Для исследования таких агломератов нами были получены два алюмосиликатных образца, а также образец сравнения — гидроксид алюминия. Первый алюмосиликатный образец был получен из раствора от сернокислотного разложения нефелина. Разложение минерала проводили 15 % H_2SO_4 при ее расходе 90 % от стехиометрически необходимого на $\Sigma(Al_2O_3$кр, Na_2O, $K_2O)$. Обработку кислотой проводили в течение 15 минут в химическом реакторе, после чего фильтрат отделялся от нерастворимого остатка фильтрацией. Полученный раствор, содержащий соли алюминия, калия, натрия и растворённую кремниевую кислоту, доводили до pH=8 для того, чтобы произошёл гидролиз растворённого сульфата алюминия. Образовавшийся коагуляционный осадок был отфильтрован, собран и высушен при 105 °С. Второй алюмосиликатный образец был получен из алюмокалиевых квасцов (АКК), которые были выделены (без перекристаллизации) из раствора от сернокислотного разложения нефелина, проведённого в условиях, идентичных условиям разложения, использованного для получения первого образца. Выделенные АКК были растворены в воде. Полученный раствор был доведён до pH=8, а образовавшиеся хлопья гидроксида алюминия были также отделены фильтрованием и высушены при 105 °С. Образец сравнения был получен из реактивного сульфата алюминия (ГОСТ 3758—75, ЧДА), путём его растворения в воде, доведением pH полученного раствора до pH=8, и фильтрации полученного осадка, который был собран и высушен также при 105 °С.

По методу Паркса [3], который заключается в сравнительном потенциометрическом титровании раствора электролита и раствора этого же электролита, содержащего навеску исследуемого образца, нами было определено распределение удельного поверхностного заряда для полученных образцов. Исследования показали близость свойств образца, полученного из АКК, и образца сравнения, в то время, как распределение поверхностного заряда образца, полученного с помощью гидролиза раствора от сернокислотного разложения нефелина, отличалось кардинально. Так область нулевого заряда для образца, полученного из АКК, находится в районе pH=9,0 и близка к области нулевого заряда образца сравнения — pH=9,2. В это же время данная величина для образца, полученного из раствора от разложения нефелина, находится в области pH=4,5.

Такое различие в свойствах может быть объяснено только наличием, либо отсутствием в образце кремниевой кислоты. Чтобы проверить данное предположение полученные образцы были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG с приставкой EDAX, также был проведён их ренгеноэлементный и ренгенофазовый анализ. Данные ренгенофазового анализа показали, что все образцы ренгеноаморфны. Согласно исследованию морфологии можно отметить, что все образцы представляют собой бесформенные агломераты. Можно заметить, что крупные агломераты стандартного образца образованы частицами с диаметром порядка 250—300 нм. Агломераты образца, полученного из АКК, имеют более монолитное строение, хотя на их поверхности и различимы частицы порядка 250—300 нм. Агломераты образца, полученного из раствора от разложения нефелина, ещё более монолитны. Скорее всего, это объясняется некой «склейкой» частиц гидроксида алюминия кремниевой составляющей, о чём свидетельствуют данные ренгеноэлементного анализа, согласно которым содержание кремния в образце, полученном из раствора от разложения нефелина, достигает 20 %, в образце, полученном из АКК — 4 %, в то время как в стандартном образце кремний отсутствует.

Таким образом, нами были исследованы алюмосиликатные агломераты, полученные гидролизом растворов, применяемых для очистки воды. Были определены оптимальные значения pH, при которых наблюдается минимальная растворимость образующихся продуктов гидролиза в воде, чему и соответствуют данные области нулевого заряда, приведённые выше. Также была изучена морфология получаемых агломератов и проведён их элементный анализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вейцнер Ю. И.*. Коагулянты и вещества, способствующие коагуляции // Журнал всесоюзного химического общества им Д. И. Менделеева. 1960. Т. 5. № 6. С. 628—637.

2. *Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В.* Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина // Химическая технология. 2011. № 10. С. 614—620.

3. *Parks G. A., de Bruyn P. L.* The zero point of charge of oxides. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. No. 6. P. 967—973.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПАН-ВОЛОКНО КАК СОРБЕНТ ИОНОВ МЕДИ (II)

© 2015 М. А. Верютина, Е. Ф. Лозинская, Т. Н. Митракова

Курский государственный университет,
t-mitrakova@rambler.ru, 8 (4712) 701068

Ионы меди (II) являются одним из наиболее распространенных поллютантов сточных вод гальванических производств. Наиболее эффективным способом очистки стоков от ионов металлов является сорбционный метод, поэтому поиск новых и усовершенствование существующих сорбентов продолжает оставаться актуальной задачей. В настоящее время особое внимание уделяется изучению возможности использования ионообменных волокон в каче-

стве сорбентов, так как они обладают высокой обменной ёмкостью, развитой поверхностью, термической и химической устойчивостью[1]. К тому же сорбционные свойства ионообменных волокон можно значительно увеличить путём их модифицирования веществами различной химической природы. В настоящее время в промышленности наиболее отработана технология получения волокнистых ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН-волокон), имеющих широкую сырьевую базу (продукция и отходы действующих производств и переработки волокна «нитрон»). В данной работе изучена возможность модификации ПАН волокна в хелатообразующий ионит, обладающий сорбционными свойствами по отношению к ионам меди (II).

Для модификации полиакрилонитрила с целью получения хелатообразующего ионита [2] навеску ПАН волокна массой 1 г помещали в фарфоровый стакан ёмкостью 1000 см^3 и обрабатывали при модуле ванны М=25 в растворе состава (8 % от массы волокна): щелочь — 15 % (11,25 г); гидразин солянокислый — 1 % (0,75 г); гидроксиламин солянокислый — 15 % (11,25 г). Обработку проводили при тщательном перемешивании, постепенно нагревая раствор до кипения. Когда температура раствора приближалась к температуре кипения, полимер окрашивался в желтый цвет. По истечении 1,5 часов с момента закипания раствора нагревание прекращали, горячий раствор охлаждали льдом до 5—10 ˚С. Затем раствор сливали, волокно промывали дистиллированной водой. Полученное модифицированное волокно имеет оранжево-розовую окраску.

Для определения функциональных групп проведено потенциометрическое титрование модифицированного сорбента. По результатам титрования установлено, что в модифицированном сорбенте присутствуют два вида основных функциональных групп, вероятно, это группы –CO-NH_3^+ и –C(NOH)-NH_3^+ (А=3,365 ммоль/г) и аминогруппы (А= 1,35 ммоль/г), депротонизация которых происходит при pH 3—5 и при pH 9—10 соответственно.

С целью изучения возможность использования модифицированного сорбента для очистки сточных вод гальванических производств проводили изучение его сорбционных характеристик по отношению к ионам меди (II). Изучение сорбции проводили в статических условиях при соотношении сорбент: модельный раствор 1:1000 в диапазоне концентраций ионов меди от 0,4*10^{-3}ммоль/л до 1,57 ммоль/л. Продолжительность контакта фаз составляла 24 часа. Содержание ионов меди в растворах до и после сорбции определяли экстракционно-фотометрически диэтилдитиокарбаматом свинца [3].

При сорбционном извлечении важным фактором, влияющим на форму нахождения исследуемого иона и сорбента, является pH среды. Зависимость степени сорбции от pH исследовали в диапазоне pH от 1 до 10, начальная концентрация меди в растворе составляла 1 мкг/см^3. Максимальный рост сорбции наблюдается в интервале pH от 1 до 3,2. При pH 3,2 степень извлечения достигает максимального значения (близкого к 100 %) и остается постоянной до pH 10.

При оптимальных значениях pH построена изотерма сорбции — график зависимости равновесной концентрации меди в растворе от удельной концентрации меди в твердой фазе. Изотерма сорбции Cu^{2+}на модифицированном ПАН-волокне имеет классический вид изотерм ленгмюровского типа (рис. 1). Таким образом, в результате сорбции из разбавленных растворов на поверхности хелатообразующего ионита образуется мономолекулярный слой сорбата. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются в рамках уравнения Ленгмюра. Результаты изучения сорбции ионов меди (II) на полученном хелатообразующем ионите представлены в таблице 1.

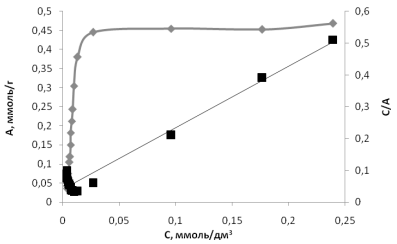


Рис. 1. Изотерма сорбции (T= 25±2 °C)ионов меди (II) модифицированным ПАН-волокном и её анаморфоза в рамках модели Ленгмюра

Таблица 1. Параметры сорбции Cu^{2+} модифицированным ПАН волокном

K_L, дм^3/г	$A_{пр}$, ммоль/г
44,17	0,42

Кинетические исследования установили, что процесс сорбции на полученном сорбенте протекает быстро. Равновесие при массовом соотношении раствор: сорбент 1000:1 устанавливается в течение 3 мин. Это свидетельствует о том, что хемосорбция является преобладающим механизм сорбции.

Одним из перспективных направлений практического применения полученного сорбента является его использование в сорбционной очистке воды от ионов меди (II). Апробацию образца проводили на реальных сточных водах гальванического производства с различным содержанием ионов Cu^{2+}. Установлено, что применение данного образца для очистки позволяет уменьшить содержание ионов Cu^{2+} в 4—8 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aizenshtein E. M.* Production and use of chemical fibers in 2010 // Fibre Chemistry. 2012. V. 43. No. 6. P. 395—405.

2. *Антопольская И. И., Вольф Л. А., Данилова Е.Я, Емец Л. В., Мясоедова Г. В., Ратушняк И. В., Саввин С. В., Шибаев А. В., Щербинина Н. И.* Патент 867092 SU. Способ получения волокнистого сорбента. Опуб. 23.05.1992.

3. ПНД Ф 14.1.:2.48—96

ОСОБЕННОСТИ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕРЗЛЫХ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР С ПРИМЕСЯМИ

© 2015 А. С. Волков, Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин

Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова
e-mail: a. s.volkov@narfu.ru, тел.: +7 (902) 5079420

Известно, что для протонных и некоторых ионных проводников зависимость удельной электрической проводимости от частоты имеет вид $\sigma(\omega) \sim \omega^{\alpha}$ [1], причем такая зависимость [2] может свидетельствовать о многопозиционном прыжковом протонном механизме проводимости. Протонным полупроводником является и лед, для монокристаллического льда выполняется дебаевская частотная дисперсия [3]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}$$

и

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_S}{1 + j\omega\tau}.$$

Во влагосодержащих дисперсных системах (ВДС), содержащих объемный поликристаллический лед в дисперсной фазе, в уравнениях частотной дисперсии Дебая существуют отклонения [4]. При наблюдающихся отклонений некоторые авторы [5] используют распределения релаксаторов, отличающиеся от дебаевских: распределения Коул-Коула, Дэвидсона-Коула, Гавриляка-Негами. Но такой подход страдает физическим формализмом, поскольку названные распределения не имеют сформулированных физических механизмов [6].

Объяснить отклонения от дебаевской частотной дисперсии можно оставаясь в рамках модели Дебая, имеющей физический смысл при описании релаксационных поляризаций и прыжковой проводимости. Можно предположить, что формулы Дебая верны, но время релаксации зависит от частоты. Это возможно, если помимо фононной релаксации присутствуют иные релаксационные механизмы, связанные с рассеянием на статических дефектах кристаллической структуры. Тогда из уравнений частотной дисперсии Дебая для действительной части диэлектри-

ческой проницаемости и удельной электрической проводимости получаем:

$$\tau_\varepsilon(\omega) = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{\varepsilon_S - \varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}}$$

и $$\tau_\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{\sigma' - \sigma_S}{\sigma_\infty - \sigma'}}.$$

В качестве примера приведем результаты исследования электрофизических свойств мерзлой дисперсной системы на основе порошка мелкозернистого кварца влажностью 15 % при температуре 250 К, в качестве дисперсной фазы выступал лед с примесью ортофосфорной кислоты H_3PO_4 молярной концентрацией C = 10^{-4} М (рис. 1). Исследования проводились с помощью измерителя иммитанса Е 7—20, образец помещался в ячейку — плоский конденсатор. На основании прямых измерений емкости *C* и проводимости *G* рассчитывались значения действительной части диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости. Статические параметры ε_S и σ_S могут быть найдены по свободному члену полиномиальной зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\sigma'(\omega)$ при $\omega \to 0$. Высокочастотные параметры ε_∞ и σ_∞ можно найти из полиномиального представления $\varepsilon'(1/\omega)$ и $\sigma'(1/\omega)$ при $1/\omega \to 0$.

Частотные зависимости электрофизических свойств и их времен релаксации представлены на рис. 1. Частотная зависимость времени релаксации удовлетворительно описывается степенной функцией вида $\tau(\omega) \sim \tau_0\omega^{-\beta}$. Для удельной электрической проводимости $\sigma(\omega) \sim \omega^\alpha$ величина α = 0,18. Для исследуемого образца частотная зависимость времени релаксации диэлектрической проницаемости описывается функцией вида $\tau_\varepsilon(\omega) \sim 0{,}02\cdot\omega^{-0{,}51}$, для удельной электрической проводимости $\tau_\sigma(\omega) \sim 0{,}05\cdot\omega^{-0{,}66}$.

Значения параметров степенных зависимостей определяются влажностью и температурой образца, а также концентрацией примеси. Для времен релаксации τ_ε и τ_σ параметры τ_0 и β отличаются, увеличение температуры ведет к понижению τ_0 и β.

Следует отметить, что в работе [7] предполагается наличие непрерывно спектра времен релаксации для растворов электролитов.

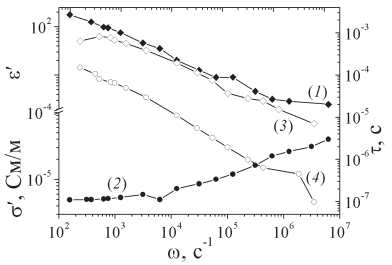


Рис. 1. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (1), удельной электрической проводимости (2), времени релаксации диэлектрической проницаемости (3) и удельной электрической проводимости (4) образца мерзлой дисперсной среды влажность 15 % с примесью H_3PO_4 концентрацией 10^{-4} М при температуре 250 К

Таким образом, можно предположить, что зависимость $\tau(\omega)$ связана с различными механизмами рассеяния, причем при высоких частотах преобладает фононный механизм, а при низких — рассеяние на статических дефектах, образованных внедрением примесной молекулы в кристаллическую структуру льда. Введение в лед ионов кислотного остатка создает локальное кулоновское поле, которое может задерживать носители и изменять время релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gonscher A. K.* A New Understanding of the Dielectric Relaxation of Solids // J. Mater. Science. 1981. No. 16. P. 2037—2060.

2. *Брыскин В. В., Дьяков М. Д., Мужжба В. И. и др.* Анализ характера прыжковой проводимости по частичной зависимости тангенса угла // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1516—1518.

3. *Тонконогов М. П.* Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 29—54.

4. *Копосов Г. Д., Волков А. С., Тягунин А. В.* Частотная зависимость времени релаксации в дебаевских моделях дисперсии электрофизических свойств // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2014. № 4. С. 121—129.

5. *Андреев Е. В., Богатин А. С., Ковригина С. А. и др.* Метод экстраполяции для определения вида распределения релаксаторов в диэлектриках // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014): материалы XIII Междунар. конф. Санкт-Петербург, 2—6 июня 2014. СПб., 2014. Т. 1. С. 33—36.

6. *Копосов Г. Д., Волков А. С.* Особенности дисперсии диэлектрической проницаемости в мерзлых дисперсных системах с примесями // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сб. ст. II Всерос. научно-практ. конф. Чита, 18—19 июня 2013 г. С. 147—152.

7. *Одинаев С., Махмадбегов Р.* Теоретические и экспериментальные исследования диэлектрических свойств растворов электролитов (обзор) // Известия АН респ. Таджикистан Отделение физ.-мат., химич., геологич. и тех. наук. 2013. № 1 (150). С. 47—59.

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И САХАРОЗЫ

© 2015 А. Н. Гагарин, Н. Б. Ферапонтов, М. Г. Токмачёв, В. В. Герасимчук, И. В. Пушкарёва, В. О. Серегин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет
e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru, тел.: 8 (459) 9394019, факс: 8 (495) 9394433

Изменение степени набухания полимера при его переносе из одного раствора в другой далеко не всегда происходит плавно. Достаточно часто изменение объема проходит через экстремум, а в некоторых случаях такие изменения носят колебательный характер [1—4]. В предлагаемом докладе проводится анализ свойств полимеров и растворов, влияющих на процесс перехода полимера из одного равновесного состояния в другое. Кинетика описывается с применением новой физико-математической кинетической гетерофазной модели [5], позволяющей достаточно точно воспроизводить получаемые экспериментальные данные. Предлагаемая полуэмпирическая модель базируется на представлении о набухшем полимере как о гетерофазной системе (полимерном геле (ПГ), состоящей из двух растворов: полимерного раствора (ПР), состоящего из полимера и сорбированной им воды, и внешнего раствора (ВР), заполняющего пространство между гидратированными полимерными цепями. Процесс изменения степени набухания полимера во времени рассматривается как результат одновременного, но с разными скоростями, протекания нескольких процессов, основной движущей силой которых является разность химических потенциалов компонентов в контактирующих растворах.

Приводятся результаты экспериментальной проверки адекватности модели, полученные на катионитах КУ-2х8 и КУ-2х4 и анионитах АВ-17х8 и АРА-4п в разных ионных формах, а также на сшитом поливиниловом спирте ПВС-20, при их набухании в растворах различных электролитов и сахарозы. Изменение степени набухания полимеров во времени проводили методом оптической микроскопии (МОМ). Изменение размера гранулы полимера фиксировалось видеокамерой, с частотой съёмки 1 кадр в 1—3 секунды. Это позволяло получать достаточно подробную информацию об изменении степени набухания образца во времени. Было установлено, что для всех исследованных систем модель описывает экспериментальные результаты с погрешностью, близкой к точности эксперимента (≈1 %).

Характерной особенностью модели является присутствие в ней трех «эмпирических» коэффициентов, каждый из которых имеет определенный физический смысл. Коэффициент k_1—отражает влияние разности химических потенциалов (активности) воды в полимере и внешнем растворе на кинетику

набухания ПГ; коэффициент k_2— характеризует свойства полимерной сетки, а коэффициент k_3— описывает поток растворенного вещества в ПГ или из него.

В докладе проанализировано влияние свойств полимеров и растворов на величины коэффициентов модели. Установлено, что коэффициент k_1 не зависит от размера гранулы, но линейно зависит от $\sqrt[3]{C}$ (C — концентрации внешнего раствора). Коэффициент k_2 зависит только от природы полимера и степени его сшивки. Коэффициент k_3 зависит как от размера гранулы, так и от концентрации внешнего раствора. Он линеаризуется в координатах k_3/d—$\sqrt{C}$ (где d — характерный диаметр гранулы, а C — концентрация внешнего раствора).

Конструкция физико-математической модели позволила провести экспериментальное и независимое от двух других коэффициентов (k_1 и k_3) определение коэффициента k_2. Это оказалось возможным так как при переносе полимера из атмосферы насыщенного водяного пара в воду идет только один из трех рассматриваемых в модели процессов — растворение в воде гидратированной в паре полимерной цепи (эффект Шрёдера). При этом отсутствуют как поток вытесняемой из набухшего полимера воды, так и поток растворенного вещества в полимер. Такой эксперимент можно считать независимым способом определения k_2. Он подтвердил адекватность модели.

Несомненным достоинством модели является то, что она имеет предсказательный характер. Для исследуемой системы на основании результатов одного эксперимента теория позволяет строить кинетические зависимости для гранул любого размера и для раствора любой концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Schott H.* Swelling kinetics of polymers // J. Macromol. Sci., part B: Physics. 1992. V. 31. I. 1. P. 1—9.

2. *Карпов С. И., Матвеева М. В., Селеменев В. Ф.* Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8 // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 266—271.

3. *Тихонов Н. А.* Колебания при сорбции аминокислот на зернах ионита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 6. С. 779—786.

4. *Кавалерская Н. Е., Струсовская Н. Л., Ферапонтов Н. Б.* Кинетика набухания и сорбционные свойства геля сшитого полиакриламида // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 796—804.

5. *Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н., Герасимчук В. В., Пушкарева И. В.* Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. Стр. 703—720.

ВЛИЯНИЕ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ПРОТИВОИОНОВ И СТЕПЕНИ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ПРОЦЕСС РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

© 2015 В. В. Гиль, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

Кубанский государственный университет
e-mail: violetta_gil@mail.ru, тел.: 8 (861) 219957

Интенсивные токи все шире используются в электродиализе [1]. Основным механизмом прироста массопереноса в сверхпредельных токовых режимах в электродиализе при обработке разбавленных растворов является электроконвекция [2, 3]. Данная работа направлена на исследование влияния природы электролита, а также степени гидрофобности поверхности мембран на процесс развития электроконвекции.

Объектами исследования являлись гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 и аналогичная мембрана, на поверхность которой была нанесена гомогенная плёнка сульфированного политетрафторэтилена, МК-40$_{MOD}$ [4]. Нанесение тонкой (12 мкм) катионообменной пленки на поверхность мембраны МК-40 привело к увеличению найденного из вольтамперной характеристики (ВАХ) предельного тока (i_{lim}^{exp}), сокращению длины «плато» ВАХ и снижению скорости генерации ионов H^+ и OH^- (рис. 1). Увеличение гидрофобности поверхности и размера «ворот», через которые ионы входят в мембрану (эффект «воронки» [5]), ведет к росту интенсивности электроконвекции у поверхности МК-40$_{MOD}$ и частичному подавлению процесса расщепления воды [6].

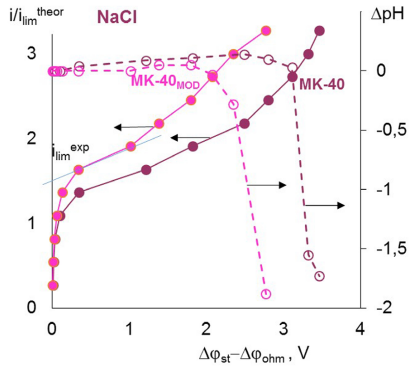


Рис. 1. Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в 0.02 М растворе NaCl и разность pH на выходе и входе канала обессоливания, образованного этими мембранами и вспомогательной мембраной МА-41

Данные хронопотенциометрии (рис. 2, 3) позволяют предположить, что сочетание гидрофобной поверхности мембран с высокими числами гидратации противоионов приводит к заметному увеличению интенсивности электроконвекции. Рост электроконвекции на модифицированной мембране косвенно проявляется в снижении скачка потенциала при заданной плотности тока и времени, прошедшем после его включения. На начальных участках хронопотенциограмм мембраны МК-40$_{MOD}$ в растворах $CaCl_2$ и $MgCl_2$ (рис. 2, 3) регистрируется замедление роста скачка потенциала, которое сопровождается удлинением значений переходного времени по сравнению с мембраной МК-40. При значении времени t близком к 5 с, когда скачок потенциала достигает примерно 30 мВ, на хронопотенциограмме наблюдается локальный максимум. В случае раствора $MgCl_2$ этот эффект имеет место на обеих мембранах. Ион Mg^{2+} является более гидратированным, чем ион Ca^{2+}, что служит причиной более эффективного увлечения воды при действии электрический силы на объемный заряд, образованный катионами вблизи поверхности мембраны. Более интенсивная электроконвективная доставка свежего раствора из объема увеличивает переходное время на хронопотенциограммах (рис. 2, 3), а также предельную плотность тока, регистрируемую на ВАХ (рис. 1).

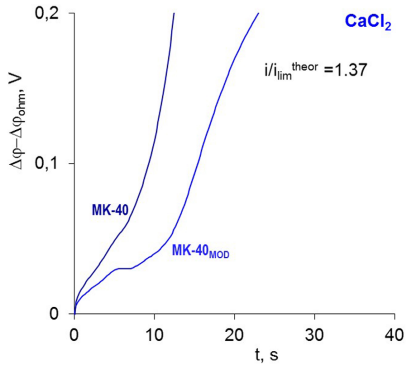


Рис. 2. Начальные участки хронопотенциограмм исследуемых мембран в 0.02 М растворе $CaCl_2$

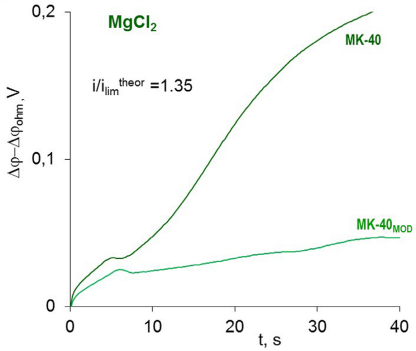


Рис. 3. Начальные участки хронопотенциограмм исследуемых мембран в 0.02 М растворе $MgCl_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 14-19-00401).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // Desalination. 2010. V. 264. No. 3. P. 268—288.

2. *Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., et al.* Desalination at overlimiting currents: state-of-the-art and perspectives // Desalination. 2014. V. 342. P. 85—106.

3. *Kwak R., Guan G., Peng W. K. et al.* Microscale electrodialysis: concentration profiling and vortex visualization // Desalination. 2013. V. 308. P. 138—146.

4. *Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Melnik N. A., Timofeev S. V.* Patent RF № 2489200, 10.08.2013.

5. *Rubinstein I., Zaltzman B., Pundik T.* Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes // Physical Review E. 2002. V. 65. No. 4. Art. 041507/1-041507/10.

6. *Pismenskaya N., Melnik N., Nevakshenova E. et al.* Enhancing ion transfer in overlimiting electrodialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes // International Journal of Chemical Engineering. 2012. V. 2012. Art. ID528290.

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНОВ И АМИНОКИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ПРОФИЛИРОВАННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДИАЛИЗЕ

© 2015 Е. А. Голева, В. И. Васильева

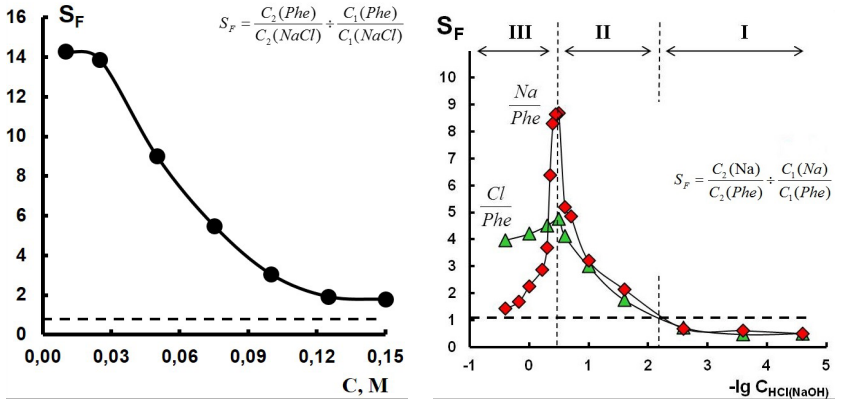
Воронежский государственный университет
e-mail: vorobjeva_ea@mail.ru, тел.: 8 (473) 208828

Применение диализа в биотехнологии при получении и очистке ряда биологически активных веществ и дорогостоящих лекарственных препаратов признается эффективным и конкурентоспособным по сравнению с другими методами разделения [1]. В докладе представлены результаты по разделению аминокислоты и минерального компонента с целью выявления возможности применения стационарного диализа с ионообменными мембранами.

Объектами исследования были смешанные растворы аминокислоты — фенилаланина и минеральной соли — хлорида натрия. При диализе использовали экспериментальные образцы гетерогенных катионо- и анионообменных мембран с профилированной поверхностью [2], отличающиеся улучшенными транспортными характеристиками за счет увеличения площади массообмена и возможности турбулизации потока раствора на элементах профиля поверхности.

Стационарный диализ растворов выполняли в двухсекционном проточном диализаторе непрерывного действия. При диффузионном диализе исследуемый раствор подавали в секцию диализата со скоростью $4{,}5\cdot10^{-2}$ см/с, а через смежную секцию диффузата в режиме противотока пропускали дистиллированную воду со скоростью $5{,}8\cdot10^{-3}$ см/с; при Доннановском диализе в секцию диффузата подавали растворы соляной кислоты или гидроксида натрия различной концентрации. При нейтрализационном диализе растворов использовали трехсекционный диализатор: исходный раствор (диализат) подавали в среднюю секцию аппарата, через смежную с катионообменной мембраной приёмную секцию в режиме противотока пропускали раствор кислоты (диффузат), а в приемную секцию, смежную с анионообменной мембраной — раствор щелочи.

Для диффузионного диализа смешанных эквимолярных растворов фенилаланина и хлорида натрия характерен селективный перенос аминокислоты (рис. 1а) за счет переноса фенилаланина по реакции протонирования в фазе мембраны (так называемый «облегченный транспорт») и доннановского исключения электролита. Максимальная эффективность разделения эквимолярных смесей установлена для концентраций растворов менее трех сантимолярных.



а) *б)*

Рис. 1. Зависимость фактора разделения от концентрации эквимолярных растворов фенилаланина и хлорида натрия при диффузионном диализе (*а*) и от концентрации соляной кислоты (гидроксида натрия) в диффузате при Доннановском диализе (*б*)

В отличие от диффузионного диализа, характеризующегося селективным переносом аминокислоты, при Доннановском диализе выявлена определяющая роль кислотности среды раствора диффузата, позволяющая регулировать соотношение различных ионных форм аминокислоты в диализате и создавать условия для избирательного трансмембранного переноса минеральных ионов или аминокислоты через мембраны. На экспериментальной зависимости фактора разделения минерального иона и аминокислоты можно выделить три участка (рис. 1б). На первом участке в области разбавленных растворов диффузата фактор разделения имел значения меньше единицы, что вызвано ограничением транспорта электролита за счет доннановского исключения. Второй участок характеризовался ростом S_F вследствие увеличения степени выделения ионов минеральной соли с увеличением концентрации кислоты (щелочи) в диффузате. Максимум эффективности разделения наблюдался в диапазоне концентраций кислоты (щелочи) 0,3—0,4 М. На третьем участке с увеличением концентрации кислоты (щелочи) происходит падение фактора разделения за счет роста конкурентного переноса катионов (анионов) фенилаланина.

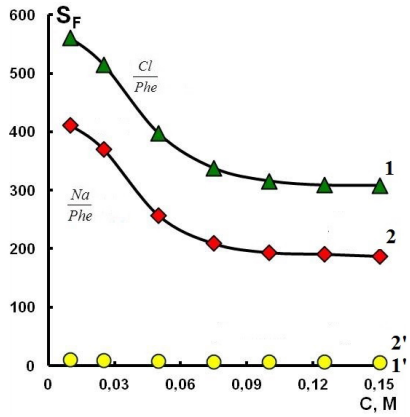


Рис. 2. Зависимость фактора разделения от концентрации эквимолярных растворов фенилаланина и хлорида натрия при нейтрализационном (1, 2) и Доннановском диализе (1′, 2′) через мембраны МК-40П (2, 2′) и МА-40П (1, 1′) при C(HCl) = C(NaOH) = 0,3М

Особенностью нейтрализационного диализа по сравнению с Доннановским является возможность сохранения практически нейтрального значения кислотности среды деминерализируемого раствора. Выбор концентрации растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в диффузате (0,3 моль/дм^3) при нейтрализационном диализе был сделан на основе анализа концентрационной зависимости эффективности разделения фенилаланина и хлорида натрия при Доннановском диализе.

Преимущества нейтрализационного диализа перед Доннановским характеризуются в больших величинах фактора разделения фенилаланина и минерального компонента (рис. 2), степенях извлечения минеральных ионов и меньших потерях аминокислоты, вследствие нахождения аминокислоты в биполярной форме в растворе диализата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.

2. *Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В.* Пат. РФ 2284851. опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЗМ) ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ МЕТОДОМ «УДЕРЖИВАНИЯ КИСЛОТЫ»

© 2015 А. Н. Груздева[1], А. Н. Крачак[1], О. А. Перевозник[2], И. Н. Громяк[1], Р. Х. Хамизов[1]

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет
e-mail: alexgruzdeva@yandex.ru

В последнее время возрос интерес к разработке технологий добычи и извлечения редкоземельных металлов, обусловленный значительным увеличением их использования в промышленности. Существующие сейчас технологии переработки руд, содержащих РЗМ, включают в себя кислотное разложение с последующей нейтрализацией и требуют высокого расхода кислот. Для разделения компонентов высокоминерализованных кислых растворов представляется перспективным использовать метод удерживания кислоты (Acid Retardation). Он основан на способности ряда сорбентов к разделению электролитов в условиях, исключающих ионный обмен, причем эффективность разделения повышается с повышением концентрации, не требует дополнительных реагентов, помимо относительно небольших объемов чистой воды.

Целью работы было изучение поведения редкоземельных металлов в растворах различных кислот при разделении методом «удерживания кислоты» на нескольких типах сорбентов, в том числе в варианте с заполнением свободного объема в сорбционных колоннах несмешиваемой с водой органической жидкостью, что позволяет практически исключить фактор концентрационного размывания фронтов на границах концентрированный раствор — вода.

Изучены особенности разделения на сверхсшитом полистироле NN-381 и на аниоините АВ-17 в варианте заполнения свободного объема органической фазой. Данные по разделению РЗМ (La, Ce Nd, Y) в фосфорной кислоте на аниоините АВ-17 в системе с одной жидкой фазой были получены нами ранее [1, 2]. Использование в качестве регенерационного раствора фосфорной кислоты концентрации 0,45 г-экв/л позволяет избежать выпадения осадка в начальных пробах. Независимо от использованного сорбента, при разделении фосфорнокислых растворов методом удерживания кислоты РЗМ ведут себя так же, как остальные металлы — для

них, как для микропримесей, характерно отделение от кислоты и концентрирование на стадии сорбции. В экспериментах с двумя жидкими фазами образование концентрационных пиков РЗМ и других примесных металлов, как это было в экспериментах в колоннах, заполненных водным раствором, наблюдалось только с 3-го цикла. Для NN-381 характерно более сильное концентрирование металлов, даже использование разбавленного раствора кислоты не препятствует выпадению осадков, содержащих металлы, в том числе РЗМ, в слабокислом участке сорбционной выходной кривой.

Поведение редких и редкоземельных металлов в азотнокислых растворах было изучено для анионита АВ-17 в нитратной форме, а также сверхсшитых полимеров MN170 и Стиросорб. В экспериментах по разделению РЗМ в азотнокислых растворах на АВ-17 в NO_3^- форме (в том числе в системе с двумя жидкими фазами) было обнаружено аномальное поведение La и Ce. Сорбция La и Ce начинается в то же время, что и для остальных металлов, но происходит медленнее, поэтому кривые имеют более пологий вид. На стадии регенерации наблюдается хорошо выраженный пик концентрирования Ce и, особенно, La. Сходная с La и Ce тенденция обнаружена для Pr и Nd. Эти элементы не концентрируются, однако также удерживаются на анионите сильнее других ионов РЗМ на стадии десорбции. При этом их концентрации в отобранных пробах относительно исходного раствора (c/c_0) достигают несколько больших значений, чем у La и Ce: 0,6—0,7, в то время как для La и Ce 0,4—0,6. Для Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu наблюдается увеличение относительной концентрации с ростом атомной массы (от 0,7 для Sm до 1 для Lu). Показано, что метод удерживания кислоты для данных поликомпонентных растворов имеет достаточно высокую эффективность как в случае систем с одной жидкой фазой, так и в варианте заполнения свободного объема органической жидкостью.

Изучено поведение La, Ce и ряда других металлов на MN-170 (сверхсшитый полистирол с третичными аминогруппами), а также группы из 15 РЗМ на Стиросорбе 584 (сверхсшитый полистирол), заполненном тридеканом. На этих сорбентах происходит более эффективное разделение ионов РЗМ и кислоты. В отличие от анионита АВ-17, для этих сорбентов поведение всех РЗМ, в том числе и La, Ce, Pr и Nd, одинаково и не отличается от остальных металлов, таких как, например, Fe, Al.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Груздева А. Н. и др.* Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Вып.1. С. 29—39.

2. *Власовских Н. С., Хамизов С. Х., Хамизов Р. Х. и др.* Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Вып. 5. С. 605—617.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКРЕСТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ TiO_2, ZrO_2, CeO_2 И SiO_2, К КАТИОНАМ И АНИОНАМ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 Т. С. Денисова[1], А. В. Паршина[1], Е. Ю. Сафронова[2], О. В. Бобрешова[1]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
e-mail: tanyadenisova@list.ru

Широкое использование пировиноградной кислоты и серосодержащих соединений в медицине (для детоксикации при отравлении тяжелыми металлами) и в пищевой промышленности (антиоксиданты и ароматизаторы мясных продуктов) [1], обусловливает необходимость разработки точных, экспрессных методов их определения в фармацевтических, медицинских и промышленно-бытовых стоках.

В качестве исходных реагентов для получения растворов, содержащих одновременно ионы CH_3COCOO^- и серосодержащие ионы использовали аминокислоту цистеин и гидроксид калия. В щелочной среде цистеин полностью разлагается на сероводород, аммиак и пировиноградную кислоту, поэтому состав исследуемых растворов представлен ионами K^+, NH_4^+, CH_3COCOO^-, HS^-, OH^-. Концентрации исходных реагентов для приготовления растворов варьировались от $1.0\cdot10^{-4}$ до $1.0\cdot10^{-2}$ М. Интервал pH растворов составил (8.22—10.50) ± 0.05.

В ПД-сенсорах использовали гибридные материалы на основе мембраны Nafion, в которые методом *in situ* (введением допанта в матрицу готовой мембраны [2]) были введены наночастицы гидратированных оксидов TiO_2, ZrO_2, CeO_2, SiO_2. Исходные образцы были получены экструзией из расплава полимера [2]. Оксиды вводили только в часть мембраны, контактирующую с исследуемым раствором [3]. Часть мембраны, контактирующая с раствором сравнения сенсора, не была модифицирована.

Показано, что введение наночастиц гидратированных оксидов в матрицу мембран Nafion приводит к появлению чувствительности ПД-сенсоров на их основе к органическим анионам при pH исследуемых растворов >7. При этом чувствительность ПД-сенсоров к анионам возрастает с увеличением кислотных свойств оксидов. Причиной этого является депротонировние в щелочной среде гидратированных оксидов и электростатическое отталкивание дебаевских слоев допанта и стенок пор мембраны, приводящее к расширению внутрипорового пространства и увеличению концентрации в нем коионов при малом объеме свободного раствора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alwaela H., Connolly D., Barron L., Paull B.* Development of a rapid and sensitive method for determination of cysteine/cystine ratio in chemically defined media // J. of Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 3863—3870.

2. *Ярославцев А. Б.* Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекулярные соединения, Сер.: А и Б. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367—1392.

3. *Бобрешова О. В., Паршина А. В., Янкина К. Ю., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б.* Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) — электродноактивный материал потенциометрических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 11—12. С. 24—30.

САМООРГАИЗАЦИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ ИЗ ASPERGILLUS AWAMORI ПРИ АГРЕГАЦИИ

© 2015 И. И. Долгих, Л. А. Битюцкая, Э. А. Л. Карлос, Т. А. Ковалева

Воронежский государственный университет
e-mail: dolgih_igor@yahoo.com, тел: 8 (908) 1468527

Исследования молекулярной и надмолекулярной организации глобулярных белков-ферментов имеет большое значение в связи с ростом объемов их применения в промышленности, прежде всего пищевой и медицинской. Фолдинг белков, обладающих значительной молекулярной массой происходит через образование промежуточного кинетического состояния, этот процесс сложно наблюдать. Для исследования надмолекулярной организации глюкоамилазы мы использовали компьютерные модели.

Каталитическую активность глюкоамилазы определяли глюкозооксидазным методом. Содержание белка в исследуемых препаратах измеряли методом Лоури. При изучении четвертичной структуры фермента использовали раствор додецилсульфата натрия (10—5 моль/л). Разделение субъединиц проводили методом гель-хроматографии на сефадексе G-200 с дальнейшем определением их молекулярной массы по формуле M = 6,698—0,987/*V*e/*V*o где *V*e — объем выхода *V*o — внешний объем колонки.

Для моделирования была взята молекулярная структура мономера глюкоамилазы плесневого гриба Aspergillus Awamori, которая хранится в международной базе данных. Докинг процесс рассчитывался с помощью сервиса Gramm-X. Полученные модели подробно изучались с помощью программы молекулярного моделирования Maestro 9.6.

Было установлено, что две глобулы глюкоамилазы могут взаимодействовать 10 различными способами. В 4 случаях полости активного центра двух глобул объединяются в одну большую полость, при этом два выхода полости образуют один общий, а два других выхода остаются свободными. Объем общей полости превышает сумму объемов главных полостей двух свободных глобул. В 3 случаях полости активного центра разных глобул не взаимодействуют между собой и сохраняют объем и форму как у свободного энзима. Однако при этом более мелкие полости глобулы значительно увеличивают свой объем, особенно неподалеку от места взаимодействия с другой глобулой. В остальных 3 случаях происходит сложное искривление глобулы.

Глобула глюкоамилазы пронизана множеством туннелей и пор, выполняющих различные функции при процессе катализа. Было обнаружено, что при димеризации эти туннели могут менять длину и конфигурацию. Туннели, которые раньше выходили на поверхность в месте будущего соединения глобул, отогнулись вбок и теперь выходят на поверхность в другом месте.

Результаты моделирования подтверждены экспериментально при исследовании ферментативной активности глюкоамилазы в структурах глюкоамилаза-УНТ-SiO_2-кремний [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жукалин Д. А., Макарова Е. Л., Черных М. И. и др.* Формирование функциональных бионаноструктур глюкоамилаза-УНТ-SiO_2-Si // Конденсированные среды и межфазные границы 2014. Т. 16. № 3. С. 273—277.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОИОНИТОВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

© 2015 П. В. Евстигнеева[1], А. М. Долгоносов[1, 2]

[1]Государственный университет «Дубна»
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН
e-mail: soopl.nooz@yandex.ru, тел.: 8 (495) 9397056

В ряду современных проблем нанохимии выделяется проблема получения и применения наноионитов. Суспензии наноионитов одновременно проявляют свойства ионообменников и больших многозарядных ионов, поэтому их исследование ориентировано на определение тех и других свойств. Теоретическая модель наноионитов должна включать в себя элементы теории электролитов и гетерофазных систем. Из этих представлений, в частности, следует, что свойства изучаемых объектов связаны с величиной поверхностного натяжения.

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН были проведены эксперименты по получению наноионитов АВ-17 и КУ-2 с размером частиц 50—250 нм в разных формах, а также по изучению их свойств.

В ходе исследования, величину поверхностного натяжения определяли по методу Ребиндера на предварительно собранной установке. По полученным экспериментальным значениям коэффициента поверхностного натяжения, с помощью теоретических моделей, находили эффективный заряд частиц и дзета- потенциал суспензии.

СОРБЦИЯ ГЛАУКОНИТОМ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ НЕПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2015 М. Н. Есина[1], Н. В. Шель[2], А. А. Урядников[1], В. И. Вигдорович[3], Л. Е. Цыганкова[1]

[1]Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина
[2] Тамбовский государственный технический университет
[3] Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

При комнатной температуре изучена сорбция катионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и Cu^{2+} и $CuOH^+$ из нитратных растворов $3{,}4\cdot10^{-3}$ моль/л $Cu(NO_3)_2$, содержащих добавки аммиака (защелачивание до pH = 7) и без него (защелачивание до того же pH гидроксидом калия).

Изотермы адсорбции представляют собой линейные участки изотермы Ленгмюра, проходящие через начало координат. Повышение pH с 5 до 7 соответствует росту удельной адсорбции сорбента (95 %-й концентрат глауконита, ТУ 2164-002-030298558-08, подвергнутый термической обработке в течение 20 минут при 100—400 °C).

На рис. 1. представлены результаты сорбционного удаления катионов Cu (II), наблюдаемые при исходном pH = 5, который достигается за счёт их гидролиза со степенью порядка 0,03 по реакции:

$$Cu^{2+} + HOH \leftrightarrow CuOH^+ + H^+,$$

В отсутствие индифферентного электролита степень сорбции катионов Cu^{2+} и $CuOH^+$ не превышает 50 %. Термообработка сорбента при 100 °C, когда, согласно термогравиметрическим данным, удаляется основная масса воды, её несколько снижает, а при 300 °C, напротив, вновь повышает. Подщелачивание

рабочего раствора аммиаком до pH=7 существенно меняет наблюдаемую картину (рис. 2).

В отсутствие индифферентного электролита ρ возрастает до 85 % и систематически увеличивается с проведением предварительной термической обработки (ПТО) сорбента от 100 до 300 °C (соответственно до 90 и 93 %). Наличие $5\cdot10^{-3}$ моль/л KNO_3 позволяет довести ρ до 98 % независимо от наличия ПТО или от её отсутствия. Рост концентрации KNO_3 вдвое снижает величину ρ на 2—3 %.

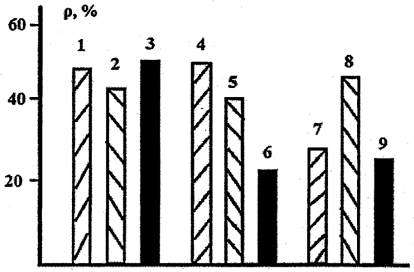


Рис. 1. Влияние температуры термической обработки сорбента и концентрации KNO_3 на максимальную степень извлечения, ρ концентратом глауконита из растворов с исходным pH = 5. Термическая обработка при: 1—4 и 7 — отсутствует; 2, 5 и 8 — 100 °C; 3, 6 и 9 — 300 °C. C (KNO_3), моль/л: 1—3 — отсутствует, 4—6 — $5\cdot10^{-3}$; 7—9 — $1\cdot10^{-2}$

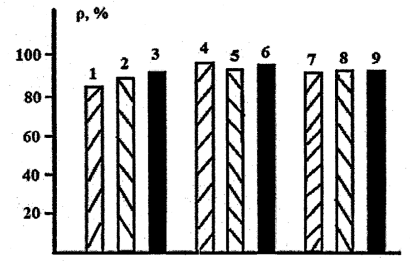


Рис. 2. Влияние температуры термической обработки сорбента и величины ионной силы раствора в присутствии KNO_3 на равновесную степень извлечения катионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ концентратом глауконита из растворов с pH = 7 (подщелачивание NH_3), Термическая обработка при: 1—4 и 7 — отсутствует; 2, 5 и 8 — 100 °C; 3, 6 и 9 — 300 °C. C(KNO_3), моль/л: 1—3 — отсутствует, 4—6 — $5\cdot10^{-3}$; 7—9 — $1\cdot10^{-2}$

Подщелачиванием исходного раствора гидроксидом калия (аммиакаты в растворе отсутствуют) способствует возрастанию равновесной величины ρ катионов меди (II) до 99 %.

Интерпретация наблюдаемых закономерностей и деталей исследования приводится в докладе.

РЕАКЦИОННЫЙ СЛОЙ В СИСТЕМЕ «ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА—РАСТВОР»

© 2015 В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев, Н. В. Шельдешов, А. А. Шпыркова

Кубанский государственный университет
e-mail: vizab@chem.kubsu.ru, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

В отличие от систем «электрод — раствор», в которых давно исследуются замедленные химические реакции, протекающие в растворе около электрода [1—2], в мембранной электрохимии такие системы встречаются намного реже [3—5]. Несмотря на определённое сходство систем «электрод/раствор» и «мембрана/раствор» с замедленными предшествующими гомогенными химическими реакциями, между ними есть и принципиальное различие. В электродных системах химическая реакция протекает только в диффузионном слое и с математической точки зрения такая задача является однослойной. В мембранной системе химическая реакция может протекать как в диффузионном слое, расположенном в растворе около мембраны, так и в объёме мембраны, что превращает задачу в трёхслойную. Кроме того, в электродных системах математи-

ческая задача упрощается благодаря наличию в растворе фонового электролита, что для мембранных систем невозможно в принципе (даже идеально селективная мембрана проницаема по отношению к ионам фонового электролита). В настоящей работе предпринята попытка теоретического описания электродиффузии ионов в двухслойной мембранной системе, осложнённой протеканием предшествующей замедленной гомогенной химической реакции в отдающем противоионы диффузионном слое в отсутствие «фонового» (сильного) электролита.

Исследуемая мембранная система состоит из идеально селективной катионообменной мембраны, помещённой в раствор не полностью диссоциирующего (слабого) электролита, например уксусной кислоты. Слева от мембраны расположен диффузионный слой. Для того, чтобы исследовать влияние замедленной химической реакции в этом диффузионном слое на электрохимические характеристики мембранной системы, принято, что диффузионные ограничения около правой границы мембраны отсутствуют, например, вследствие интенсивного перемешивания раствора. В этом случае правая поверхность мембраны находится в состоянии термодинамического равновесия с раствором, расположенным справа. В растворе слева от диффузионного слоя, и в растворе справа от неё устанавливается состояние равновесия в реакции диссоциации слабого электролита. Во всех точках раствора, расположенного слева от мембраны, в диффузионном слое и в растворе, расположенном справа от мембраны, выполняется уравнение электронейтральности. В диффузионном слое при протекании через мембранную систему электрического тока равновесие в реакции диссоциации электролита нарушается. В диффузионном слое перенос ионов, образующихся при диссоциации слабого электролита, например H^+ и A^- в случае уксусной кислоты, происходит в результате диффузии и электромиграции и описывается уравнениями Нернста — Планка. В мембране противоионы (H^+) переносятся электромиграцией, а молекулы HA — диффузией. Замедленность химической реакции учитывается с помощью кинетического уравнения. Мембранная система рассматривается в стационарном состоянии, в этом случае потоки ионов H^+ и A^- и молекул HA связаны со скоростью химической реакции уравнениями непрерывности. На левой границе диффузионного слоя концентрации ионов H^+, A^- и молекул HA совпадают с их равновесными концентрациями в растворе, расположенном слева от диффузионного слоя. Концентрации HA в мембране и растворе совпадают, как на левой, так и на правой поверхности мембраны. Слева и справа от границы диффузионного слоя с мембраной совпадают потоки ионов H^+, а также молекул HA. На правой границе мембраны концентрация ионов H^+ в мембране и молекул HA в мембране совпадают с их равновесными концентрациями в этом растворе. Сформулированная таким образом краевая задача для электромембранной системы «диффузионный слой — мембрана» в двухслойной области сведена к однослойной двухточечной краевой задаче из двух обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с четырьмя краевыми условиями. Краевая задача решалась методом конечных элементов после приведения уравнений и граничных условий к безразмерному виду. В частном случае в области малых констант скорости диссоциации получено аналитическое решение задачи и выведено уравнение для зависимости предельного тока в системе от кинетических констант реакции диссоциации и коэффициентов диффузии ионов в растворе.

Особенностью численного и аналитического решений при протекании электрического тока через мембранную систему при малых значениях константы скорости диссоциации (кинетическая область) является появление в диффузионном слое вблизи поверхности мембраны тонкого пограничного слоя с пониженными концентрациями ионов H^+ и A^- по сравнению с их равновесными значениями, в котором и протекает замедленная химическая реакция. При больших значениях константы скорости диссоциации (электродиффузионная область) пограничный слой около поверхности мембраны исчезает, и химическая реакция перестаёт лимитировать скорость переноса ионов H^+ через мембрану. При увеличении плотности электрического тока вплоть до предельного значения поток молекул HA из раствора, расположенного слева от мембраны, через мембрану уменьшается до нуля. Показано, что в кинетической области предельный ток в мембранной системе пропорционален произведению исходной (аналитической) концентрации молекул слабодиссоциирующего электролита на константу скорости его диссоциации в степени ¾ и обратно пропорционален константе скорости рекомбинации продуктов диссоциации слабого электролита (ионов H^+ и A^-) в степени ¼.

Теоретическое описание электродиффузии ионов в двухслойной мембранной системе, осложнённой протеканием предшествующей замедленной гомогенной химической реакции в отдающем противоионы диффузионном слое в отсутствие «фонового» (сильного) электролита, позволило проследить закономерности протекания химической реакции и строение реакционного слоя в электромембранной системе в отсутствие сильного «фонового» электролита, который может вносить искажения в поведение мембранной системы, а также рассчитать вольтамперные характеристики и предельный кинетический ток.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 14-13-00882.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

2. Методы исследования быстрых реакций. Под ред. Г. Хеммиса. М.: Мир, 1977. 716 с.

3. *Заболоцкий В. И., Шарафан М. В., Шельдешов Н. В.* Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 10. С. 1213—1220.

4. Encyclopedia of Membrane Science and Technology. 3 Volume Set. Edited by *Eric M. V.* Hoek and Volodymyr V. Tarabara, John Wiley & Sons, Inc. 2013. 2390 p.

5. *Загородных Л. А., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Аристов И. В.* Кинетика электромассопереноса катионов натрия и глицина с учетом реакции протонирования цвиттерионов в условиях предельной концентрационной поляризации электромембранных систем с катионитовыми мембранами // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 3. С. 310—316.

ПРОГРАММА РАСЧЕТА КООРДИНАТ АТОМОВ УГЛЕРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2015 С. А. Запрягаев, А. А. Карпушин

Воронежский государственный университет
e-mail: zsa@cs.vsu.ru, тел.: 8 9036529105, факс: 8 (473) 2208257

Разработана программа расчета координат атомов углерода в углеродных нанотрубках различной структуры. Построение структуры углеродной нанотрубки осуществляется путем сворачивания фрагмента графеновой плоскости в направлении вектора сворачивания $\vec{R}$, определяемого следующим образом:

$$\vec{R} = n_1\overrightarrow{a_1} + n_2\overrightarrow{a_2},$$

где n_1, n_2 — целые числа, а $\overrightarrow{a_1}$ и $\overrightarrow{a_2}$ — базисвекторы графеновой плоскости, рис. 1.

Полученные координаты атомов и связи между ними выводятся в файл, структура которого позволяет сформировать исходный файл для программы Gaussian с учетом дополнительно заданной молекулярной структуры.

Алгоритм определения координат атомов углерода реализован на языке C++ с визуализацией результата с помощью программной библиотеки OpenGL. Разработанная программная оболочка может выполняться на различных операционных системах, вклю-

чая как настольные ОС Windows x64, Unix, Mac OS X, так и мобильные — iOS, Android.

На рис. 2 представлен интерфейс программной оболочки.

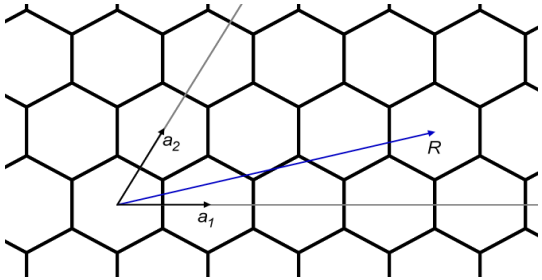


Рис. 1. Расположение векторов a_1, a_2 и R, при n_1= 3, n_2= 1

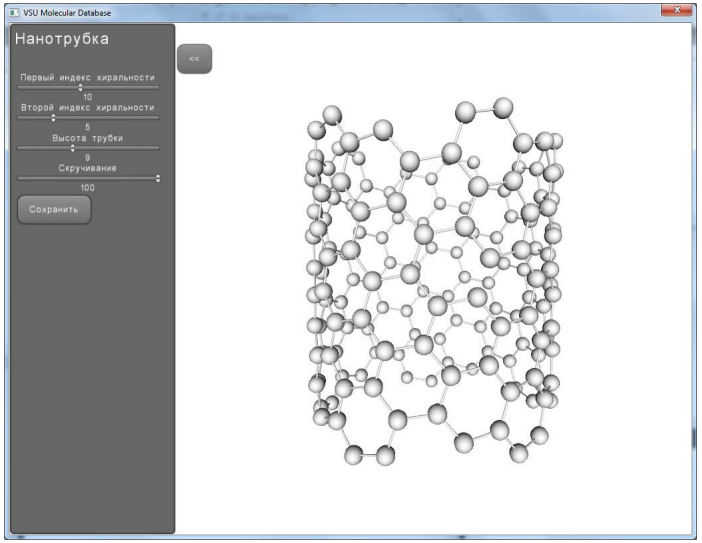


Рис. 2. Интерфейс программной оболочки

В левом верхнем углу основного окна расположены 4 ползунка, определяющие параметры нанотрубки для построения. Первые два ползунка задают индексы хиральности. Высота трубки в единицах межатомного расстояния определяется третьей настройкой. Дополнительный параметр «Скручивание» определяет силу скручивания графенового листа в нанотрубку: 100 — нанотрубка, 0 — фрагмент графеновой плоскости.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2015 С. А. Запрягаев, С. И. Грищенко, Е. В. Бутырская

Воронежский государственный университет
e-mail: zsa@cs.vsu.ru, тел.: 8 9036529105, факс: 8 (473) 2208257

Разработан алгоритм и составлена программа для моделирования массопереноса атомов(молекул) в углеродных нанотрубках (УНТ) на основе метода молекулярной динамики. Структура углеродной нанотрубки определяется координатами составляющих ее атомов углерода, являющихся неподвижными в процессе движения частиц внутри УНТ. Начальные координаты частицы, влетающей в нанотрубку и ее скорость задаются с помощью генератора случайных чисел.

Движение частицы внутри УНТ описывается законами Ньютона:

$$m\vec{a} = \vec{F}$$

где m — масса молекулы, $\vec{F}$ — сила взаимодействия с УНТ, определяемая потенциалом Леннарда-Джонса.

Уравнение Ньютона интегрируется с помощью алгоритма Верле, согласно которому:

$$\vec{r}(t+\Delta t) = 2\,\vec{r}(t) - \vec{r}(t-\Delta t)\,\vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4),$$

$$\vec{a}(t) = \frac{\partial^2 \vec{r}(t)}{\partial t^2} - \text{ускорение}$$

Первое из данных уравнений позволяет определить траекторию частицы.

Программа позволяет рассчитать траекторию движения атомов (молекул) в углеродной нанотрубке, их мгновенные и средние скорости, среднюю длину свободного пробега, силу взаимодействия атомов (молекул) с углеродной нанотрубкой на основе потенциала Леннарда-Джонса, коэффициент диффузии, среднее число столкновений атомов (молекул) со стенкой.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ МЫШЬЯКА

© 2015 Л. А. Земскова, А. В. Войт, Н. Н. Баринов, Д. Х. Шлык

Институт химии Дальневосточного отделения РАН
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru, тел.: 8 (423) 2215298, факс: 8 (423) 2311889

В последние годы интерес к синтезу гибридных материалов на основе высокодисперсных частиц оксидов металлов (в присутствии полисахаридов в качестве темплатов) обусловлен не только фундаментальным научным интересом, но и их практическим применением. При производстве оксидов металлов, используемых в качестве неорганических сорбентов, приемы современной препаративной химии позволяют получать оксиды с равномерным распределением частиц по размерам, модифицировать поверхность частиц, стабилизировать ультрадисперсные частицы в подходящей матрице и т. д. С другой стороны, при использовании полисахарида в качестве целевого сорбента, неорганические компоненты позволяют придать новые сорбционные свойства композиционному материалу.

Оксиды металлов, в том числе в составе гибридных материалов с хитозаном, в лите-

ратуре рассматриваются как перспективные сорбенты для удаления мышьяка из растворов и природных вод [1, 2].

В настоящей работе для извлечения мышьяка (V) были испытаны композиционные материалы, в которых на волокнистую основу (углеродное волокно) были нанесены оксиды переходных металлов (Mn, Mo), в том числе в пленку хитозана, осажденную на поверхность волокна разными способами. Mn-оксиды были нанесены химическим соосаждением двух различных солей марганца Mn (VII) и Mn (II) в присутствии УВ в качестве подложки и электрохимическим методом при одновременном осаждении оксида и хитозана на катод из УВ. Оксиды молибдена на поверхность углеродного волокна, а также волокна, модифицированного полисахаридом хитозаном в разных солевых формах, были осаждены адсорбционным способом. Содержание марганца в составе полученных композитов УВ-Mn хим. осажд., УВ-Mn кат. осажд. и УВ-Mn-хитозан составляет, соответственно: ~100.0, 37.6 и 18.4 мг Mn / г УВ. Содержание молибдена в сорбентах составляет от 80 до 100 мг/г УВ. Поверхность полученных сорбентов изучена методом СЭМ, выполнен энергодисперсионный анализ поверхности композитов.

Исследованы кинетические и равновесные свойства сорбентов, содержащих оксиды металлов в составе композитов с углеродным волокном, и их устойчивость в кислых растворах. Было установлено, что углеродное волокно и хитозан-углеродные материалы неэффективны в качестве сорбентов для извлечения As (V) в исследуемых условиях, кроме того, исходный хитозан тоже не обеспечивает полноты очистки раствора от мышьяка. Наиболее эффективными по отношению к мышьяку являются сорбенты на основе оксидов молибдена и оксида марганца, осажденного на поверхность УВ в форме бернессита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gupta A., ChauhanV.S., Sankararamakrishnan N.* Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(I-II) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater // Water Res. 2009. V. 43. P. 3862—3870.

2. *Boddu V. M., Abburi K., Talbott J. L., et al.* Removal of arsenic (III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent // Water Res. 2008. V. 42. P. 633—642.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРОВ NaCl НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДОЙ ФИКСИРОВАННЫХ ГРУПП

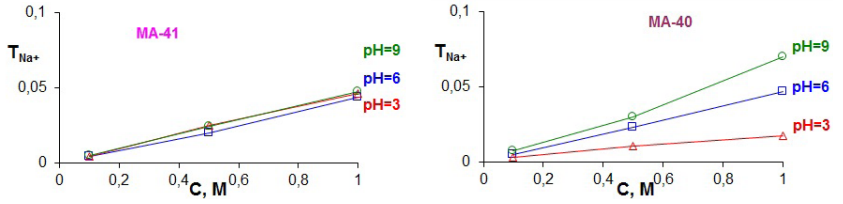
© 2015 С. В. Зырянова, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: zyryanova.s.v@yandex.ru

Известно, что в щелочных растворах слабоосновные вторичные и третичные аминогруппы анионообменных мембран теряют электрический заряд в результате депротонирования. Этот процесс должен привести к ослаблению эффекта доннановского исключения ко-ионов и потере селективности мембран, которые содержат такие аминогруппы. Данная работа была направлена на проверку этой гипотезы.

Объектами исследования являлись российские гетерогенные мембраны: МА-41, в состав которой в основном входят четвертичные амины, и МА-40, содержащая вторичные и третичные аминогруппы. Концентрационные зависимости удельной электропроводности этих мембран в растворах NaCl с pH 3, 6 и 9 были измерены дифференциальным методом с использованием ячейки-пинцета. Концентрационные зависимости их диффузионной проницаемости определяли в проточной двухкамерной ячейке. С одной стороны мембраны прокачивался

0,005 М раствор NaCl с pH = 6, с другой стороны — концентрированный раствор NaCl, который имел значения pH 3, 6 или 9. Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета эффективных чисел переноса по модели, изложенной в [1].



а *б*

Рис. 1. Концентрационные зависимости чисел переноса ко-ионов в мембранах МА-41 (а) и МА-40 (б)

Результаты расчетов показали, что в случае слабоосновной мембраны МА-40 подщелачивание раствора ведет к трехкратному увеличению чисел переноса ко-ионов хлора. В исследованном диапазоне pH селективность сильноосновной мембраны МА-41 не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-08-96508, 14-08-31462.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikonenko V., Larchet C., et al.* Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes // J. of Membrane Science. 2002. V. 195. P. 89—102.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЧНЫХ СЕПАРАТОРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА В МАКЕТАХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2015 В. С. Иванникова, Т. С. Храмкова, М. М. Бурашникова

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
e-mail: vika.iwannikowa2015w@yandex.ru, тел.: 8 (927) 0568853

Основной мировой тенденцией развития свинцово-кислотного аккумулятора является переход их на герметизированное исполнение. Герметизированные СКА не требуют специального обслуживания в составе батареи. Они безопасны в эксплуатации, имеют высокое качество энергии и сохраняют самую низкую стоимость.

Основными задачами при создании научно-технической базы для проектирования герметизированных аккумуляторов следует считать:

— оптимизацию условий протекания кислородного цикла;

— минимизацию выделения водорода и реализацию замкнутого водородного цикла;

— обеспечение оптимального теплового режима аккумулятора.

Для ионизации газов в герметичных аккумуляторах в патентной литературе широко предлагаются вспомогательные электроды [1—3], но наибольший интерес представляет возможность ионизации выделяющихся газов на самих токообразующих электродах — кислорода на свинцовых, водорода на диоксидносвинцовых. Проблема кислородного цикла в основном решена, тогда как реализация замкнутого водородного цикла, когда

весь выделившийся на отрицательном электроде водород окисляется на положительном электроде, до настоящего времени не осуществлена. Скорость процесса окисления водорода на пористом диоксидносвинцовом электроде зависит от условий подвода газа к электроду, которая в свою очередь определяются свойствами сепарационного материала. Пористая структура сепаратора должна соответствовать пористой структуре электрода, поскольку в этом случае будут создаваться условия для вхождения газа в поры электрода. Таким образом, сепаратор является ключевым компонентом герметичного СКА.

Целью нашего исследования явилось изучение влияния модификации абсорбтивно-стеклянных матричных сепараторов полимерными эмульсиями на их пористую структуру, компрессионные свойства, эффективность водородного цикла при различных давлениях поджима электродного блока в макете свинцово-кислотного аккумулятора.

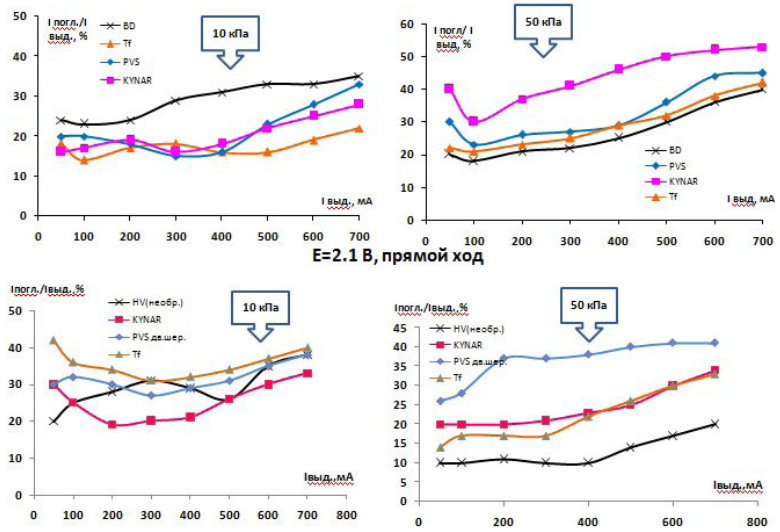


Рис. 1. Эффективность поглощения водорода на положительном электроде при потенциале 2.1 В для образцов BD и HV с двухсторонней пропиткой полимерными эмульсиями, при 10 кПа и 50 кПа

В работе были изучены и сравнены основные физические свойства абсорбтивно-стеклянного матричного сепаратора модифицированного путем пропитки полимерными эмульсиями на основе поливинилиденфторида (KYNAR), сополимера поливинилпирролидона со стиролом (PVS), политетрафторэтилена (Tf) с различными концентрациями. Методом контактной эталонной порометрии проведен сравнительный анализ структурных характеристик исследуемых сепараторов и изучено влияние пористой структуры на компрессионные свойства и эффективность водородного цикла в макетах свинцово-кислотных аккумуляторах при различных давлениях поджима электродного блока. Было показано, что обработка сепараторов полимерными эмульсиями приводит к перераспределению размеров пор по радиусам: для модифицированных сепараторов наблюдается увеличение доли пор с радиусом менее 5 мкм, уменьшается доля пор с радиусом 5—15 мкм, вместе с тем в сепараторах формируются поры с радиусом 15—20 мкм. Установлено, что пропитка сепаратора полимерными эмульсиями приводит к увеличению жесткости и упругости сепаратора и снижает величину необратимой потери толщины сепаратора. На рис. 1 представлены данные по эффективности процесса ионизации водорода, определенной как отношение тока поглощения к току выделения водорода ($I_{погл}/I_{выд}$, %) на положительном электроде макета свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепараторов HV и BD с двухсторонней пропиткой полимерными эмульсиями на прямом ходе (увеличение тока) 1-го опыта при различных скоростях их выделения (*Iвыд*), на свинцовом электроде при давлениях поджима электродного блока 10 и 50 кПа и различных потенциалах.

Показано, что обработка сепараторов полимерными эмульсиями приводит к увеличению эффективности процесса ионизации водорода при давлении поджима электродного блока 50 кПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 3005943 USA, cl. 320—13. Seald storage cell using luquid electrolyte. Lafpe S.

2. *Кромптон Т.* Вторичные источники тока. М.: Мир, 1985. 301с.

3. Пат. 2491264 Франция, кл. H01M. Устройства для рекомбинации и конденсации газообразного водорода и кислорода, предназначенные для аккумуляторов. Опубликовано 02.04.82. Бюл. № 12. 1982.

КИНЕТИКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦАХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ НОВОЙ АВТОРСКОЙ МОДЕЛИ

© 2015 А. И. Калиничев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН
e-mail: kalin_phyche@mail.ru

Рассмотрены теоретические подходы и фундаментальные аспекты многокомпонентного нелинейного массопереноса ***i***-компонентов (***i*** = 1,2…) смеси (включая заряженные ионы) для кинетического процесса в би-функциональных матрицах современных материалов: **НК** (**Н**ано**К**омпозитов), а также (как частный случай **НК** Модели) для кинетики массопереноса Многокомпонентного Неселективного. Диффузионного {$\mathbf{D}_i$} **И**онного **О**бмена (**ИО**). Представленные закономерности многокомпонентного массопереноса основаны на авторских Моделях диффузионного массопереноса и описаны в терминах распространяющихся в **НК** (или **ИО**) концентрационных волн ***i***-компонентов в матрицах различных, **L**-, **r**-, **ro**-форм с наличием химических реакций ассоциаций-диссоциаций в **НК** на нано-центрах металлов (Me^0) внутри би-функциональных **НК** матриц **L**-мембран, **r**-зерен или **ro**-волокон. Активные наноцентры (Me^0) внутри **НК** матрицы ионита (Металл ^{0}-Ионообменник), на которых происходит трансформация масс ***i***-компонентов, названы «НаноСайтами» (с включением в рассмотрение их распределений-волн: **R**(x, T), изменяющихся во времени T).

Для компьютерного моделирования использована авторская Модель, представленная во многих публикациях (см. авторский обзор [1]). Эта Модель играет ключевую роль в авторском моделировании при решении дифференциальных уравнений многокомпонентного материального баланса, включающая два маршрута для массопереноса ***i***-компонентов (***i*** = 1,2,3,..) смеси: **I** — (хим. реакции, определяющие свойство Селективности), и **II** (многокомпонентная диффузия, {$\mathbf{D}_i$}) внутри би-функциональных **r**, **ro, L**-матриц НК (и как частный случай только диффузия {$\mathbf{D}_i$} для неселективного **ИО**).

Этот подход с включением в рассмотрение трансформаций масс ***i***-компонентов на «наносайтах» **НК** (маршрут **I** в авторской Модели) за счет химических реакций (на на-

но-сайтах **НК** (схема в докладе) определяется и характеризуется основными классическими постулатами и положениями неравновесной термодинамики, а равновесия для химических реакций в (**I**) даются феноменологическими соотношениями **З**аконов **Д**ействующих **М**асс (ЗДМ)

Массоперенос в многокомпонентной ионообменной сорбционной системе в **НК** описывается на основе концепции распространяющихся концентрационных волн в виде интегральной концентрационной $\boldsymbol{R^0}$-волны «наносайтов», которая распространяется к центру зерна или волокна, или через **L** — мембрану. Центр масс этой $\boldsymbol{R^0}$-волны движется обратно пропорционально параметру «селективность матрицы», а ее ($\boldsymbol{R^0}$) дисперсия изменяется пропорционально диффузивностям $\{\mathbf{D}_i\}$ компонентов. Поведение дисперсии $\boldsymbol{R^0}$-волны демонстрирует в процессе кинетики асимптотическое стремление к постоянной величине в соответствии с отмеченной в работе [1] аналогией для поведения концентрационных волн в теории нелинейной кинетики в матрицах **НК** и в теории многокомпонентной хроматографии для нелинейных изотерм сорбции.

В качестве частного случая общей авторской **НК** Модели рассмотрен классический тернарный процесс **ИО** кинетики: $({}_2\boldsymbol{B}+{}_3\boldsymbol{C})_{\text{раствор}}/{}_1\boldsymbol{A}_{\text{ионит}}$ в **r**, **ro L**-матрицах ионитов, и на основе компьютерного моделирования представлен новый вытеснительный эффект взаимодействия входящих из раствора в **r, ro**-матрицы концентрационных $({}_2\boldsymbol{B}+{}_3\boldsymbol{C})$ –волн.

Научные Расчетные Анимации: Современный Метод Визуальных Презентаций многокомпонентных процессов массопереноса в нелинейных сорбционных системах. Автором созданы компьютерные расчетные научные анимации, которые включают в виде «фреймов-кадров» цветные рисунки вида $\{X_i(\mathbf{r}, ro, \mathbf{L})$-концентрац. волны$\}$, собранные (обьединенные) во временной (Т) видеофайл с соответствующим расширением («Имя.**avi**»). Цветные авторские анимации (где у каждой ***i***-волны, включая $\boldsymbol{R^0}$-волну, различный цвет) созданы на основе результатов моделирования для различных вариантов многокомпонентного диффузионного $\{\mathbf{D}_i\}$-фактора, **II** и факторов Селективности, **I** (для **НК**). Запуск на компьютере видеофайла: «Имя.**avi**», (с использованием для каждого ***i***-компонента присущего ему цвета), демонстрирует визуально кинетический процесс многокомпонентного массопереноса с распространением с течением времени (Т) упомянутых X_i-концентрационных волн в среде (**L**-, **r**-, **ro**-матрицах) сорбента. Подход с описанием дифференциальных (и диффузионных, $\mathbf{D}_i$) уравнений материального баланса на основе авторской **НК** Модели многокомпонентного массопереноса представлен в целом ряде авторских статей: см. [1—2] .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalinitchev A.* «NanoTechnology Review (NTREV): from Convergence to Divergence», Ed. J. S. Lee. (S. KOREA), Oct. 2014. V.3(N5): pp.467—498. Published on line 8.10.2014. (English). De Gruiter Ed.(Germ.), DOI 10.1515/ntrev- 2014—0007 **(**Special Issue).

2. *Kalinitchev A.* Univ. J. of Physics & Application, Horizon Ed. 2013. V. **1**. P. 130—143.

МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

© 2015 В. В. Калмыков[1], В. В. Хрипушин[1], Е. В. Смирнов[2]

[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: hvladimir57@mail.ru, тел. 8 (473) 22530771
[2]Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко
e-mail: umu@vsmaburdenko.ru, тел. 8 (473) 2499237

Разработка новых композиций модификацией полимеров различными лекарственными препаратами и биологически активными добавками с сохранением их активного лечебного действия является актуальным. Перспективным является внедрение в полимерную матрицу неспособных к растворению в ней смесей в виде мелкодисперсных фракций, характеризующихся определенным распределением частиц лекарственных препаратов. В работе исследовано распределение диспергированных лекарственных форм, применяемых в ортодонтии, методом исследования морфологии цифровых микрофотографий.

Основными активными компонентами были: винилин (поливинилбутиловый эфир), прополис, облепиховое масло, ретинол (провитамин А в растительном масле), а также их совместные составы. Винилин представлял гомополимер, остальные добавки имели многокомпонентный состав. В качестве полимерной матрицы применяли двухкомпонентные силиконовые или акриловые олигомерно-полимерные составы.

После смешения модификаторов с базовым олигомерно-полимерным составом проводили холодную вулканизацию композиций. Ввиду того, что получение образцов осуществляли в условиях холодной вулканизации, стабильность температурных параметров не должна была влиять на механизм образования переходных слоев. Очевидно, что технология совмещения компонентов и флуктуационные явления оказывают основное влияние на распределение модифицирующих компонентов в полимерной матрице.

Морфологию полимеров изучали на плёнках толщиной 10÷40 мкм. Цифровые изображения полимерных образцов получены с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Jena ERGAVAL (DDR), снабжённого цифровой окулярной камерой MYscope 300 M фирмы Webbers. Оптическое увеличение — 200$^{\times}$, среда — воздух. Съёмку и первичную обработку изображений осуществляли в программе ScopeFoto, прилагаемой к окулярной камере. Съёмку проводили в режиме True color с разрешением 300 dpi [2—3]. Постобработка цифровых изображений состояла в ручном регулировании яркости и контрастности и применении фильтра увеличения резкости.

Формирования структуры материала связано с исходной двухфазной системой, которая при вулканизации образует неразвитую полувзаимопроникающую сетку. Для силиконовых композиций отмечено образование гетероструктур, где лекарственные компоненты равномерно распределены по объему полимерной матрицы в виде капель или мелких частиц.

Для всех композиций найдены оптимальные соотношения компонентов для максимальных прочностных и пласто-эластических показателей. Наблюдалась взаимосвязь между строением добавки, её составом и образованием микроэмульсии. Для большинства составов на основе модифицированных двухкомпонентных смесей лучшие результаты получены при их равных соотношениях.

Микрофотографии, полученные в условиях прохождения света через объект немодифицированного полимера, имеют незначительное проявление неоднородностей, что связано с присутствием только центров гелеобразования. Для модифицированных плёнок отмечено более ровное распределение в объеме полимера частиц одинаковой величины, особенно для составов на основе мас-

ла «облепиха-винил», «прополис-винил», «прополис-масло облепихи». Однако модификатор характеризуется значительной гетерогенностью по отношению к полимерной матрице, частицы модификатора винилина имеют четко глобулярную структуру. На фотографиях модифицированных смесей 2,4 мг ретинола и 8,21 мг винилина отмечена незначительная неоднородность, в отличие от глобулярной структуры частиц винилина в полимерной матрице.

Для многокомпонентного по составу прополиса наблюдалось присутствие частиц, различных как по величине, так и по форме. На стадии ультразвукового диспергирования модификатора с базовым полимером отмечено значительное увеличение размеров частиц сложного строения, особенно в условиях длительной экспозиции ультразвукового воздействия. Однако, при длительном механическом измельчении прополиса с базовым полимером коагуляционные процессы отсутствовали.

Установлено, что изменение кинетических условий при диспергировании смеси компонентов с полимерной основой обеспечивает возможность регулировать фазовое разделение. Для полимерных систем свойственны различные уровни микрогетерогенности. Важной причиной этого является различие в величинах поверхностного натяжения фракций различной молекулярной массы. Влияние модифицированных добавок на свойства полимеров дает возможность оценить роль межфазных явлений в поверхностных слоях и объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Авдеев Е.Н, Смирнов Е. В., Лесных Н. И. и др.* Полисилоксановые композиции, модифицированные винилином или облепиховым маслом совместно с прополисом // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2014. № 4. С. 7—11.

2. *Байдичева О. В., Хрипушин В. В., Рудакова Л. В., Рудаков О. Б.* Сканерометрия — новый метод контроля качества пищевой продукции // Пищевая промышленность. 2008. № 5. С. 20—22.

3. *Прэтт У.* Цифровая обработка изображений. М.: Мир, 1982. 781 с.

ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ НА МЕМБРАНЫ В ПОРАХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУР ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2015 Н. С. Камалова[1], Н. Ю. Евсикова[1], Н. А. Саврасова[2]

[1]Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова
[2]ВУНЦ ВВС ВВА им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина
e-mail: rc@icmail.ru

В гетерогенных структурах природного происхождения поры заполнены растворами солей. При этом распределение солей в порах не является однородным [1]. На характер массопереноса в порах биокомпозитов влияет наличие мембран, обладающих избирательной пропускающей способностью (например, пропускающих молекулы растворителя и не пропускающих молекулы растворенного вещества). В подобных случаях процессы диффузии избирательны, и различие в концентрации растворов солей по обе стороны преграды приводит к возникновению избыточного давления на нее. Цель представленной работы — оценка такого избыточного давления с молекулярно-кинетической и термодинамической точек зрения.

Рассмотрим пору, разделенную на две части тонкой не пропускающей молекулы растворенного вещества и пропускающей молекулы растворителя мембраной площадью S. По одну сторону перегородки находится раствор какой-либо соли молярной концентрации C_μ и концентрации n_1, а по другую — чистый растворитель. Оценим давление с обоих сторон на перегородку. Пусть m и v_0 — масса и скорость молекулы растворенного вещества, m_0 и v_i — масса и скорость

молекулы растворителя. Тогда в первом приближении, считая взаимодействие с поверхностью упругим, молекула не проникающего через перегородку вещества воздействует на нее с силой $F_i = 2mv_0/\tau$, где τ — время взаимодействия, а среднее давление, оказываемое N_1 молекулами растворенного вещества, можно оценить как [2]:

$$P_1 = N_1 \langle F_i \rangle / 6S = n_1 m \langle v_0^2 \rangle / 3 . \quad (1)$$

Учитывая соударения молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, перепишем (1) в виде:

$$P_1 = \frac{2n_1}{3\eta^2}\frac{m_0}{m}\frac{m_0\langle v_i^2\rangle}{2}, \quad (2)$$

где η — коэффициент, характеризующий особенности столкновения.

Давление на перегородку со стороны молекул растворителя оценивается аналогично (1), только взаимодействие с перегородкой считается неупругим:

$$P_2 = N_2 \langle F_i \rangle / S = (1/3)\chi n_2 m_0 \langle v_i^2 \rangle / 2 . \quad (3)$$

Здесь χ — характеризует особенности взаимодействия молекул растворителя с перегородкой, n_2 — концентрация молекул растворителя.

Давление на перегородку со стороны чистого растворителя можно оценить как

$$P_0 = (1/3)\chi n_0 m_0 \langle v_i^2 \rangle / 2, \quad (4)$$

где n_0 — концентрация молекул чистого растворителя.

В результате получаем выражение для определения избыточного давления на перегородку:

$$\Delta P = \frac{2}{3}\frac{n_1}{\eta^2}\frac{m_0}{m}\frac{m_0\langle v_i^2\rangle}{2}\left(\chi\frac{\eta^2}{2}\frac{m_0}{m}\frac{n_0}{n_1} - (1+\chi\frac{\eta^2}{2}\frac{m_0}{m}\frac{n_2}{n_1})\right). \quad (5)$$

Учтем, что средняя кинетическая энергия молекул растворителя связана с температурой соотношением $m_0\langle v_i^2\rangle/2 = ik_Б T/2$ (i – число степеней свободы молекулы растворителя, $k_Б$ — постоянная Больцмана), а $n_1 = C_\mu N_A$ (N_A – число Авогадро). Введем обозначения

$$\varepsilon = \chi\frac{\eta^2}{2}\frac{m_0}{m} \text{ и } \delta = n_2/n_1.$$

Тогда (5) преобразуется к виду

$$\Delta P = \frac{2i}{3\eta^2}\frac{\mu_0}{\mu}C_\mu RT\left(\varepsilon\frac{n_0}{n_1} - (1+\varepsilon\delta)\right), \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная, μ и μ_0 — молярные массы веществ, составляющих раствор. Из (6) получим отношение избыточного давления к давлению молекул вещества, не проникающего через перегородку:

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \varepsilon\frac{n_0}{n_1} - (1+\varepsilon\delta). \quad (7)$$

Результаты отношения $\Delta P/P_1$, рассчитанные по (7), приведены на рис/ 1 и 2.

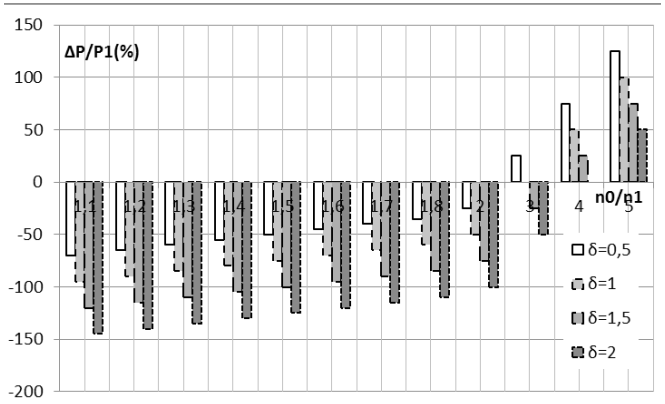


Рис. 1. Зависимость $\Delta P/P_1$ от n_0/n_1 при различных δ, если $\varepsilon < 1$

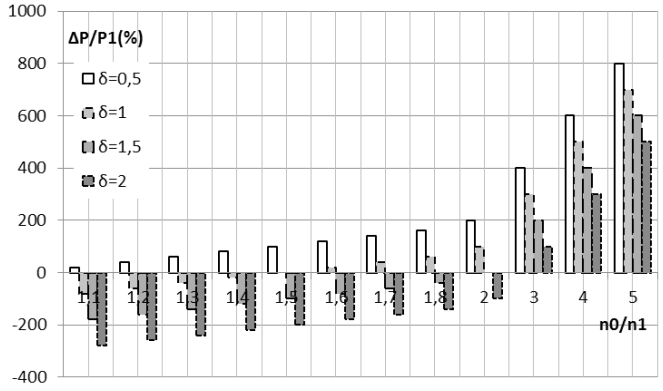


Рис. 2. Зависимость $\Delta P/P_1$ от n_0/n_1 при различных δ, если $\varepsilon > 1$

Интересным является тот факт, что с ростом отношения концентраций n_0/n_1 в зависимости от δ разность давлений ΔP меняет знак, а значение n_0/n_1, при котором это происходит, сильно зависит от особенностей взаимодействия молекул веществ, составляющих раствор, и отношения их масс.

Можно оценить избыточное давление растворов на перегородки в порах гетерогенных структур с термодинамических позиций [2]. Будем рассматривать пору как некую область объемом **V**, разгороженную бесконечно тонкой мембраной площадью S, заполненную раствором какой-либо соли с одной стороны и чистым растворителем с другой. Пусть через перегородку могут безпрепятственно проникать только молекулы растворителя. Предположим, что теплообмен содержимого поры с окружающей средой и перегородкой крайне незначителен. Тогда, согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии ΔU, возникающее в силу избыточного давления ΔP, вызванного невозможностью проникновения молекул соли за перегородку, будет определяться из соотношения:

$$\Delta U = \xi \Delta P \Delta V, \qquad (8)$$

где ΔV — изменение объема под действием избыточного давления, ξ — коэффициент, учитывающий потери энергии на теплообмен. С другой стороны, поскольку рассматриваемый процесс происходит при постоянной температуре, изменение внутренней энергии можно записать как

$$\Delta U = \frac{ik_Б T}{2} \Delta N. \qquad (9)$$

Здесь N — число молекул растворителя, проникающих через перегородку. Следовательно избыточное давление будет определяться выражением:

$$\Delta P = \frac{ik_Б T}{2\xi} \Delta n, \qquad (10)$$

где Δn — изменение концентрации растворителя.

Так как разность давлений ΔP изменяет знак при определенном значении отношения концентраций солей и растворителя и зависит от особенностей взаимодействия молекул, как было показано выше, то согласно (10) концентрация молекул растворителя в растворе будет уменьшаться или увеличиваться соответственно с изменением ΔP.

В заключение необходимо отметить, что соотношение (6) позволяет оценивать избыточное давление растворов на перегородку в порах гетероструктур в процессах, связанных с невозможностью проникновения через перегородку молекул растворенного вещества, учитывая характеристики молекул и соотношение концентраций веществ, составляющих раствор. Соотношение (9) позволяет по избыточному давлению оценить изменение концентрации растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеев Н. Н.* и др. // Лесотехнический журнал. 2014. № 4. С. 42.

2. *Кириченко Н. А.* Термодинамика, статистическая и молекулярная физика. Учебное пособие. 3-е изд. М.: Физматкнига, 2005. 176 с.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФОНОВОКИСЛОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-41 В ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2015 О. А. Козадерова, К. Б. Ким, С. И. Нифталиев

Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: kmkseniya@yandex.ru

При производстве азотсодержащих минеральных удобрений в большом количестве образуются слабозасоленные растворы, основным компонентом которых являются нитрат-ионы и ионы аммония. Одним из способов обработки азотсодержащих солевых растворов может быть электродиализ, который позволит создать безотходный технологический процесс. Азотсодержащие сточные воды производства минеральных удобрений содержат ионы, способные к образованию осадков малорастворимых гидроксидов на анионообменной мембране в секции концентрирования в связи с подщелачиванием концентрата при проведении процесса в интенсивных токовых режимах. В связи с этим приходится ограничивать рабочую величину плотности тока [1].

Целью настоящей работы является поиск возможностей безреагентной коррекции pH раствора в секции концентрирования. Эксперимент проводили в семисекционном электродиализном аппарате для мембранных пар МК-40/МА-41 и МК-41/МА-41 Межмембранное расстояние составляло 1 мм, рабочая площадь мембран 14 см^2. Потенциостатический режим электродиализа обеспечивался источником постоянного тока АКИП-1137-200-1. В качестве модельного раствора использовали раствор нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/л.

Для оценки эффективности процессов, происходящих в электромембранной системе во время электродиализа были определены производительность, энергозатраты, степень обессоливания (табл. 1), вольтамперные характеристики мембран.

Таблица 1. Параметры процесса электродиализа раствора нитрата аммония (i = 7 мА/см^2)

	МК41/МА-41	МК-40/МА-41
Потоки NH_4^+- ионов, моль/см^2·с	$2{,}21 \cdot 10^{-8}$	$3{,}92 \cdot 10^{-8}$
Потоки NO_3^- — ионов, моль/см^2·с	$3{,}97 \cdot 10^{-8}$	$4{,}57 \cdot 10^{-8}$
Степень обессоливания по NH_4^+, %	89	97
Степень обессоливания по NO_3^-, %	70	85
Энергетические затраты по NH_4^+, кВт ·ч/кг	38,32	21,6
Энергетические затраты по NO_3^-, кВт ·ч/кг	48,46	24,6
pH в секции концентрирования	3,1	7,8

На рис. 1 и 2 представлены вольт-амперные характеристики исследуемых мембран и изменение pH раствора в секции концентрирования. Для всех мембранных пар подкисление растворов наблюдается при достижении предельного диффузионного тока на катионообменной мембране. Дальнейшее увеличение плотности тока в системе, где используется катионообменная мембрана с сульфогруппами (МК-40/МА-41), приводит к подщелачиванию растворов секции концентрирования, так как генерация гидроксильных ионов на границе анионообменная мембрана/раствор протекает сильнее, чем генерация водородных ионов на границе катионообменная мембрана/раствор [2].

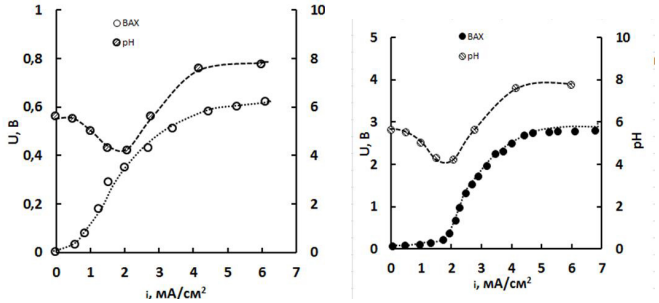


Рис. 1. Общие вольт — амперные характеристики мембран в паре МК-40/МА-41 (а – катионообменная мембрана, б — анионообменная мембрана) и изменения pH раствора в секции концентрирования

Фосфоновокислая мембрана МК-41 является более активной с точки зрения генерации водородных и гидроксильных ионов. При плотностях тока выше предельной раствор в секциях концентрирования подкисляется даже при достижении предельного тока на анионообменной мембране. Причиной такого поведения мембраны служит природа функциональных групп: в соответствии с рядом каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды [3] фосфоновокислые группы в большей мере, чем четвертичные аммониевые увеличивает скорость диссоциации воды. Плато предельного тока у МК-41 самое протяженное. Однако такое поведение мембраны приводит к несколько заниженным потокам ионов аммония, из-за очень активного конкурентного переноса ионов водорода.

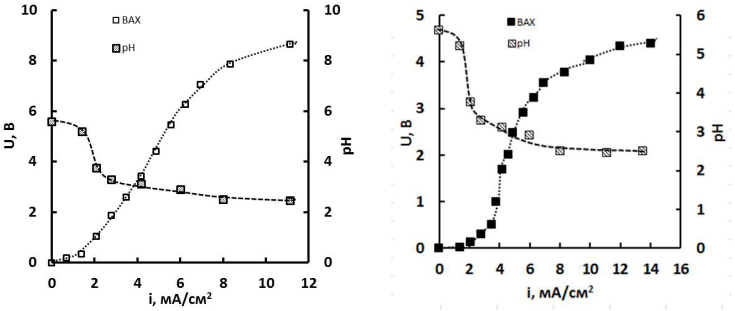


Рис. 2. Общие вольт — амперные характеристики мембран в паре МК-40/МА-41 (а – катионообменная мембрана, б — анионообменная мембрана) и изменения pH раствора в секции концентрирования

Применение фосфоновокислых мембран МК-41 при обработке азотсодержащих сточных вод методом электродиализа вместо МК-40, выпускаемых серийно, при плотности тока выше предельной диффузионной позволит проводить безреагентое подкисление растворов секции концентрирования, что необходимо для предотвращения образования осадков малорастворимых гидроксидов на анионообменной мембране.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Малявина Ю. М.* Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений // Хим. пром-сть сегодня. 2014. № 7. С. 52.

2. *Шапошник В. А., Козадерова О. А., Кастючик А. С.* Гидратация ионов и диссоциация молекул воды в электромембранных системах // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 19—25 мая 2008 г.: материалы. — Краснодар, Туапсе: Изд–во Куб. гос. ун-та. 2008. С. 251—252.

3. *Заболоцкий И. В.* Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 1.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2015 В. А. Клюев, М. Р. Киселев, Н. Н. Лознецова, А. И. Малкин, Д. А. Попов, В. И. Савенко, Ю. П. Топоров

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Целенаправленное изменение свойств композита может быть достигнуто модифицированием частиц наполнителя. Перспективным методом модификации свойств материалов является их механическая активация. Однако вопрос о том, какие свойства композитов и в какой степени могут быть изменены при использовании механоактивированных наполнителей, изучен совершенно недостаточно.

Для оценки целесообразности использования механоактивированных наполнителей, а также для определения оптимальных параметров и режимов активации был выполнен цикл исследований влияния механоактивации на свойства ряда порошкообразных материалов, а также исследований свойств полимерных композитов с активным наполнителем.

Методами термомеханического (ТМА) и динамомеханического (ДМА) анализов было исследовано влияние механоактивации наполнителя на термомеханические свойства полимерных композитов на основе эпоксидной смолы (наполнитель — гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, активация которого осуществлялась в дезинтеграторе кулачкового типа [2]).

Основные результаты исследований, свидетельствующие о существенном увеличении жесткости композита, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры стеклования T_C и коэффициенты линейного расширения α_1 (в области стеклообразного состояния) и α_2 (в области высокоэластичного состояния) композита с исходным и механоактивированным наполнителем

Наполнитель	Коэффициент α_1, мкм/м·град.	Коэффициент α_2, мкм/м·град.	Температура стеклования, T, °С
Без наполнителя	49,12	190,2	92,9
$Al(OH)_3$ исходный	45,35	184,8	94,5
$Al(OH)_3$ активированный	30,32	149,7	96,8

Результат механического воздействия на свойства активируемого материала зависит как от типа активатора, так и от многих режимных факторов (среды, температуры, продолжительности и т. д.), поэтому для определения режима, обеспечивающего оптимальную активацию, было исследовано влияние продолжительности активации наполнителя (порошка вольфрама марки ПВН-1) на свойства эпоксидного композита. Активация порошка осуществлялась в планетарном активаторе АГО-2У, исследование термодинамических и термомеханических свойств композитов осуществлялось методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и термомеханического анализа.

Результаты термических испытаний образцов композита с наполнителями, подвергнутыми механоактивации разной длительности, приведенные (по ДТА-кривым) в табл. 2 и 3, свидетельствуют о том, что термостойкость смолы при использовании активированных наполнителей увеличивается в большей степени, чем при наполнении неактивированным порошком.

Таблица 2. Потеря массы смолы (в %) при нагреве композита до 225 С

Образец, время активации, мин	Потеря массы смолы, %
Смола без наполнителя	1,29
Смола + W (исходный)	1,11
Смола + W, активированный 5 мин.	1,19
Смола + W, активированный 50 мин	0,94

Таблица 3. Результаты компьютерной обработки ДСК-кривых образцов композитов с наполнителями, подвергнутыми активации разной длительности

Время активации наполнителя, мин	Температура стеклования T, [°C]	Интервал стеклования, [°C]	Энергия активации E_a, Дж/г	Энтальпия стеклования I, Дж/г	Удельная поверхность по БЭТ, м^2/г
б/н	45,43	6,88	2,54	4,08	
0	51,27	12,74	1,42	2,35	0,92
5	59,39	4,94	3,86	1,83	1,89
10	57,36	7,48	2,52	1,87	2,91
15	52,54	6,60	2,77	2,83	1,82
20	56,85	4,98	3,77	2,04	1,40
50	55,08	5,36	3,46	2,22	0,48

Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что продолжительность механоактивации влияет на способность наполнителя изменять кинетическую подвижность макромолекул полимерной матрицы и, соответственно, свойства композита. Однако это влияние неоднозначно — эффект от механоактивации не пропорционален продолжительности активации.

НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-2П

© 2015 Е. Ю. Кожухова, О. Н. Хохлова, Е. С. Трунаева, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет
e-mail: evgeniya.tru@bk.ru

Поведение сложных многокомпонентных растворов в сорбционных системах представляет особый интерес, поскольку участники процесса поглощения могут выступать конкурентами за сорбционные места или способствовать сорбции друг друга при ионном обмене и необменном поглощении. Поведение аминокислот в сорбционных системах изучено достаточно подробно, при этом особенно отмечается ассоциация, образование димеров цвиттерлитов [1, 2]. Представляет особый интерес совместная сорбция нескольких цвиттерлитов, поскольку в таких системах возможна как конкуренция за сорбционные места, так и взаимное усиление сорбционных свойств.

Целью работы являлось исследование закономерности необменной сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот и их смесей анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме.

Необменная сорбция один из возможных механизмов поглощения веществ ионообменниками. Несмотря на то, что высокоосновные анионообменники имеют сильные функциональные группы, препятствующие поглощению веществ, при малом проценте сшивки они содержат большое количество воды в фазе сорбента, что способствует образованию внутреннего раствора и поглощению веществ по необменному механизму. Поэтому исследована система, содержащая анионообменник АВ-17-2П в Cl-форме и ароматические аминокислоты: тирозин, триптофан и гистидин.

Показано, что сорбция триптофана наибольшая, тирозина — наименьшая, а гистидина имеет промежуточную величину; коэффициент распределения всех аминокислот выше единицы. Таким образом, по сорбционной способности аминокислоты располагаются в ряд: триптофан > гистидин > тирозин.

При исследовании необменной сорбции смеси триптофана и гистидина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме установлено, что сорбция триптофана остается неизменной по сравнению с поглощением из индивидуальных растворов, а сорбция гистидина падает и наблюдается только при высоких концентрациях. Таким образом, показано взаимное влияние аминокислот при необменной сорбции из смеси.

Оценена возможность разделения смесей гетероциклических аминокислот в системе гистидин + триптофан на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме. Установлено, что коэффициент разделения при высоких концентрациях лежит в пределах от 660 до 3, а при низких концентрациях возможно полное разделение аминокислот.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1390.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Демин А. А., Чернова И. А., Шатаева Л. К.* Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2008. 154 с.

2. *Селеменев В. Ф., Хохлов В. Ю., Бобрешова О. В. и др.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. 299 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОПТИЧЕСКИХ ШУМОВ В РАСТВОРЕ НА ГРАНИЦЕ С СИЛЬНООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2015 В. И. Колганов, Э. М. Акберова, С. В. Бабичев, В. И. Васильева

Воронежский государственный университет
e-mail: elmara_09@inbox.ru, тел.: 8 (473) 2208828

Анализ флуктуационной динамики концентрационного поля (интерференционных полос) дает возможность получить информацию об особенностях возникновения и развития конвективных потоков в растворе на границе с мембраной при интенсивных токовых режимах [1, 2]. Цель работы состояла в изучении влияния изменения свойств поверхности сильноосновных анионообменных мембран после температурного воздействия на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля методом фликкер-шумовой спектроскопии.

В качестве объектов исследования были выбраны выпускаемая в промышленном масштабе гетерогенная сильноосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее поверхностно-модифицированные образцы. Исследование электроконвективной нестабильности в растворе на границе с мембраной проводили с использованием лазерно-интерферометрического динамического анализа [3, 4]. Эксперименты были проведены при горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос (оптические шумы) записывали в виде временных рядов и исследовали с применением Фурье-анализа, позволившего сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по всему времени записи колебательного процесса.

Установлено, что для исследуемых мембран после температурного воздействия, амплитуда и средняя частота колебаний интерференционной полосы уменьшались практически во всем диапазоне токов (рис. 1). Максимальные значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционной полосы до и после температурного воздействия, наблюдались в растворе на границе с мембраной МА-41П на основе слабосшитого анионообменника, минимальные — на границе с МА-41.

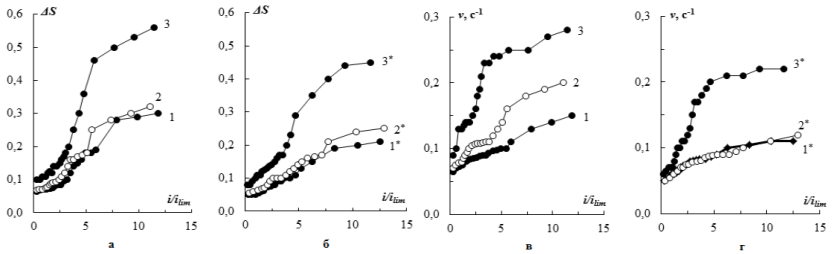


Рис. 1. Амплитуда (а, б) и средняя частота (в, г) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анионообменными мембранами МА-41 (1, 1*), МА-41М (2, 2*), МА-41П (3, 3*); C_0(NaCl)= $2{,}0\cdot10^{-2}$ М, V=$1{,}3\cdot10^{-3}$м/с, h=$2{,}0\cdot10^{-3}$м. Образцы мембран: после кондиционирования (а, в), после нагревания в воде при 100 °С в течение 50ч (б, г)

Параметр n, характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [5] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному, определялся как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра. Величина n = 3 характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора. Максимальная степень перемешивания раствора наблюдалась на границе со слабосшитой мембраной МА-41П как до, так и после температурного воздействия, что обусловлено большей долей проводящей фазы на поверхности мембраны S_c=0,28 по сравнению с модифицированной мембраной МА-41М (S_c=0,15) и МА-41 (S_c=0,16). После воздействия температуры несмотря на увеличение доли проводящей поверхности на 8—30 %, для всех исследуемых мембран выявлено уменьшение параметра n по сравнению с кондиционированными образцами. Развитию электроконвекции в данном случае препятствует генерация водородных и гироксильных ионов у поверхности сильноосновных анионообменных мембран вследствие трансформации их фиксированных групп в третичные аминогруппы в условиях высокоинтенсивных токовых режимов.

Образцы мембран представлены кафедрой физической химии Кубанского госуниверситета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-08-05031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колганов В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М.* Влияние природы фиксированных групп анионообменных мембран на спектральный состав оптических шумов электроконвективной нестабильности в электромембранных системах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 4. С. 413—417.

2. *Колганов В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В.* Влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40 на спектральный состав оптических шумов в растворе при интенсивных токовых режимах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 232—237.

3. *Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В.* Диффузионные пограничные слои при электродиализе // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 11. С. 1340—1345.

4. *Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., Petrunya I. P.* The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser-interferometry // Desalination. 2006. V. 192. P. 408—414.

5. *Тимашев С. Ф., Григорьев В. В., Будников Е. Ю.* Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при «запредельной» плотности тока // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 554—561.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

© 2015 Д. Н. Комов, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
e-mail: komov-dnik@yandex.ru, тел.: +7 (927) 1666887

Углеродные наноструктурные сорбенты на основе дисперсных алюмосиликатов и глин, модифицированных продуктами термического разложения различных органических прекурсоров, находят, наряду с активированными углями, все более широкое практическое применение [1]. Каталитические свойства поверхности алюмосиликатов также существенно влияют на структуру нанопористых углеси-ликатных сорбентов. [2]

Объектом исследований в данной работе являлся природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) (Образец 1), а также сорбенты на его основе модифицированные пиролитическим углеродом в условиях каталитической карбонизации. В качестве катализаторов использовались различные соли кобальта, никеля и железа.

В ходе исследований были изучены физико-химические свойства полученных сорбентов. Величину удельной поверхности (табл. 1) определяли на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Для измерения удельной поверхности твердых образцов использовался метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ).

Таблица 1. Значения величины удельной поверхности сорбентов на основе бентонита

Образец	Удельная поверхность S, $м^2/г$	Объем пор $V_{пор}$, $см^3/г$	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5—2.0 нм	2.0—4.0 нм	4.0—8.0 нм	10.0—52.0 нм
Образец 1	53	0.061	9	21	21	49
[Carbon($Ni(NO_3)_2$)]	160	-	-	-	-	-
[Carbon($NiSO_4$)]	176	-	-	-	-	-
[Carbon($NiCl_2$)]	189	0.024	19	44	24	13
[Carbon($Co(NO_3)_2$)]	178	0.020	20	44	23	13
[Carbon($CoSO_4$)]	198	0.025	21	44	22	13
[Carbon($CoCl_2$)]	220	0.031	21	45	21	13
[Carbon($FeCl_3$)]	252	-	-	-	-	-
[Carbon($FeCl_3$)_OH]	275	0.045	21	45	22	12

Как видно из данных табл. 1, модифицирование исходного бентонита низкотемпературным (650 °С) пиролизом различных органических прекурсоров в присутствии солей подгруппы железа приводит к существенному повышению удельной поверхности сорбентов (до 275 $м^2/г$) с основными размерами пор в 1.5—4.0 нм (63—66 %). Такие структурные изменения сорбентов могут быть связаны с низкотемпературной каталитической графитизацией образующейся в процессе пиролиза углеродной фракции. Следует отметить, что природа аниона соли катализатора также влияет на величину удельной поверхности полученного сорбента. Так в ряду анионов: $NO^{3-} < SO_4^{2-} < Cl^-$ происходит увеличение удельной поверхности полученного композитного сорбента после каталитического пиролиза с использованием данной соли никеля (II), кобальта (II), железа (II). Это возможно связано с термической устойчивостью данных солей. Так соль азотнокислого кобальта (II) разлагается при 200—300 °С с образованием CoO, NO_2 и O_2. Образующийся кислород также отрицательно влияет на процесс графитизации. Сернокислый кобальт (II) разлагается уже при 600—700 °С с образованием двойного оксида $(CoCo_2)O_4$, SO_2 и O_2. Хлорид кобальта (II) плавится без разложения. Наибольшую величину удельной поверхности имеют композитные сорбенты, каталитическая графитизация углерода в которых происходила в присутствии хлоридов железа.

В качестве тестирующих катионов при изучении процесса сорбции, модифицированных пиролитическим углеродом сорбентов, были ионы свинца (II) и никеля (II). В ходе изучения кинетики сорбции было установлено, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов анионами происходит в течение 2-х часов. Поэтому при снятии изотерм сорбции время установления адсорбционного равновесия составляло 2 часа.

Таблица 2. Значения предельной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов

Образец	Предельные значения адсорбции ионов свинца (II), мг/г	Предельные значения адсорбции ионов никеля (II), мг/г
Образец 1	7	6
[Carbon($Ni(NO_3)_2$)]	21	18
[Carbon($NiSO_4$)]	22	20
[Carbon($NiCl_2$)]	29	24
[Carbon($Co(NO_3)_2$)]	28	24
[Carbon($CoSO_4$)]	30	26
[Carbon($CoCl_2$)]	33	29
[Carbon($FeCl_3$)]	35	29
[Carbon($FeCl_3$)_OH]	37	35

Как следует из полученных данных, модифицирование бентонита углеродом приводит к увеличению значения предельной адсорбции исследуемых катионов. Наибольшее значение предельной сорбции у образцов, модифицированных хлоридом железа (35—37 мг/г). Высокая сорбционная емкость исследуемых сорбентов по отношению к ионам никеля (II) и свинца (II) в основном определяется высокоразвитой поверхностью модифицированных композитных сорбентов.

Таким образом, пиролитический способ введения углерода с одновременной его каталитической карбонизацией в композитные сорбенты на основе бентонита является перспективным для дальнейшего совершенствования сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саранчук В. И., Ильшов М. А.* Углерод. Донецк: УК Центр, 2006. 400 с.

2. *Стреленко В. В., Ставицкая С. С., Зажигалов В. А.* Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев: Наукова думка, 2008. 304 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ ПО РАДИУСАМ ПОР В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ ТЕРМОПОРОМЕТРИИ И КОНТАКТНОЙ ЭТАЛОННОЙ ПОРОМЕТРИИ

© 2015 Н. А. Кононенко[1], С. А. Шкирская[1], Д. Гранд[2], К. Ларше[2]

[1]Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru, тел.: 8 (861) 2199573
[2]Институт химии и материалов, Университет Париж-Восток, Франция

Количество воды и её распределение в структуре мембран определяет их механические, равновесные и транспортные свойства [1]. Различие в энергетическом состоянии воды, входящей в микропоры мембраны (свободная вода) и в гидратные оболочки фиксированных групп и противоионов (связанная вода) открывает возможность использовать методы термического анализа для количественной оценки распределения пор

по радиусам. Уравнение, связывающее понижение температуры замерзания жидкости в поре с её радиусом, термодинамически обосновано в работе [2] для цилиндрических и шарообразных пор, а метод, позволяющий получить порометрическую кривую из данных ДСК, получил название термопорометрии. Данный метод успешно применен авторами [3] для изучения структуры изопористых полимерных мембран с узким распределением пор по радиусам. Однако применительно к ионообменным мембранам данный метод имеет ряд существенных ограничений. Ионообменные мембраны не относятся к типичным пористым телам и имеют неоднородности на различных пространственных масштабах: от нанопор до микродефектов между частицами смолы, полиэтилена и армирующей тканью в гетерогенных мембранах. Форма или геометрия пор в данном случае является условным понятием, а под радиусом поры понимается некоторый среднестатистический размер каналов или полостей, беспорядочно распределенных в трехмерном полимерном каркасе.

Целью данной работы являлось изучение возможности применения метода термопорометрии для оценки распределения пор по радиусам в сульфокатионитовых мембранах. Объектами исследования являлись мембраны российского производства: гомогенная мембрана МФ-4СК на перфторированной матрице, а также гетерогенная мембрана МК-40, изготовленная из смолы КУ-2 на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, полиэтилена, армированная капроном. Подготовленные по общепринятой методике мембраны находились в H^+-форме и хранились в дистиллированной воде. Измерение термограмм осуществлялось с помощью прибора Diamond DSC Perkin Elmer в интервале температур от –30 до +5 °С со скоростью 0,5 °С/мин. Обработка полученных кривых осуществлялась в соответствии с уравнением:

$$r = k/\Delta T + t$$

где r — радиус поры; ΔT — понижение температуры замерзания воды в поре по сравнению со свободной водой; коэффициенты k и t зависят от природы жидкости и геометрии пор. В параметр k входят теплота плавления жидкости, косинус угла смачивания и поверхностное натяжение на границе жидкость — твердое тело. Параметр t обеспечивает учет толщины адсорбционной пленки внутри поры.

Порометрические кривые, полученные методом термопорометрии, сопоставлены с данными контактной эталонной порометрии для этих же мембран [1, 4]. Основным преимуществом метода термопорометрии является его экспрессность, однако из данных ДСК можно только приближенно оценить распределение пор по радиусам. В то же время метод контактной эталонной порометрии дает достоверную информацию о размерах структурных полостей, согласующуюся с результатами других структурночувствительных методов, и позволяет получить порометрические кривые мембран в более широком диапазоне радиусов пор от 1 нм до 300 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-58-16002 НЦНИЛ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A., Gnusin N. P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // Advances Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3—28.

2. *Brun M., Lallemand A., Quinson J.-F., Eyraud C.* A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry // Thermochim. Acta. 1977. V. 21. P. 59—88.

3. *Grande D., Grigoryeva O., Fainleib A., Gusakova K., Lorthioir C.* Porous thermosets via hydrolytic degradation of poly(e-caprolactone) fragments in cyanurate-based hybrid networks // European Polymer J. 2008. V. 44. P. 3588—3598.

4. *Kononenko N. A., Fomenko M. A., Volfkovich Yu. M.* Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // Advances in Colloid and Interface Sci. 2015. P. 222. P. 425—435.

СОРБЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ НА МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ

© 2015 И. А. Кривоносова, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов

Воронежский государственный университет
e-mail: krivonosova_i@mail.ru, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) давно зарекомендовали себя как высокоселективные сорбенты. Они значительно отличаются от других материалов методами синтеза, структурой и свойствами. Изучение свойств таких материалов является важной задачей аналитической химии. Поскольку одной из главных характеристик полимеров с молекулярными отпечатками является способность «узнавать» молекулы, которые были использованы при их синтезе в качестве молекул-шаблонов, то становится актуальным изучение способности к молекулярному распознаванию ПМО.

Целью работы была оценка сорбционной способности полимеров сравнения ПАК, РД и ДФО, а также полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот на их основе.

В работе были синтезированы полимеры сравнения (ПС) на основе ПАК (ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4’-диаминодифенилоксидом), РД (ароматический сополимер диангидрида дифенилоксида-3,4,3’,4’-тетракарбоновой кислоты с ди(4-амино-) фениловым эфиром резорцина) и ДФО (ароматический сополимер диангидрида дифенилоксида-3,4,3’,4’-тетракарбоновой кислоты с 4,4’-диаминодифенилоксидом), а также полимеры с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот на их основе ($ПМО_{ПАК}$-Palmitic, $ПМО_{ПАК}$-Oleic, $ПМО_{РД}$-Palmitic, $ПМО_{РД}$-Oleic, $ПМО_{ДФО}$-Palmitic, $ПМО_{ДФО}$-Oleic) [1, 2].

Для изучения сорбции жирных кислот полимерами использовали метод прямой кондуктометрии с помощью установки состоящей из конической колбы, внутри которой закреплен электрод, последовательно соединенный с кондуктометром, контроллером аналогового ввода, преобразователем интерфейсов и компьютером [3]. Исходные растворы пальмитиновой кислоты в диапазоне 0,14—0,34 г/л и олеиновой кислоты (0,16—0,86 г/л) готовили растворением точной навески в бутаноле. Измерения проводили в on-line режиме (шаг — 1 с.) при постоянном перемешивании раствора (на электромагнитной мешалке).

Все синтезированные полимеры были исследованы на предмет извлечения из спиртовых растворов жирных кислот, в присутствии которых было осуществлено их получение. Были рассчитаны величины степеней извлечения (R, %), значения коэффициентов распределения (D) и импринтинг-фактора (IF).

При сопоставлении сорбционной способности $ПМО_{ПАК}$ и $ПС_{ПАК}$; $ПМО_{РД}$ и $ПС_{РД}$; $ПМО_{ДФО}$ и $ПС_{ДФО}$ можно отметить, что лучшей сорбционной способностью обладает ПМО на основе ПАК, чем полимер сравнения, а для остальных пар полимеров количество поглощенной кислоты практически совпадает.

А работе было установлено, что значение импринтинг-фактора для полимеров с отпечатками пальмитиновой кислоты увеличивается в ряду $ПМО_{РД}$-Palmitic < $ПМО_{ДФО}$-Palmitic < $ПМО_{ПАК}$-Palmitic, а для полимеров с отпечатками олеиновой кислоты — $ПМО_{ДФО}$-Oleic < $ПМО_{РД}$-Oleic < $ПМО_{ПАК}$-Oleic.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о лучшей сорбционной способности полимеров с молекулярными отпечатками на основе полимера ПАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зяблов А. Н., Дуванова О. В., Володина Л. В., Селеменев В. Ф., Дьяконова О. В.* Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты. Па-

тент на полезную модель № 137946; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУ. № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014. Бюл. № 6. 6 с.

2. *Зяблов А. Н., Дуванова О. В., Володина Л. В., Селеменев В. Ф., Дьяконова О. В.* Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты. Патент на полезную модель № 138636 заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУ. № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8. 6 с.

3. *Кривоносова И. А., Дуванова О. В., Зяблов А. Н., Фалалеев А. В.* Исследование сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 996—1001.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АЛЬФА-ТОКОФЕРОЛУ

© 2015 О. О. Крижановская, А. И. Брыкова, С. И. Карпов, Е. В. Бородина, В. Ф. Селеменев, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет
e-mail: o.krizhanovskaya@gmail.com, тел.: 8 (473) 208932, факс: 8 (473) 208932

Поиск оптимальных путей выделения и определения биологически активных веществ является одной из актуальных задач химии. В связи с этим особое внимание привлекает создание новых селективных сорбентов, позволяющих увеличить эффективность сорбционного разделения. Для этих целей особый интерес представляют наноупорядоченные материалы с большим объемом пор и строгим распределением их по размеру, высокоразвитой поверхностью, доступной для молекул адсорбата. Данные материалы получают путем самосборки мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ), выступающих в качестве темплата, вокруг которого формируется силикатный каркас (рис. 1) [1]. В зависимости от условий синтеза, состава и мольного соотношения компонентов реакционной смеси возможно получение материалов с разными текстурными и, как следствие, сорбционными свойствами.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза мезопористых упорядоченных аналогов MCM-41 и SBA-15 на поверхностные и объемные свойства материалов, а также на сорбционные свойства по отношению к α-токоферолу.

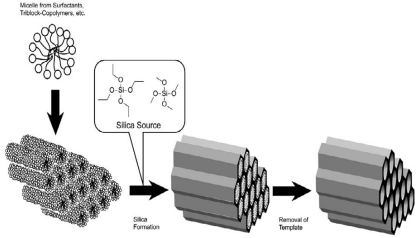


Рис. 1. Общая схема синтеза [2] мезопористых материалов

При сорбции объемных органических молекул на твердых носителях на сорбционные характеристики значительное влияние оказывает доступность пор для молекул адсорбата. На величину удельной площади поверхности, размер пор оказывает влияние длина цепи структуронаправляющего ПАВ, а также введение в реакционную смесь добавок. В связи с чем был проведен синтез мезопористых материалов с использованием цетилтриметиламмония бромида (MCM-41) и триблоксополимера $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (SBA-15) и их аналогов, синтезированных с добавкой биосовместимого полимера поливинилпирролидона. Формирование упорядоченной гексагональной структуры, характерной для материалов этого класса, подтверждено данными рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показано, что полученные материалы характеризуются достаточно высокими величинами удельной площади поверхности (порядка 1000 м^2/г для MCM-41 и 650 м^2/г для SBA-15) и диаметром пор от 4 нм (MCM-41) до 6 нм (SBA-15).

Для управления процессом сорбционного разделения веществ необходимо знать кинетические и равновесные характеристики, а также учитывать характер взаимодействия вещества с сорбентом. В связи с этим было проведено изучение сорбции α-токоферола из гексановых растворов мезопористыми материалами во времени и в равновесных условиях.

Рассмотрение сорбции α-токоферола во времени показало, что упорядоченная структура и довольно большой размер пор обеспечивают высокую скорость массопереноса вещества на исследуемых материалах. Равновесие в системе раствор сорбата-сорбент устанавливается в течение первых 15 минут.

Вид изотерм сорбции α-токоферола на мезопористых материалах указывает на возможный полимолекулярный характер адсорбции вещества. Степень извлечения α-токоферола материалом типа MCM-41 и его аналогом, синтезированном в присутствии поливинилпирролидона, выше, чем для SBA-15 и его аналога, синтезированного с добавкой полимера. Это свидетельствует о большем влиянии величины площади удельной поверхности по сравнению с диаметром пор на сорбционный процесс. Введение поливинилпирролидона в качестве структуроуправляющего агента при получении мезопористого аналога MCM-41 позволяет на 25 % повысить количество сорбируемого вещества по сравнению с исходным материалом. При синтезе аналогов SBA-15 введение поливинилпирролидона способствует уменьшению степени извлечения по сравнению с материалом, синтезированным без добавки. Данный факт может быть обусловлен затрудненностью формирования высокоупорядоченной структуры при одновременном использовании объемных $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ и поливинилпирролидона.

Высокая скорость массопереноса, высокое сродство материалов по отношению к извлекаемому веществу обуславливают возможность применения мезопористых материалов на основе MCM-41 и SBA-15 для сорбционного выделения α-токоферола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beck J. S., Vartuli J. C., Roth J. V.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. // J. Am. Chem. Society. 1992. No. 114. P. 10834—10843.

2. *Vinu A., Mori T., Ariga K.* New families of mesoporous materials. // Science and Technology of Advanced Materials. 2006. V. 7. P. 7753—771.

УСТАНОВКА ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ

© 2015 В. А. Крысанов, Л. Н. Полянский, Т. А. Кравченко, С. В. Хорольская

Воронежский государственный университет
e-mail: krysanov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (473) 208538, факс: 8 (473) 208755

Глубокое удаление молекулярного кислорода, который выступает сильным окислителем и активным химическим реагентом во многих окислительно-восстановительных реакциях, является важной проблемой защиты систем теплоснабжения от кислородной коррозии. Создание малогабаритного, энергоемкого, недорогого устройства, позволяющего осуществлять непрерывную подготовку воды с высокой скоростью филь-

трации и возможностью длительной эксплуатации позволило бы решить существующую проблему.

В настоящий момент времени авторами разработана установка для глубокого удаления растворенного в воде кислорода, проходящая апробацию в замкнутой системе теплоснабжения предприятия.

Принципиальная схема обескислороживающей установки и ее фотография приведены на рис. 1. Внешняя отопительная система 1 замыкается на дополнительный контур с установкой. Вода циркулирует с определенной заданной скоростью. С помощью кислородомера 3 проводится мониторинг кислорода. Фильтры 10 и 17 предназначены для механической очистки; фильтр 11 — для удаления органических и неорганических примесей; фильтры 12 и 16 — ионообменные фильтры смешанного действия для обессоливания воды и улавливания возможных примесных ионов меди и шлама; фильтры 13, 14 и 15 предназначены для удаления растворенного в воде кислорода.

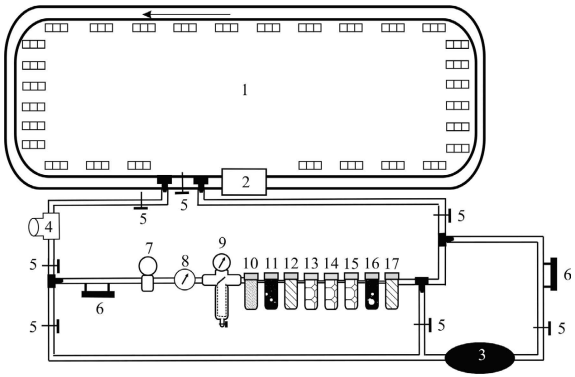
Установка работает следующим образом. В период простоя отопительной системы подпиточная вода из внешнего источника водоснабжения пропускается последовательно через систему фильтров, заполняя далее всю внешнюю систему, с определенной заданной скоростью, на входе и выходе регистрируется содержание кислорода. Вода, подкачиваемая насосом 4, циркулирует до тех пор, пока уровень кислорода не снизится с исходной концентрации до 10 мкг/л, затем с помощью кранов 5 система фильтров отключается. Периодически, при повышении уровня кислорода в результате подсоса, система фильтров вновь включается. Технологические характеристики установки приведены в табл.

Таблица. Технологические характеристики обескислороживающей воду установки и её работы в замкнутой отопительной системе

Высота загрузки одного фильтра, м	0.235
Площадь сечения фильтра, м^2	0.0034
Объем загрузки в один фильтр, л	0.55
Ионообменная емкость НК по водороду ε_{H^+} на насыпной объём, мэкв/см^3	1.05
Емкость по меди ε_{Cu^0} на насыпной объём, мэкв/см^3	5.4
Концентрация кислорода в подпиточной воде, мкг/л	4200
Концентрация кислорода в воде при включении фильтра, мкг/л	<10
Общий объём воды в системе, м^3	0.56
Скорость потока воды, м/ч (л/ч)	20 (68)

Пример рабочего режима с периодическим включением и выключением обескислороживающего фильтра представлен на рис. 2. Вода на входе в систему имела концентрацию кислорода порядка 4200 мкг/л. Спустя 30 часов концентрация кислорода в системе не превышала 5 мкг/л. При выключении установки в течение 10 часов концентрация кислорода возрастала до 250 мкг/л за счет попадания кислорода в систему из окружающей среды. Включение установки снова понижало концентрацию кислорода до требуемого уровня.

Таким образом, сконструированная установка функционирует в периодическом режиме: вводится в действие при повышении концентрации кислорода и отключается при достижении заданного порогового значения, что обеспечивает ее высокий ресурс, коррозионную устойчивость и энергосбережение системы теплоснабжения предприятия.



а



б

Рис. 1. Схема (*а*) и фотография (*б*) обескислороживающей установки:

1 — внешняя замкнутая система, *2* — отопительный котел, *3* — кислородомер, *4* — насос, *5* — регулировочные краны, *6* — ротаметры, *7* — счетчик расхода воды, *8* — термометр, *9—17* — система фильтров

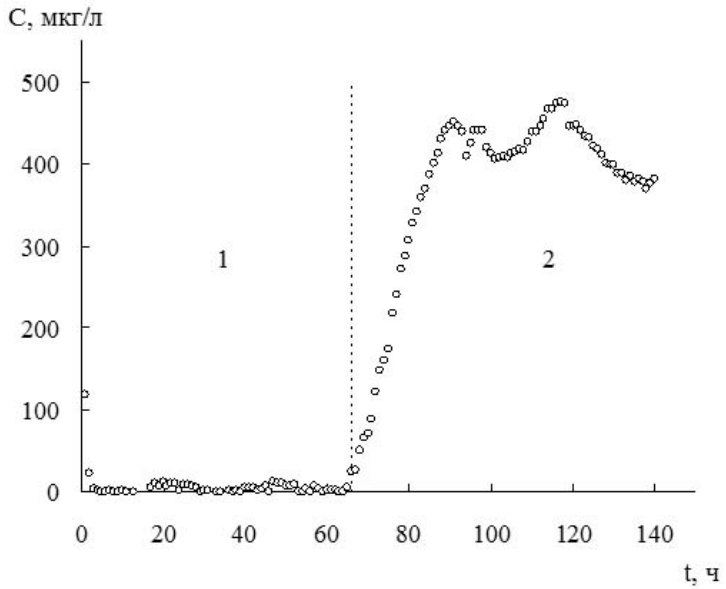


Рис. 2. Концентрация кислорода на выходе из обескислороживающего фильтра в замкнутом водном контуре при пропускании воды через фильтры (1) и при отсутствии протока воды (2). Температура воды 25 °C

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-08-00610_а) и Министерством образования и науки РФ в рамках госзадания ВУЗам на 2014—2016 гг. (проект № 675).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК ERWINIA RHAPONTICI ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДАМИ

© 2015 В. А. Кузнецов[1], О. С. Корнеева[2], О. Ю. Божко[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: kuznets@comch.ru

В настоящей работе проведены исследования по разработке методов иммобилизации бактериальных клеток *Erwinia rhapontici* в структуру ПВП и ПВК. Указанные полимеры характеризуются нетоксичностью и биосовместимостью, что обуславливает их использование в пищевой и медицинской промышленности. Благодаря наличию гидрофобной полимерной цепи макромолекулы и гидрофильных карбонильных групп в структуре данных полимеров возможно физическое связывание бактериальных клеток с полимерной матрицей. Связывание носит кооперативный характер и обусловлен как кулоновским взаимодействием отрицательно заряженной мембраны клетки и положительно заряженными протонами в гидратной оболочки макромолекул полимера, образующейся вокруг карбонильной группы бокового лактамного цикла.

Разработан метод иммобилизации бактериальных клеток *Erwinia rhapontici* в структуру ПВП. Данный метод основан на взаимодействии раствора ПВП в ацетатном буфере (pH = 6,0) с водной дисперсией живых клеток.

ПВК является аналогом ПВП. Отличие заключается в том, что боковой заместитель (лактамный цикл) содержит на две метиленовые группы больше по сравнению с ПВП. Это обуславливает смещение гидрофобно-гидрофильного баланса в сторону гидрофобизации, что приводит к проявлению им свойства к термоосаждению из водных растворов в физиологическом интервале температур (32—36 °C). Указанное свойство способствует выделению иммобилизированных клеток в виде отдельной фазы при нагревании полученной дисперсии. При этом характер взаимодействия клеток с макромолекулами ПВК аналогичен ПВП.

Исследована зависимость активности иммобилизированных клеток от pH среды и температуры. Найдено, что при понижении pH среды меньше 5,5 и повышении более 7,0 происходит резкое ее снижение. В интервале 5,5—7,0 активность остается постоянной. Известно, что нативные клетки *Erwinia rhapontici* активны при температуре 30 °C. Изучение активности иммоби-лизированных клеток в зависимости от температуры показало, что их активность сохраняется до 65 °C. Указанное обстоятельство позволяет существенно ускорить процесс трансформации сахарозы в изомальтулозу за счет повышения температуры осуществления процесса.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА В ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ: СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ОБМЕН

© 2015 В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет
e-mail: vitalyku2011@yandex.ru; тел.: +7(473)2208362

В развитие существующих представлений о природе и механизме конкурирующего транспорта ионов в ионообменнике, в условиях его частичной диссоциации [1], предлагается феноменологическая модель ионита, в которой внутридиффузионный ионный транспорт, осуществляется по трем параллельно действующим механизмам: «свободной» диффузии ионов в диссоциированом состоянии, миграции по неионизированным функциональным группам («несвободной» диффузии) и «координируемой» диффузии — с внедренными коионами в поглощенном из внешнего раствора электролите [2].

В качестве исходной системы, выбран сверхэквивалентный бинарный обмен равнозарядных A и B ионов, при их разделении между проточным раствором тернарного сильного электролита с одним общим коионом X и фазой частично диссоциирующего ионообменника

$$\overline{RA + AX} + BX \Leftrightarrow \overline{RB + BX} + AX \qquad (1)$$

— в условиях поглощения ионообменником противоионов A, B с их общим коионом X из внешнего раствора электролита:

$$\overline{C}_I \overline{C}_X = K_{IX} C_I C_X \quad (I = A, B) \qquad (2)$$

и образования противоионами с фиксированными ионами R ионита ионных пар

$$\overline{R} + \overline{I} \Leftrightarrow \overline{RI} : \overline{C}_{RI} = K_{RI} \overline{C}_I \overline{C}_R \ (I = A, B) \quad (3)$$

различной устойчивости ($K_{RA} \neq K_{RB}$), а также — электронейтральности:

$$\sum_{I=A,B} C_I = C_X, \quad \sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X \qquad (4).$$

При этом, суммарная брутто-ионная концентрация

$$\sum_{I=A,B} \overline{C}_{I+RI} = \sum_{I=A,B} (\overline{C}_I + \overline{C}_{RI}) = a + \overline{C}_X > a \quad (5)$$

и $$\sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X = \sum_{I=A,B} \alpha_I \overline{C}_{I+RI} > \overline{C}_R \quad (6)$$

— в их диссоциированном состоянии, где $\alpha_I = \overline{C}_I / \overline{C}_{I+RI} = 1/(1+K_{RI}\overline{C}_R)$ (7) — степени диссоциации I — брутто-ионной формы ионита $\overline{RI} + \overline{XI} \Leftrightarrow \overline{R} + \overline{X} + \overline{I} : (I = A,B)$ [2].

При описании диффузионного транспорта методом неравновесной термодинамики, в первом приближении, в качестве движущих сил диффузии, были приняты градиенты концентрации ионов в диссоциированной и недиссоциированной составляющих фазы ионита [1], так, что изменение ее состояния в целом описывается системой трех транспортных потоков:

$$\overline{J}_I = -\overline{D}_I grad\overline{C}_I - \overline{D}_{RI} grad\overline{C}_{RI} \qquad (8)$$

и

$$\overline{J}_X = -\overline{D}_X grad\overline{C}_X \qquad (9)$$

— при нарушении эквивалентности обмена:

$$\sum_{I=A,B} \overline{J}_I = \overline{J}_X \neq 0 \qquad (10)$$

и

$$\sum_{I=A,B} grad\overline{C}_{I+RI} = grad\overline{C}_X \neq 0, \qquad (11)$$

где $I, J = A, B : I \neq J$, а $\overline{D}_I / \overline{D}_{RI}$ — коэффициенты переноса ионов в диссоциированной/недиссоциированной составляющей фазы ионообменника.

Показано, что, в условиях частично диссоциирующей среды (1—11), транспортные потоки противоионов (8) могут быть представлены в виде

$$\overline{J}_I = -\overline{D}_{I+RI,X} grad\overline{C}_{I+RI} + \\ +\rho_J(\overline{D}_{J+RJ} - \overline{D}_X) grad\overline{C}_{J+RJ} \qquad (12)$$

с взаимосвязанными движущими силами диффузии — градиентами их брутто-ионных концентраций:

$$\sum_{I=A,B} d_I grad\,\overline{C}_{I+RI} = 0, \qquad (13)$$

где

$$d_I = \overline{D}_{I+RI} - \overline{D}_X + \\ +(\overline{D}_I - \overline{D}_X) \sum_{I=A,B} K_{RI}\alpha_I{}^2 \overline{C}_{I+RI}, \qquad (14)$$

а

$$\overline{D}_{I+RI} = \alpha_I \overline{D}_I + (1-\alpha_I)\overline{D}_{RI} \ (I = A,B) \quad (15)$$

— текущий статистически усредненный индивидуальный коэффициент диффузии противоиона $(I = A,B)$ в элементарном (наноразмерном) объеме фазы ионита с локальным вкладом α_I в перенос механизма «свободной» диффузии, определяемым из (7); $\overline{D}_{I+RI,X}$ — статистическое усреднение коэффициентов диффузии противоионов (15) и коионов $(\overline{D}_X)$:

$$\overline{D}_{I+RI,X} = \rho_I \overline{D}_{I+RI} + (1-\rho_I)\overline{D}_X \qquad (16)$$

с весовыми коэффициентами ρ_I

$$\rho_I = 1 - \frac{(\overline{D}_I - \overline{D}_{RI})\alpha_I^2 K_{RI}\overline{C}_{I+RI}}{\sum_{J=A,B}(\overline{D}_J - \overline{D}_{RJ})\alpha_J^2 K_{RJ}\overline{C}_{J+RJ}}, \quad (17)$$

определяющими индивидуальный вклад каждого из противоионов $(I = A,B)$ в корпоративный внутридиффузионный транспорт и учитывающими проявление факторов влияния в рассматриваемой среде в их совокупности:

$$\sum_{I=A,B} \rho_I = 1.$$

Взаимозависимость движущих сил диффузии позволяет исключить одну них и представить транспортные потоки противоионов в «координируемом» с коионом виде макродиффузионного закона Фика (9):

$$\overline{J}_I = -\overline{D}_{IJ,X} grad\,\overline{C}_{IRI} \ (I,J = A,B) \quad (18)$$

с индивидуальным для противоионов коэффициентом взаимодиффузии

$$D_{IJ,X} = \rho_I \overline{D}_{I+RI} + \rho_J(d_I/d_J)\overline{D}_{J+RJ} + \\ +\rho_J(1-d_I/d_J)\overline{D}_X, \qquad (19)$$

текущее значение которого, по отношению к среднестатистическим индивидуальным коэффициентам диффузии противоионов (15) и коионов (9), также является статистически усредненным и детерминируется факторами влияния в их совокупности, где критерий (14) определяет зависимость между градиентами концентрации коиона и любого из противоионов:

$$grad\overline{C}_X = \sum_{I=A,B} grad\overline{C}_{I+RI} = \\ = (1-d_I/d_J) grad\overline{C}_{I+RI} \ (I,J = A,B),$$

а также условия отсутствия градиентов концентрации коионов в фазе ионита:

$$d_I \equiv d_J \ (I = A,B) \Leftrightarrow \\ \frac{\overline{D}_{I+RI} - \overline{D}_{J+RJ}}{\overline{D}_I - \overline{D}_J} = -\sum_{I=A,B} K_{RI}\alpha_I{}^2 \overline{C}_{I+RI},$$

при которых внутридиффузионный транспорт, как и при эквивалентном обмене $(\overline{C}_X = 0)$ [1], описывается законом Фика (19) с одним общим коэффициентом взаимодиффузии

$$\overline{D}_{IJ,X.} = \overline{D}_{JI,X.} = \rho_I \overline{D}_{I+RI} + \rho_J \overline{D}_{J+RJ},$$

как статистическим усреднением эффективных коэффициентов диффузии противоионов (15): $(I = A,B)$.

При неэквивалентном обмене $(\overline{C}_X \neq 0)$, закон (18) с одним общим для противоионов A и B коэффициентом взаимодиффузии (19) выполняется, прежде всего, при отсутствии различия в их термодинамических и диффузионных характеристиках: $\overline{D}_I = \overline{D}_X, \overline{D}_{RI} = \overline{D}_R, K_{RI} = K_R, \alpha_I = \alpha_{R+X}$ [1—2] ($I = A,B$). При этом, коэффициент взаимодиффузии

$$\overline{D}_{AB} \equiv \overline{D}_{BA} = const(t)$$

— по всему объему ионита и, в соответствии с (15—16), выражает статистически среднее эффективных коэффициентов диффузионного транспорта $\{\overline{D}_I, \overline{D}_{RI}, \overline{D}_X\}$ ионов A и B:

$$\overline{D}_{AB} = \frac{\overline{C}_R}{a+\overline{C}_X}\overline{D}_I + \frac{a-\overline{C}_R}{a+\overline{C}_X}\overline{D}_{RI} + \frac{\overline{C}_X}{a+\overline{C}_X}\overline{D}_X$$

— по трем параллельно-действующим механизмам, где статистические коэффициенты при диффузионных — $\overline{D}_I, \overline{D}_{RI}, \overline{D}_X$ выражают индивидуальный вклад механизмов «свободной», «несвободной» и «координируемой» диффузии, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф.* Модель неравновесной термодинамики конкурирующего диффузионного транспорта в ионообменниках // Сорбционнные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 779—783.

2. *Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф.* Феномен сверхэквивалентного обмена в частично диссоциирующих ионообменных средах // Там же, 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 94—99.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕОБМЕННОГО И ОБМЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ

© 2015 В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет
e-mail: vitalyku2011@yandex.ru; тел.: 8(473) 2208362

Выявлены особенности равновесного распределения двух равнозарядных ионов при их сверхэквивалентном обмене между раствором тернарного сильного электролита с одним общим коионом X и частично диссоциирующим ионообменником:

$$\overline{RA + AX} + BX \Leftrightarrow \overline{RB + BX} + AX$$

в условиях поглощения противоионов A и B с их общим коионом X из внешнего раствора электролита

$$\overline{C}_I \overline{C}_X = K_{IX} C_I C_X \quad (I = A,B)$$

и образования противоионами с фиксированными ионами R в ионите ионных пар

$$\overline{R} + \overline{I} \Leftrightarrow \overline{RI} : \overline{C}_{RI} = K_{RI}\overline{C}_I\overline{C}_R \ \ (I = A,B)$$

различной устойчивости ($K_{RA} \neq K_{RB}$), а также — материального балланса на функциональных группах:

$$a - \overline{C}_R = \sum_{I=A,B} \overline{C}_{RI} \ \ (I = A,B)$$

и электронейтральности в обеих фазах:

$$\sum C_I = C_X \ \ \sum \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X .$$

Обозначения: C_I $\overline{C}_I$ — концентрации I-го иона в диссоциированном состоянии во внешнем растворе электролита и ионите, соответственно $(I = A,B,X)$; $\overline{C}_{RI}$ — в его ассоциированном состоянии, а $\overline{C}_{I+RI} = \overline{C}_I + \overline{C}_{RI}$ — его брутто-ионные концентрации в ионите $(I = A,B)$ [1].

Показано, что изотерма сорбции описывается по Никольскому уравнением лэнгмюровского вида

$$\overline{C}_{B+RB} / (a + \overline{C}_X) = \\ = \left\langle K_{B/A} \right\rangle C_{\mathbf{B}} / [C_X + (\left\langle K_{B/A} \right\rangle - 1)C_{\mathbf{B}}]$$

с непостоянными

$$\left\langle K_{B/A} \right\rangle = (\overline{C}_{B+RB} / \overline{C}_{A+RA}) / (C_B / C_A) = \\ = K_{A,B}(1 + K_{RB}\overline{C}_R) / (1 + K_{RA}\overline{C}_R)$$

— брутто-ионным коэффициентом разделения и $(a + \overline{C}_X)$ — сорбционной емкостью, зависящими от концентрации диссоциированных функциональных групп $(\overline{C}_R)$ и поглощенного электролита $(\overline{C}_X)$.

Функции состояния равновесия в системе $\overline{C}_R$ и $\overline{C}_X$ взаимозависимы:

$$\overline{C}_R = a\overline{C}_X / (\overline{C}_X + C_X \sum_I K_{RI}K_{XI}C_I) = \\ = C_X \sum_I K_{XI}C_I / \overline{C}_X - \overline{C}_X ,$$

где $\overline{C}_X$ связана с термодинамическими факторами влияния

$$\{a, C_X, C_I, K_{IX}, K_{RI} : I = A,B\}$$

уравнением

$$\overline{C}_X^3 + (a + C_X \sum_I K_{RI}K_{IX}C_I)\overline{C}_X^2 = \\ = C_X \sum_I K_{XI}C_I / \overline{C}_X - \overline{C}_X , \qquad (1)$$

аналитическое решение которого выражается явно тригонометрической функцией [1].

Полученные результаты могут быть использованы как инструмент идентификации термодинамических констант поглощения электролита, устойчивости образуемых ионных пар в ионите

$$\{K_{IX}, K_{RI} : I = A,B\} ,$$

межфазного $K_{A,B} = K_{BX} / K_{AX} = (\overline{C}_B / \overline{C}_A) / (C_B / C_A)$ и внутрифазового $\overline{K}_{A,B} = K_{RB} / K_{RA} = (\overline{C}_{RB} / \overline{C}_{RA}) / (\overline{C}_B / \overline{C}_A)$ обмена противоионов из решения обратных задач к уравнению (1) при

$$(C_I = 0 : I = A) \text{ и } (C_I = 0 : I = B)$$

стандартными методами регрессионного анализа в среде Excel — с последующим количественным анализом/прогнозом равновесного состояния фазы ионообменника

$$(\overline{C}_X, \overline{C}_R, \overline{C}_R + \overline{C}_X, a - \overline{C}_R, a + \overline{C}_X)$$

и состава каждой из составляющих его фазы

$$(\overline{C}_I, \overline{C}_{RI} : I = A,B)$$

в широком диапазоне реальных концентраций внешнего раствора электролита

$$(C_X, C_I : I = A,B)$$

— в режиме реального времени [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф. Феномен сверхэквивалентного обмена в частично диссоциирующих ионообменных средах // Сорбционнные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 94—99.

ЗАРЯДЫ КОИОНОВ КАК ФАКТОР ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ

© 2015 В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет
e-mail: vitalyku2011@yandex.ru; тел.: 8(473) 2208362

Одной из актуальных проблем химии ионообменных материалов является управление их селективностью по коэффициенту разделения

$$K_{B/A} = (\overline{C}_B / C_B) / (\overline{C}_A / C_A)$$

при обмене

$$\overline{(z_B / z_R)R_{z_A}A_{z_R}} + (z_A / z_X)B_{z_X}X_{z_B} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \overline{(z_A / z_R)R_{z_B}B}_{z_R} + (z_B / z_X)A_{z_X}X_{z_A}$$

из-за неясности его взаимосвязи с термодинамической константой обмена $K_{A,B} = (\overline{C}_B^{z_A} / \overline{C}_A^{z_B}) / (C_B^{z_A} / C_A^{z_B})$, особенно, когда не только противоионы $(z_B \neq z_A)$ [1], но и не участвующие в обмене коионы в растворе и ионите имеют разные заряды $(z_X \neq z_R)$ — в условиях электронейтральности фаз:

$$\sum_{I=A,B} z_I C_I = z_X C_X$$

и

$$\sum_{I=A,B} z_I \overline{C}_I = z_R \overline{C}_R .$$

Показано, что искомая взаимосвязь может быть выражена в неявном виде:

$$K_{B/A} = K_{B/A}^{(0)} / [1 + (K_{B/A} - 1)n_B]^{z_B/z_A - 1} = \\ = K_{B/A}^{(0)}[1 + (1 / K_{B/A} - 1)N_B]^{z_B/z_A - 1} , \qquad (1)$$

где факторы влияния, учитываются в их совокупности более общим, чем в [1], критерием подобия

$$K_{B/A}^{(0)} = K_{A,B}^{1/z_A}(z_R\overline{C}_R / z_X C_X)^{z_B/z_A - 1} \qquad (2)$$

в изотерме ионообменной сорбции Никольского:

$$N_B / (1 - N_B)^{z_B/z_A} = K_{B/A}^{(0)} n_B / (1 - n_B)^{z_B/z_A} , (3)$$

равным значению $K_{B/A}$ при $n_B \approx N_B \approx 0$;
где $n_B = z_B C_B / z_X C_X$, $N_B = z_B \overline{C}_B / z_R \overline{C}_R$ — эквивалентные доли B-иона в растворе и ионите.

Из найденной взаимосвязи (1) следует, что при полной диссоциации ионита обращение его селективности с изменением ионного состава невозможно и проявление фактора электроселективности при $z_B \neq z_A$, идентифицируемое ее коэффициентом

$$k_{B/A} = K_{B/A} / K_{A,B}^{1/z}$$

приводит либо к уменьшению значения

$$K_{B/A} = k_{B/A}K_{A,B}^{1/z_A}$$

$$\Leftrightarrow dK_{B/A} / dN_B < 0 < (K_{B/A}^{(0)} - 1)(z_B / z_A - 1)$$

— по мере превращения ионита в конечную B-форму либо — к его увеличению: $dK_{B/A} / dN_B > 0 > (K_{B/A}^{(0)} - 1)(z_B / z_A - 1)$ от значения $K_{B/A}^{(0)}$ с

$$k_{B/A}^{(0)} = (z_R\overline{C}_R / z_X C_X)^{z_B/z_A - 1}$$

до конечного —

$$K_{B/A}^{(1)} = [K_{B/A}^{(0)}]^{z_A/z_B}$$

с

$$k_{B/A}^{(1)} = K_{A,B}^{1/z_B - 1/z_A}(z_R\overline{C}_R / z_X C_X)^{1 - z_A/z_B}$$

— при $n_B \approx N_B \approx 1$.

При этом, изотерма сорбции выпуклая, с проявлением селективности ионита к сорбируемому иону B тогда и только тогда, когда

$$K_{A,B}^{1/z_A}k_{B/A}^{(0)} = K_{A,B}^{1/z_A}(z_R\overline{C}_R / z_X C_X)^{z_B/z_A - 1} > 1$$

— при любом ионном составе ионита.

И наоборот, при

$$K_{A,B}^{1/z_A}k_{B/A}^{(0)} = K_{A,B}^{1/z_A}(z_R\overline{C}_R / z_X C_X)^{z_B/z_A - 1} < 1$$

— изотерма вогнутая, с проявлением селективности к десорбируемому иону A.

Полученные результаты выявляют двойственную природу разделения многозарядных ионов — как частично химическую, выразив его основной показатель в виде произведения показателей химического сродства н электроселективности:

$$K_{B/A} = k_{B/A}K_{A,B}^{1/z_A} \qquad (4).$$

При одинаковом химическом сродстве к противоионам A и B ($K_{A,B} = 1$) их разделение осуществляется по чисто электростатическому механизму — под действием электрических полей коионов разных фаз, в зависимости от отношения их коионных сил ($z_R\overline{C}_R / z_X C_X$) и зарядов разделяемых противоионов (z_B / z_A). При этом, отношения зарядов противоионов (z_B / z_A), а так же — коионов (z_R / z_X) и их концентраций ($\overline{C}_R / C_X$) являются регуляторами проявления электроселективности по ее коэффициенту (4) с возможностями ее обращения и смены типа изотермы сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузьминых В. А., Селеменев В. Ф.* Фактор электроселективности при обмене многозарядных ионов // Сорбционнные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 926—932.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА

© 2015 В. И. Кукуев. И. А. Попова, А. В. Подопригора

Воронежский государственный университет
e-mail: cormed@mail.ru, тел.: 8 (473) 206105, факс: 8 (473) 201507

Серебро играет важную роль в различных областях. Велико его значение и в медицине, где в первую очередь интерес представляют его бактерицидные свойства, обусловленные, с одной стороны, высокой концентрацией ионов серебра, поступающих в раствор из наночастиц, с другой — пролонгированным сроком такого рода воздействия [1].

Свойства наночастиц определяются их структурой. В данной работе мы поставили цель построить распределение по размерам наночастиц серебра на поверхности полимера — полиметилметакрилата, применяемого для изготовления базисов съемных протезов. Наночастицы серебра на поверхности полимера получали восстановлением нитрата серебра мягкими органическими восстановителями в водном растворе.

Исходными данными служили растровые микрофотографии, полученные в режиме вторично-электронного изображения на приборе LEO SUPRA-50VP. Одна из таких микрофотографий представлена на рис. 1, где отчетливо видно довольно большое количество мелких частиц, равномерно распределенных по поверхности.

Выбранные участки микрофотографий были обработаны с помощью программы FemtoScan Online. Программа позволяет распознавать изменения контраста в локальных областях поверхности, которые интерпретируются как изображения наночастиц. При этом мы модифицировали программу таким образом, чтобы конечным результатом расчетов была площадь каждой частицы серебра, которую затем преобразовывали в диаметр частицы, исходя из предположения о сферичности большинства частиц.

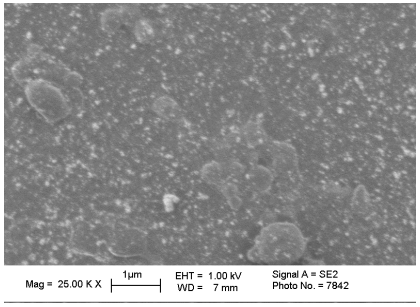


Рис. 1. Растровая микрофотография поверхности полимера с частицами серебра

Выбор участков для обработки проводили таким образом, чтобы исключить систематические ошибки, связанные с наличием границ раздела между глобулами, из которых состоит полимер, малыми частицами самого полимера, загрязнениями и пр. Другими словами, выбирали ровные участки без видимых дефектов. Всего было обработано 16 участков на 10 микрофотографиях.

Результаты расчетов представлены в таблице, где показаны усредненные данные по всем 16 участкам. Мы не можем полностью исключить вероятность того, что в расчетах присутствуют данные только для отдельных нанокристаллов, а не их ассоциатов. В то же время проведенные нами ранее детальные исследования структуры [2] показали, что видимые частицы серебра представляют собой в подавляющем большинстве случаев отдельные нанокристаллы, но не их ассоциаты.

Таблица. Расчетный диаметр частиц и их поверхностная концентрация

Диаметр частиц, нм	Концентрация частиц, 10^7, м$^{-2}$
16.22	0.29
19.87	0.12
40.93	1.49
50.12	0.68
57.88	0.37
64.71	0.31
70.89	0.19
76.57	0.18
81.86	0.16
86.82	0.16
95.98	0.18
104.35	0.12
135.72	0.12

Графически зависимость размеров нанокристаллов от их концентрации показана на рис. 2. Эта зависимость — кривая с максимумом в области 40 нм. Такая зависимость с максимумом для распределения наночастиц серебра, но при формировании их в растворах, была установлена ранее в нескольких работах, например, в [3].

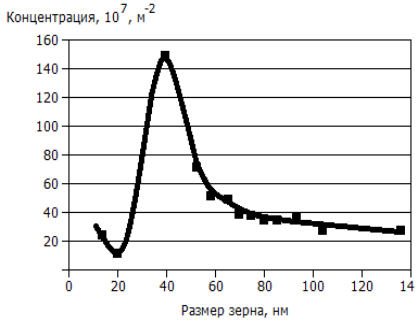


Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц серебра на поверхности полимера

Для частиц на поверхности полимера кривая распределения с максимумом определенно указывает на то, что механизм их образования связан со стадией прекращения на определенном этапе возникновения новых частиц. Поступление материала на поверхность вызывает не образование новых нанокристаллов, а рост уже имеющихся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Благитко Е. М., Бурмистров В. А., Колесников А. П., Михайлов Ю. И., Родионов П. П.* Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004, 256 с.

2. *Кукуев В. И., Попова И. А., Подопригора А. В.* Структура наночастиц серебра на поверхности полимера // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 2. С. 160—164.

3. *Горлов И. Ф., Ананян М. А., Чмулев И. С.* Получение наночастиц серебра для использования в производстве фиброузных оболочек // Научный журнал КубГАУ. 2012. № 75(01). С. 1—13.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

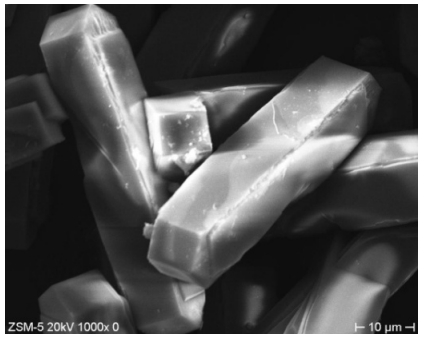
© 2015 Д. Г. Куликов[1], Г. И. Глушков[1], Д. А. Жукалин[1], Е. Н. Бормонтов[1], Дж. Тамахрая[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Carl v.Ossietzky University, Oldenburg, Germany
e-mail: me144@phys.vsu.ru

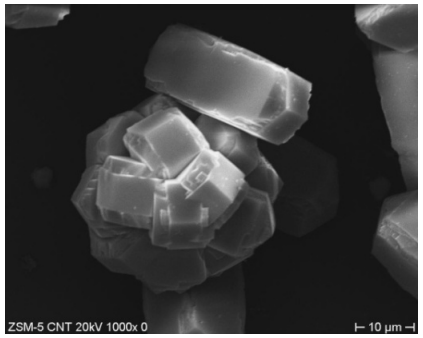
Быстрые темпы развития промышленности ведут к росту загрязнения окружающей среды. Важную роль в постиндустриальной этапе развития экономик играет возможность определения содержащихся в воздушной среде токсикантов и их компонентного состава. В данной области идёт активный поиск эффективных сенсоров. Одним из переспекивных материалов в сенсорике являются цеолиты, которые благодаря своей объёмной нанопористой структуре являются эфективными сорбентами, ионообменниками и катализаторами.[1] Эти материалы являются экологичными, дешевыми и технологически доступными. Актуальным является вопрос активации и усиления их функциональных свойств [2].

В настоящей работе объектом исследования является ZSM-5 — нанопористый цеолит, относящийся к группе каркасных алюмосиликатов, синтезированный автоклавным методом[3]. Активация цеолита осуществлялась путем добавления в процессе роста массива коротких углеродных нанотрубок, фуллеренов C60 и C70, диспергированных в водном растворе аммиака. Параметры синтеза: температура 180 °C, время — 120 часов.

Морфология полученных структур исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3200N. При исследовании морфологии поверхности на электронном микроскопе на образцы напылялась плёнка золота толщиной 20нм.



PURE ZSM-5



ZSM-5 with CNT

Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение ZSM-5 и композитов ZSM-5/УНТ при автоклавном синтезе

При автоклавном синтезе ZSM-5 без добавления УНТ наблюдается формированиее неклассических сферических структур (рис. 1 — PURE ZSM-5). При добавлении УНТ обнаружено, что образование подобных сферических структур также возможно, однако, их морфология поверхности сильно отличается (рис. 1 — ZSM-5/CNT): весь сфероид композита ZSM-5/УНТ состоит из стержневых структур длиной до 4 мкм. Механизм подобного изменения отражен в работе по исследованию наноструктур сформированных из коллоидных растворов диоксида кремния и углеродных нанотрубок [4].

Для исследования каталитической активности использовался метод конверсии 2-метил-3-бутин-2-ол (МВОН) [5]. Эксперимент реакции МВОН был проведен в неподвижной установке [6]. При исследовании каталитической активности методом МВОН в качестве внутреннего стандарта установки использован толуол. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890.

Выявленные морфологические и структурные изменения приводят к уменьшению сорбционной емкости и каталитической активности синтезированных композитных материалов ZSM-5/УНТ. Наряду с изменениями морфологии наблюдается и изменение каталитических свойств, что является индикатором позиционного расположения в цеолитах наноматериалов с различными размерами. Каталитическая активность закономерно уменшилась и достигает минимума в системе ZSM-5/C60, что позволяет рассматривать синтезируемые цеолиты как матрицу для размещения фуллеренов C60 для получения 2D-структур фуллеренов

Работа выполнена при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского Союза (проект FP7-IRSES-295260 «ECONANOSORB»)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang S., Peng Y.* Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment // Chemical Engineering Journal. V. 156. No. 1. 2010. P. 11—24.

2. *Zhukalin D. A., Kulikov D. G., Bityutskaya L. A., Bogatikov E. V., Anisimov M. V., Novikova L. A., Belchinskaya L. I., Roessner F.* The catalytic properties of nanomaterials doped by carbon nanotubes // Materials of national conference with international participation «Chemistry, physics and technology of the surface.» 2013. P. 19.

3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: 1976, 781 с.

4. *Жукалин Д. А., Тучин А. В., Голощапов Д. Л., Битюцкая Л. А.* Формирование наноструктур из коллоидных растворов диоксида кремния и углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 4. С. 1—6.

5. *Huang M., Kaliaguine S.* Reactions of methylbutynol on alkaliexchanged zeolites. A Lewis acid-base selectivity study. // Catal. Lett. 1993. V. 18. P. 3373—389

6. *Kuśtrowski P., Chmielarz L., Bozek E., Sawalha M., Roessner F.* Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH3 and CO_2 // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. No. 2. P. 263—281.

ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫХ АППАРАТОВ ОТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ

© 2015 П. И. Кулинцов, П. П. Кулинцов, Г. А. Бобринская

Воронежский государственный университет
e-mail: kulintsov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (952) 5441843

В процессе деминерализации растворов различного состава в проточных электродиализных аппаратах (ЭДА) используют автоматизированные системы контроля величин электропроводности и pH рассола и дилюата. При создании подобных систем важной задачей является установление зависимости вольтамперных характеристик (ВАХ) от гидродинамических режимов работы, таких как скорость протока *v*. С помощью ВАХ возможно определение предельных электродиффузионных плотностей тока $i_{пр}$, при ко-

торых перенапряжение диффузии на границе раздела мембрана-раствор достигает значений, препятствующих дальнейшему приращению тока целевых ионов. При увеличении приложенного к мембране напряжения происходит частичное разложение воды на H^+ и OH^- ионы, что приводит к нецелевому транспорту и понижению выхода по току (КПД) процесса.

При увеличении скорости протока вдоль поверхности мембраны уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к снижению электрического сопротивления границы. В случае ламинарного течения бинарного раствора вдоль гладких поверхностей гомогенных мембран расчетные значения предельных плотностей тока практически не отличаются от экспериментальных. Поверхность гетерогенных мембран имеет значительные топологические отличия, что вынуждает искать экспериментальные зависимости, не всегда согласующиеся с теорией. Для изучения влияния гидродинамических условий и диффузионных ограничений на границу раздела фаз используется вращающийся мембранный диск (ВМД) [1, 2].

Плотность предельного диффузионного тока в системе с ВМД и раствором бинарного электролита может быть рассчитана теоретически и пропорциональна корню квадратному угловой скорости вращения диска $\omega^{1/2}$ [3]. В проточном ЭДА при скорости протока v аналогичная зависимость может быть получена экспериментально:

$$i_{пр} = k\sqrt{v}. \qquad (1)$$

Данные зависимости были получены для модельного раствора 0,01М NaCl на экспериментальном ЭДА, состоящем из пакета в десять пар мембран МК40 и МА41П. В текущей работе при различных гидродинамических режимах были изучены ВАХ и зависимости pH от плотности тока в гальванодинамических режимах при постоянных скоростях развертки по току, i_p = 0,11 мА/(с*см^2) и i_p = 0,22 мА/(с*см^2).

Анионообменные мембраны МА41П на основе макропористого анионита АВ-17—2П хорошо зарекомендовали себя при деминерализации растворов сложного состава, таких как молочная сыворотка [4]. Контроль pH в ходе электродиализа электролитов сложного состава предоставляет альтернативную возможность отслеживания величины предельного тока в случае, если предельные токи на кривых ВАХ выражены не четко. Однако скорость отклика pH на изменение электрохимического режима переноса ионов зависит от перемешивания и объема перерабатываемых растворов. При использовании этого метода на практике следует учитывать, что значения предельного тока будут отличаться от реального на некоторую величину, определяемую предварительной калибровкой.

Типичные ВАХ $U(i)$ и зависимости pH(i), полученные нами при одинаковой скорости протока 0,9 см/с, но разных скоростях развертки, представлены на рисунках 1 и 2. Кривые ВАХ практически идентичны, однако при большей скорости развертки время отклика регистрации pH выше, и вычисленное значение $i_{пр}$ отличается на большую величину.

Серия кривых ВАХ при различных скоростях протока v устанавливает зависимость $i_{пр}(v)$. При ламинарном течении раствора вдоль поверхности должно выполняться условие (1). Как видно на рисунке 3, исследованные гидродинамические режимы удовлетворяют этому условию, однако при больших скоростях протока оно нарушается. Вычисленный коэффициент пропорциональности k = 1,80 ± 0,03 мА*с$^{1/2}$/см$^{5/2}$. В системе с ВМД соответствующий коэффициент может быть получен теоретически из выражения

$$i_{пр} = 0{,}62Fz_1D_{эфф}^{2/3}\upsilon^{-1/6}C^0\frac{1}{t'_1-t_1}\omega^{1/2}, \qquad (2)$$

где F — постоянная Фарадея, υ — кинематическая вязкость раствора, C^0 — концентрация электролита в объеме раствора, z_1 — зарядовое число противоиона, z_2 — зарядовое число коиона, $D_{эфф}=(z_1-z_2)D_1D_2/(z_1D_1-z_2D_2)$ — эффективный коэффициент диффузии электролита, t_1, t'_1 — числа переноса противоиона в растворе и мембране соответственно. Для мембраны МА41П при исследовании на ВМД коэффициент перед $\omega^{1/2}$ в (2) равен 1,7 мА·см$^{-2}$(рад/с)$^{-1/2}$.

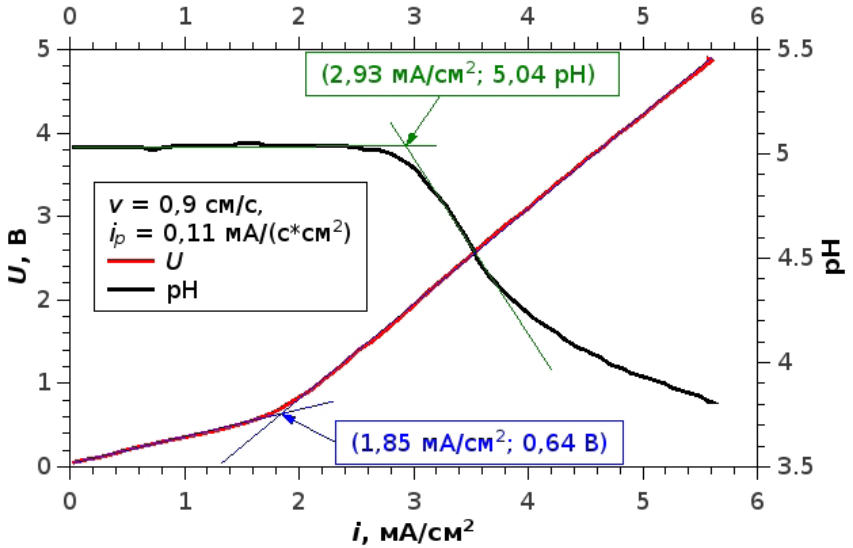


Рис. 1. ВАХ и зависимость pH от плотности тока при развертке по току 0,11 мА/(с*см^2) и линейной скорости протока 0,9 см/с

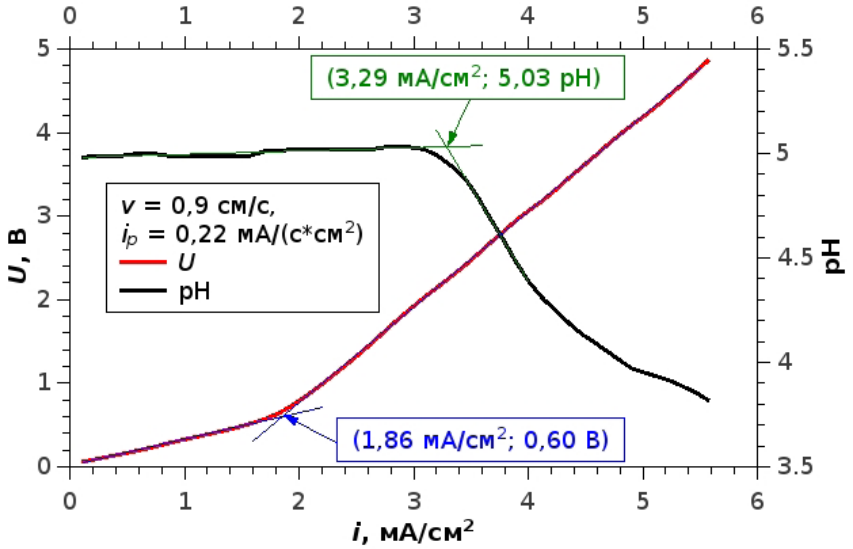


Рис. 2. ВАХ и зависимость pH от плотности тока при развертке по току 0,22 мА/(с*см^2) и линейной скорости протока 0,9 см/с

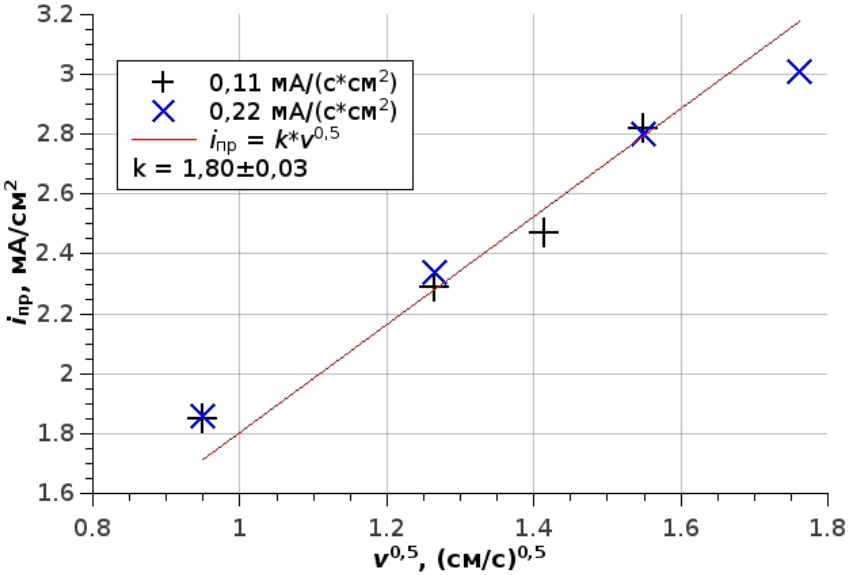


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока от корня квадратного линейной скорости протока

Перенос результатов, полученных на ВМД, на зависимости для проточных ЭДА производится пропорциональным изменением угла наклона теоретической кривой. Таким образом, на основе теоретических зависимостей ВМД можно составить рекомендации для промышленных ЭДА, работающих в режиме ламинарных течений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бобрешова О. В., Кулинцов П. И.* Установка с вращающейся мембраной для изучения диффузионной проницаемости мембран // Журнал физической химии. 1987. Т. 61. № . 1. С. 277.

2. *Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Шарафан М. В.* Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1494—1500.

3. *Бобрешова О. В., Лынова Л. А., Аристов И. В., Кулинцов П. И.* Вольтамперометрия кислого глицинсодержащего раствора в системе с вращающимся мембранным диском // Теория и практика сорбционных процессов. 1998. № 23. С. 186—200.

4. *Богославский А. А., Кулинцов П. И., Артемова Е. П.* Сухая творожная сыворотка без горечи и кислоты // Молочная река. 2013. № 3 (51). С. 46—47.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ПРОТОНА В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

© 2015 П. П. Кулинцов, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет
e-mail: kulintsov@chem.vsu.ru, тел.: 8 (952) 5441843

Для предсказания электропроводности катионообменных мембран применяются феноменологические модели [1, 2], включающие в качестве заданного параметра энергию активации скачка протона между двумя соседними атомами кислорода. Передача протона между молекулами воды происходит по эстафетному механизму. В сульфокатионообменнике на акт переноса протона влияют фиксированные сульфогруппы, осуществляется диссоциация и ассоциация фиксированных групп. Энергии активации переноса заряда могут быть получены в вычислительном эксперименте на компьютере.

Подвижность носителей заряда при компьютерном моделировании определяется либо методами молекулярной динамики, либо методами квантовой химии. Молекулярно-динамический подход к моделированию подвижности носителей зарядов имеет ряд ограничений. В частности невозможно полноценно учесть вклад диссоциации молекул, которая происходит при эстафетной передаче протонов. В расчетах подвижности протонов в таком случае применяется квантово-химический анализ [3], позволяющий получить энергии активации отдельных стадий актов переноса заряда.

В программном пакете с открытым кодом *NWChem* [4] методом функционала плотности вычислены энергии активации элементарных актов эстафетной передачи протона между двумя сульфогруппами через молекулы воды. Были рассмотрены два типа матриц сульфокатионообменников: на основе политетрафторэтилена (марки мембран *МФ-4СК*, *Nafion*) и сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом (марки мембран *МК-40*, *CR61-CMP*). Фрагменты фиксированных боковых групп полимерной матрицы представляли собой молекулы трифторметансульфоной кислоты CF_3SO_3H и метилбензолсульфоной кислоты $CH_3C_6H_4SO_3H$ соответственно. Изучаемые системы состояли из двух одинаковых анионов сульфокислот, одного протона и одной или двух молекул воды. Заряд был равен –1. Начальные состояния изображены на рисунке 1.

Энергии структур минимизировались при оптимизации геометрии с использованием гибридного функционала обменно-корреляционной энергии B3LYP в базисе 6—31++G(d, p). Полностью оптимизированные структуры обладали симметрией достаточной, чтобы было невозможно описать акт передачи протона из-за одинаковых значений плотности заряда вблизи каждого из анионов. Поэтому два аниона располагались на расстоянии друг от друга при фиксировании положений крайних атомов углерода. Между сульфогруппами находились две молекулы воды и протон. Начиная с определенного фиксированного расстояния один из анионов ассоциировался с протоном, в результате чего образовывалась система с несимметричным распределением заряда между сульфогруппами.

Методом струны (string) оптимизировались траектории движения атомов вдоль координаты химической реакции ξ. Фиксировалось положение только крайних атомов углерода, остальные атомы могли свободно перемещаться. При этом расстояние между сульфогруппами удовлетворяло экспериментальным значениям 0,7—1,2 нм. Протон отрывался от одного из анионов и эстафетно передавался через молекулы воды к другому аниону, образуя новую молекулу кислоты. Система проходила через энергетический барьер, соответствующий энергии активации реакции E^a. Для сопоставления результатов, полученных для разных систем, значение E^a делилось на количество протонов n_p, участвовавших в реакции, $E^a_p = E^a_p/n_p$. Полу-

ченные величины E^a_p предсказывают значения, подставленные в феноменологические модели для расчета протонной проводимости мембраны *Nafion* [2].

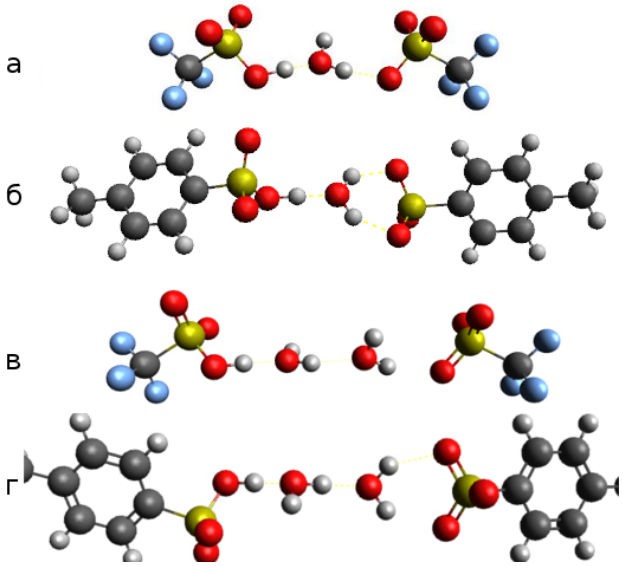


Рис. 1. Начальные состояния оптимизированных структур: (а) $2CF_3SO_3^- + H^+ + H_2O$; (б) $2CH_3C_6H_4SO_3^- + H^+ + H_2O$; (в) $2CF_3SO_3^- + H^+ + 2H_2O$; (г) $2CH_3C_6H_4SO_3^- + H^+ + 2H_2O$

Результаты сведены в таблицу 1, где указаны также расстояния между фиксированными атомами углерода $d_{C\text{-}C}$ и свободными атомами серы сульфогрупп $d_{S\text{-}S}$. Расстояния $d_{S\text{-}S}$ изменяются при движении вдоль координаты реакции ξ из-за колебаний сульфогрупп в ходе реакции, поэтому их значения указаны с интервалами разбросов. При увеличении фиксированного расстояния между анионами энергии активации нелинейно растут. Трифторметансульфоновая кислота обладает сильными кислотными свойствами в сравнение с метилбензолсульфоновой, поэтому энергии активации реакций для нее значительно ниже. Соответственно, электропроводность перфторированного катионообменника будет выше.

Таблица 1. Значения энергий активации в исследованных системах

Система	n_p	$d_{C\text{-}C}$, нм	$d_{S\text{-}S}$, нм	E^a, кДж/моль	E^a_p, кДж/моль
$2CF_3SO_3^- + H^+ + H_2O$	2	1,00	0,68 ± 0,01	2,66	1,33
$2CH_3C_6H_4SO_3^- + H^+ + H_2O$	2	1,80	0,67 ± 0,01	13,29	6,65
$2CF_3SO_3^- + H^+ + 2H_2O$	3	1,20	0,89 ± 0,01	6,74	2,25
		1,25	0,95 ± 0,01	19,34	6,45
		1,30	0,96 ± 0,01	30,98	10,33
$2CH_3C_6H_4SO_3^- + H^+ + 2H_2O$	3	2,05	0,87 ± 0,01	19,17	6,39
		2,10	0,90 ± 0,01	33,51	11,17

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eikerling M., Kornyshev A. A.* Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane // J. of electroanalytical chemistry. 2001. V. 502. No. 1. P. 1—14.

2. *Eikerling M., Kornyshev A. A., Kuznetsov A. M., et al.* Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes // The Journal of Physical Chemistry B. 2001. V. 105. No. 17. P. 3646—3662.

3. *Habenicht B. F., Paddison S. J.* 10.39 — Molecular and Mesoscale Modeling of Proton Exchange Membranes // Polymer Science: A Comprehensive Reference / Ed. by Krzysztof Matyjaszewski, Martin Moller. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 777—810.

4. *Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., et al.* NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Computer Physics Communications. 2010. V. 181. No. 9. P. 1477—1489.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ В СИЛИКАЛИТЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ

© 2015 Д. С. Купова, Е. В. Богатиков, А. Н. Шебанов

Воронежский государственный университет
e-mail: me144@phys.vsu.ru, тел.: 8 (473) 2208481

Синтетические гидрофобные цеолиты перспективны в качестве материала адсорбента для создания газочувствительного сенсора углеводородов [1]. К таким материалам относится силикалит — синтетический цеолит, решетка которого обладает структурой ZSM-5. При разработке сенсора важно подобрать условия проведения регенерации сорбента. Для повышения эффективности десорбции предложено использование импульсного нагрева.

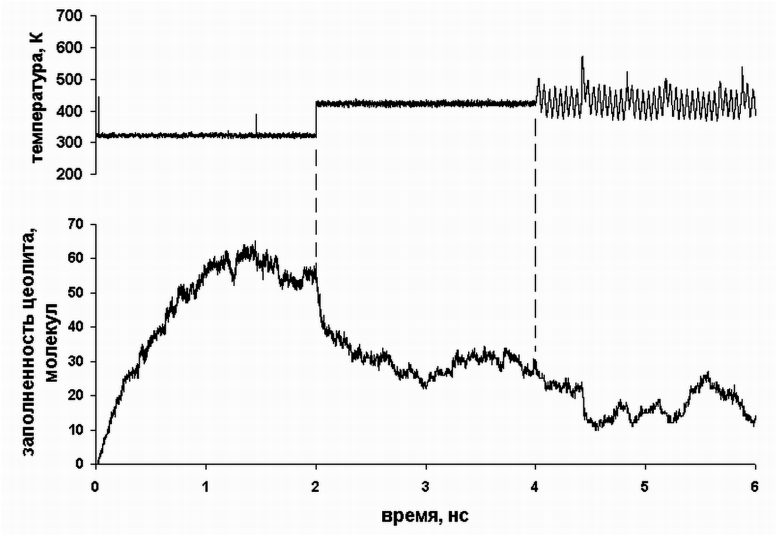


Рис. 1. Кинетика сорбционно-десорбционных процессов метана в силикалите

Молекулярно-динамическое моделирование процесса десорбции проводилось в пакете LAMMPS [2]. Система содержит решетку из 8 элементарных ячеек силикалита и 1000 молекул метана. Использовались потенциалы взаимодействия, приведенные в работе [3]. Предварительно проведен процесс адсорбции при постоянной температуре T=323 K, которая в работе [3] была определена как оптимальная. После достижения максимальной загрузки силикалита молекулами метана проведена десорбция (при T=423 K) до достижения равновесной заполненности цеолита метаном. Далее использовались осцилляции температуры без изменения среднего значения температуры. Результаты моделирования приведены на рис. 1. В момент начала осцилляций температуры снижается заполненность цеолита метаном. Физическая причина повышения эффективности десорбции при осцилляциях температуры состоит в различии скоростей адсорбции и десорбции. Процесс поглощения молекул при снижении температуры происходит более медленно, чем выход молекул из внутрипорового пространства сорбента при повышении температуры. В результате, несмотря на неизменную среднюю температуру системы, эффективность десорбции при осцилляциях температуры возрастает.

Таким образом, применение импульсного нагрева при регенерации сорбента в интегральных сенсорах на основе силикалита может решить проблему теплоотвода за счет снижения средней температуры десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reib S., Hagen G., Moos R.* Zeolite-based Impedimetric Gas Sensor Device in Low-cost Technology for Hydrocarbon Gas Detection // Sensors. 2008. V. 8. P. 7904—7916.

2. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1—19.

3. *Куцова Д. С., Богатиков Е. В., Шебанов А. Н.* Моделирование сорбции метансодержащей воздушной смеси силикалитом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 2. С. 165—170.

СЕТЧАТЫЙ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ КАК НОСИТЕЛЬ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

© 2015 П. О. Кущев, В. А. Кузнецов

Воронежский государственный университет
e-mail: kuznets@comch.ru, тел.: 8 (473) 2208956

Лиганд-защищенные наночастицы металлов и их оксидов — интенсивно развиваемая в последние годы область физикохимии наноразмерного состояния. Структурная организация таких наноразмерных частиц — серьезнейшая проблема, без решения которой трудно определить и оптимизировать области их практического использования. Необходимость повышения устойчивости нанокомпозитов и контроля за обратимыми переходами в таких системах привлекает все более пристальное внимание к поиску путей управления их морфологией структурной организацией и архитектурой.

Палладий находит широкое применение во многих химических и химико-технологических процессах в качестве катализатора. Использование палладия находящегося в макросостоянии малоэффективно. Поэтому актуальным является получение наночастиц, обладающих несоизмеримо большей удельной поверхностью. Наличие значительной удельной поверхности и, как следствие, высокой удельной поверхностной энергии обуславливает их малую устойчивость и склонность к агрегации. С целью придания устойчивости наночастицам палладия их необходимо закреплять на какой-либо жесткой матрице. В качестве последней может служить полимерный носитель. В связи с этим исследован процесс формирования наночастиц палладия, нанесенных на полимерные наносферы сетчатого ПВК, стабилизированного ГМПАА.

На первом этапе происходит специфическая сорбция ионов Pd^{2+} на поверхности полимерных частиц за счет образования солевых связей карбоксильных групп. При действии гипофосфита натрия в кислой среде на ионы палладия, закрепленные на полимерных наносферах, происходит восстановление ионов Pd^{2+} до Pd^0 по следующим совокупным окислительно-восстановительным реакциям:

$$Pd^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Pd^0 + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+$$
$$2H_2PO_2^- + H^+ \rightarrow P^0 + H_2PO_3^- + 1/2H_2 + H_2O$$
$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2$$

Полученные полимер-Pd нанокомпозиты представляют собой наносферы с упорядоченным расположением наночастиц Pd размером 3—5 нм, о чем свидетельствуют данные ПЭМ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ N-ВИНИЛФОРМАМИДА И N-ВИНИЛАЗОЛАМИ

© 2015 М. С. Лавлинская, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

Проблема снижения вредного воздействия химических и фармацевтических производств на окружающую среду и повышения уровня их экологической чистоты остро стоит уже долгие годы. Одним из способов решения этой задачи является внедрение в технологические процессы так называемой «зеленой» химии, и, в частности, экстракции. Она подразумевает под собой замену экстрагентов-растворителей на безвредные для человека и природы водные системы. Для этого могут быть применены полимеры на основе N-виниламидов, которые являются водорастворимыми и нетоксичными с высокой комплексообразующей способностью. В результате применения полимеров становится возможным заменить токсичные растворители в экстракционных системах.

Целью данного исследования состояла в изучении экстракции *L*-гистидина в водно-солевых системах, содержащих сополимеры N-винилформамида (**ВФ**) с N-винилимидазолом (**ВИ**) и с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (**ВДМП**). Гистидин является незаменимой аминокислотой, являющейся прекурсором гистамина — важнейшего медиатора аллергических реакций в живых организмах.

Радикальной растворной сополимеризацией под действием инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты получены сополимеры ВФ-ВИ и ВИ-ВДМП с мольным соотношением сомономеров 1:9—9:1. Характеристическая вязкость [η] образцов ВФ-ВИ лежит в интервале 0.28—0.83 дл/г (этанол, 20 °C), ВФ-ВДМП — 0.12—0.40 дл/г (хлороформ, 20 °C). Состав сополимеров определен методами УФ- и ИК-спектроскопии. Сополимеры ВФ-ВИ являются водорастворимыми во всей области составов. Образцы ВФ-ВДМП растворяются в воде при содержании звеньев ВФ в макроцепи 55 % мол. и выше. Все водорастворимые полимеры использованы в экстракционных водно-солевых системах для извлечения гистидина из водных сред.

Жидкостную экстракцию проводили в присутствии высаливателя сульфата аммония, при соотношении фаз 10:4 и температуре 20 °C. В случае систем на основе ВФ-ВИ

величины степени извлечения R и коэффициента распределения D возрастают с увеличением содержания звеньев ВИ в макроцепи и достигают своего максимального значения (R = 98.2 %, D = 118) при содержании ВИ 95 % мол. При экстракции сополимерами ВФ-ВДМП параметры R и D увеличиваются с содержанием в макроцепи звеньев ВФ. В этом случае максимальные значения экстракционных параметров при извлечении гистидина составляют 94 % и 99 соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА БАВ ПЛОДОВ РЯБИНЫ ЧЕРНОПЛОДНОЙ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2015 Е. Е. Логвинова, Т. А. Брежнева, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет

Рябина черноплодная или Арония черноплодная (Aronia melanocarpa) — плодовое дерево или кустарник, основной вид рода Арония семейства Розоцветные. Родовое название происходит от греч.Αροσ- помощь, польза; видовой эпитет образован из двух слов: греч. Μελανοσ — черный и Ќαρποσ — плод. Лекарственным сырьем являются плоды.

По данным литературы, плоды содержат до 10 % сахаров, витамин Р, витамины С, Е, РР, а также витамины гр. В. Арония отличается большим набором микроэлементов (B, F, I, Fe, Cu, Mn, Mo), содержит гликозид амигдалин. Однако наиболее перспективными по проявляемой фармакологической активности группами БАВ являются полифенольные соединения: антоцианы, флавоноиды, дубильные вещества и органические кислоты [1].

Наиболее часто для качественного химического анализа полифенольных соединений используют реакции с 10 % раствором ацетата свинца, 10 % раствором гидроксида натрия.

Ввиду того, что в химический состав плодов аронии входит большое количество полифенольных соединений и других классов, которые также взаимодействуют с 10 % раствором ацетата свинца, данная качественная реакция не является избирательной. Поэтому целесообразным было использование для идентификации данных групп БАВ метода тонкослойной хроматографии.

Качественный состав плодов аронии может зависеть от сорта, ареала произрастания культуры, климатических условий и типа почв, на котором произрастало анализируемое лекарственное растительное сырье. Поскольку арония является ширококультивируемым растением, выращиваемым в различных регионах РФ, исследование в данном направлении можно считать актуальным.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было исследование качественного состава БАВ плодов рябины черноплодной, произраставшей в различных регионах России, методом тонкослойной хроматографии.

Объектами исследования служили образцы высушенных плодов рябины черноплодной, заготовленных на территории Воронежской области, Калининградской области, республики Адыгея и Алтайского края в период сентябрь — октябрь 2014 г. Лекарственное растительное сырье было стандартизовано по ГФ XI [2].

Ввиду того, что основной группой БАВ, придающей плодам густую темную окраску, являются антоциановые соединения, на первом этапе исследований осуществили качественный анализ именно этой группы веществ плодов аронии.

Извлечение антоцианов из сырья проводили по методике, используемой для их количественного определения [3].

Для качественной идентификации антоцианов в плодах аронии использовали метод тонкослойной хроматографии на пластинках марки «Sorbifil». Элюирование проводили в системе: н-бутанол- кислота уксусная ледяная — вода (4:1:1), объем нанесения пробы

10мкл [4]. Высота подъема фронта растворителя — 8 см. Зоны антоцианов на пластине обнаруживались в виде ярко окрашенных пятен, не требующих проявления [5]. Общий вид полученной хроматограммы представлен на рисунке 1:

Анализируя данные рис. 1 можно сделать вывод о том, что на хроматограмме всех четырех образцов обнаружено по 4 зоны с окрашиванием, характерным для антоциновых соединений, (Rf= 0,43; 0,51; 0,59; 0,85).

На хроматограмме извлечения из образца, заготовленного на территории Воронежской области, наблюдается появление еще двух их 3 на рисунке пятен, имеющих характерную для антоциановых соединений окраску и не наблюдающихся у остальных анализируемых образцов (Rf=0,14; 0,27), что свидетельствует о различии в качественном составе антоциановых соединений исследуемых образцов.

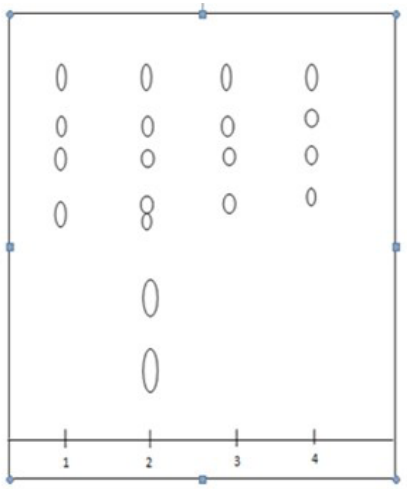


Рис. 1. Результаты ТСХ-анализа антоцианов в спиртовых извлечениях из высушенных плодов Рябины черноплодной:

1 — извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Адыгеи; 2 — извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Воронежской области; 3 — извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Алтайского края; 4 — извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Калининградской области

На следующем этапе исследования провели качественное определение флавоноидов плодов аронии.

Извлечение флавоноидов из сырья проводили путем экстрагированием 70 % спиртом этиловым на кипящей водяной бане в течение 60 минут. Полнота извлечения флавоноидов из сырья в данных условиях была подтверждена ранее проведенными экспериментами.

Для качественной идентификации флавоноидов в плодах аронии использовали метод тонкослойной хроматографии на пластинках марки «Sorbifil». Элюирование проводили в системе: этилацетат — кислота муравьиная — вода (10:3:2). Высота подъема фронта растворителя — 8 см. В качестве стандартных образцов использовали 0,05 % растворы ГСО рутина, кверцетина, лютеолина-7-гликозида. Исследуемое спиртовое извлечение из сырья наносили на пластину в количестве 10 мкл. Детектирующим реагентом служил 2 % спиртовой раствор алюминия хлорида, при обработке которым флавоноиды проявлялись в виде голубых пятен, святящихся в УФ-свете. Полученные результаты представлены на рисунке 2:

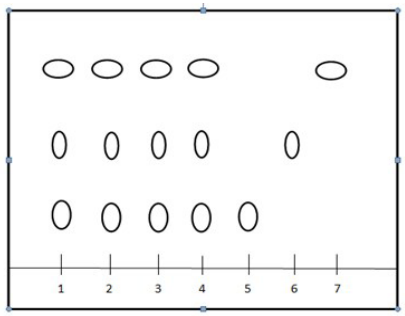


Рис. 2. Результаты ТСХ-анализа флавоноидов в спиртовых извлечениях из высушенных плодов Рябины черноплодной:

1-извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории республики Адыгея; 2- извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Воронежской области; 3- извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Алтайского края; 4 –извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Калининградской области; 5—0,05 % раствор РСО рутина; 6—0,05 % раствор РСО лютеолин — 7- гликозида; 7—0,05 % раствор РСО кверцетина

Анализируя данные рис. 2, можно сделать вывод о том, что на хроматограмме извлечений из всех анализируемых образцов плодов аронии обнаруживается 3 зоны, дающих характерное для флавоноидов свечение в УФ-свете. Сравнение R_f зон флавоноидов в исследуемом и стандартных образцах позволило сделать вывод о наличии в плодах аронии рутина, кверцетина и лютеолин-7-гликозида. По качественному составу флавоноидов образцы, заготовленные в разных регионах, различий не имели.

Следующей группой исследуемых БАВ являлись дубильные вещества. Дубильные вещества — высокомолекулярные, генетически связанные между собой природные фенольные соединения, обладающие дубящими свойствами. Дубильные вещества широко распространены в растительном царстве, обладают вяжущим вкусом, характерным для плодов аронии.

По существующей классификации все природные дубильные вещества делят на две большие группы: конденсированные и гидролизуемые [5].

Лишь в очень немногих растениях имеется одна группа дубильных веществ. Значительно чаще в одном и том же объекте содержатся конденсированные и гидролизуемые дубильные вещества совместно, обычно с преобладанием той или иной группы, что осложняет разделение суммы дубильных веществ на отдельные компоненты. В связи с этим представлялась интересной попытка разделения суммы дубильных веществ плодов аронии с использованием метода тонкослойной хроматографии.

Извлечение дубильных веществ из сырья проводили путем экстрагированием водой на кипящей водяной бане в течение 60 минут. Полнота извлечения суммы дубильных веществ из сырья в данных условиях была подтверждена ранее проведенными экспериментами.

Анализ проводили на пластинах марки «Sorbifil». Высота подъема растворителя 8 см. В качестве стандартных образцов использовали спиртовой раствор танина и галловой кислоты. Исследуемую вытяжку наносили в виде водного раствора (1:10) в количестве 10 мкл. Элюирование проводили в системе: этилацетат — кислота муравьиная — вода (8:1:2). После элюирования пластины высушивали в сушильном шкафу до полного исчезновения запаха растворителя. В качестве детектирующего реагента использовали спиртовой 1 % раствор железоаммонийных квасцов. Дубильные вещества проявлялись в виде пятен черно-синего цвета на желтом фоне пластины. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1. Элюирующие системы, используемые для определения дубильных веществ плодов аронии

№ п/п	Состав элюента	Полярность
1	н-бутанол — кислота уксусная — вода (10:3:7)	6,42
2	н-бутанол — кислота уксусная — вода (4:1:2)	6,00
3	н-бутанол — кислота уксусная — вода (40:12:28)	6,42
4	Вода — кислота муравьиная — этилацетат (5:10:85)	4,55
5	Этилацетат — кислота муравьиная — вода (80:10:10)	5,14
6	Хлороформ — вода — спирт этиловый (60:30:20)	5,8
7	Диэтиловый эфир — кислота уксусная — гексан — этилацетат (20:20:20:40)	3,24
8	Этилацетат- кислота муравьиная — вода (8:1:2)	5,6
9	Этилацетат- кислота муравьиная — вода (8:1:1,5)	5,38
10	Этилацетат- кислота муравьиная — вода (8:1:1)	5,1
11	Этилацетат- кислота муравьиная — вода (8:1:0,5)	4,87

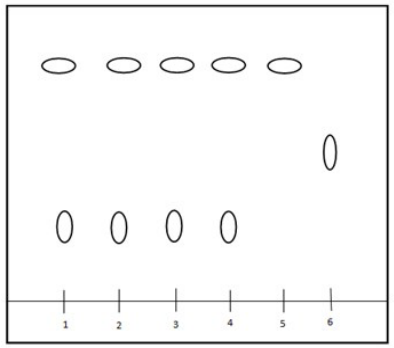


Рис. 3. Результаты ТСХ-анализа дубильных веществ в водных извлечениях из высушенных плодов Рябины черноплодной:

1-извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории республики Адыгея; 2- извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Воронежской области; 3- извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Алтайского края; 4 –извлечение из плодов аронии, заготовленных на территории Калининградской области; 5- РСО кислоты галловой; 6- РСО танина

В ходе анализа на пластине для всех четырех образцов были обнаружены два черно-синих пятна, одно из которых соответствовало по значению Rf кислоте галловой (Rf=0,89). Второе пятно идентифицировано не было.

Органические кислоты — соединения алифатического или ароматического ряда, характеризующиеся наличием в молекуле одной или нескольких карбоксильных групп. Данная группа БАВ широко распространена в растениях. Не являются исключением и плоды аронии, обладающие кисло-сладким вкусом

В различных органах растений органические кислоты содержатся в виде комплекса и распределены неравномерно: в плодах и ягодах преобладают свободные кислоты, в листьях содержатся главным образом связанные кислоты [6]. Именно поэтому на следующем этапе представлялось интересным провести определение и разделение суммы органических кислот плодов аронии на отдельные компоненты методом тонкослойной хроматографии.

Извлечение органических кислот из сырья проводили путем экстрагированием водой (1:10) на кипящей водяной бане в течение 120 минут. Полнота извлечения суммы органических кислот из сырья в данных условиях была подтверждена ранее проведенными экспериментами.

Для качественной идентификации органических кислот в плодах аронии использовали метод тонкослойной хроматографии на пластинках марки «Sorbifil». Элюирование проводили в системе: Этилацетат — кислота уксусная — кислота муравьиная — вода (100:11:11:25). Высота подъема фронта растворителя — 8 см. В качестве стандартных образцов использовали ГСО щавелевой, аскорбиновой, лимонной кислот. Исследуемое водное извлечение из сырья наносили на пластину в количестве 20 мкл. Детектирующим реагентом служил спиртовой раствор бромкрезолового зеленого 0,2 %. Пластинки высушивали в сушильном шкафу до исчезновения запаха растворителя. При этом органические кислоты проявлялись в виде пятен желтого цвета на синем фоне пластинки. Общий вид полученной хроматограмы представлен на рис. 4.

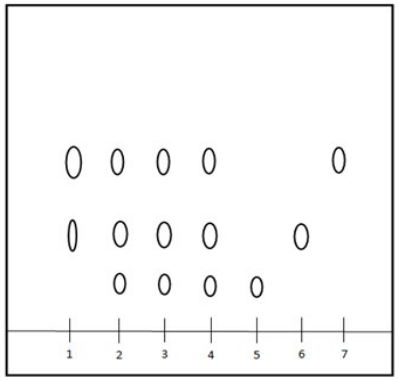


Рис. 4. Результаты ТСХ-анализа органических кислот в водных извлечениях из высушенных плодов Рябины черноплодной:

1-извлечение из плодов, заготовленных на территории Воронежской области; 2 — извлечение из плодов, заготовленных на территории республики Адыгея; 3 — извлечение из плодов, заготовленных на территории Алтайского края; 4 — извлечение из плодов, заготовленных на территории Калининградской области; 5 — РСО щавелевой кислоты; 6- РСО лимонной кислоты; 7 — РСО аскорбиновой кислоты

Таблица 2. Элюирующие системы

№ п/п	Состав элюента	Полярность
1	н-бутанол — кислота уксусная ледяная — вода (5:0,5:2)	5,72
2	н-бутанол — кислота уксусная ледяная — вода (4:1:5)	7,26
3	н-бутанол — кислота муравьиная (3:1)	4,43
4	н-бутанол — кислота муравьиная — вода (250:25:297)	7,25
5	Этилацетат — кислота муравьиная (4:1)	4,72
6	Этилацетат — кислота муравьиная — вода (3:1:1)	5,88
7	Этилацетат — кислота уксусная — кислота муравьиная — вода (100:11:11:25)	5,62
8	Гексан — диэтиловый эфир (8:2)	0,34
9	Хлороформ — спирт этиловый (9:1)	4,12

Анализируя данные рис. 4, можно сделать вывод о том, что состав органических кислот в извлечениях из высушенных плодов аронии, заготовленных в различных местах произрастания, несколько отличен. Так, при извлечении из плодов, заготовленных на территории Воронежской области, обнаружены 2 зоны, соответствующие по величине Rf ГСО кислоты лимонной, аскорбиновой (Rf= 0,28; 0,56, соответственно). Для остальных образцов наблюдалось три зоны, соответствующие по величине Rf ГСО щавелевой, лимонной, аскорбиновой кислот.

Таким образом, на основании данных проведенного исследования, можно сделать вывод о том, что качественный состав флавоноидов и дубильных веществ не зависит от места произрастания. На качественный состав антоциановых соединений и органических кислот оказывает влияние место произрастание, а, предположительно, тип почв, на котором произрастало растение.

В результате исследований были подобраны оптимальные условия для хроматографического разделения дубильных веществ и органических кислот высушенных плодов рябины черноплодной.

Методом ТСХ проведено определение антоцианов, флавоноидов, дубильных веществ и органических кислот плодов Aronia melanocarpa, заготовленных на территории Воронежской, Калининградской области, республики Адыгея и Алтайского края.

Проведена идентификация ряда индивидуальных веществ исследуемых классов БАВ аронии.

Установлена взаимосвязь качественного состава органических кислот и антоциановых соединений плодов рябины черноплодной от места произрастания, а, предположительно, от типа почвы и климатических условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куркин В. А.* Фармакогнозия учебник для фармацевтических вузов и факультетов. Самара: СамГМУ, 2004. 277 С.

2. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1989. Вып. 2: Лекарственное растительное сырьё. 400С.

3. *Логвинова Е. Е. и др.* Выбор оптимальных условий извлечения антоциановых соединений из высушенных и свежесобранных плодов рябины черноплодной // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация, 2014. № 1. С. 122—125.

4. *Логвинова Е. Е. и др.* Определение антоциановых соединений плодов Aronia melanocarpa методом тонкослойной хроматографии // Сборник материалов XIV Конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием. 2014. С. 210—212.

5. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии. М.: Мир, 1999. 405 с.

6. *Яковлев Г. П.* Фармакогнозия: учебное пособие. СПб.: СпецЛит, 2006. 845 с.

АНИЗОТРОПНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА РАСТВОРОВ КИСЛОТ

© 2015 Н. В. Лоза, С. А. Лоза, Н. А. Кононенко, А. В. Магалянов, М. А. Андреева, Н. В. Гайдук, Н. А. Назарова, Е. В. Мазанка

Кубанский государственный университет
e-mail: Nata_Loza@mail.ru, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

Электромембранные технологии являются наиболее эффективными и экологичными методами разделения и концентрирования веществ. Состояние поверхности мембран оказывает существенное влияние на эффективность электромембранных процессов. В данной работе выполнено исследование влияния поверхностного модифицирования гетерогенных и гомогенных сульфокатионитовых мембран полианилином на их электротранспортных свойств и эффективность электродиализной переработки кислых растворов.

Образцы анизотропных композитов были получены в условиях внешнего электрического поля образцы анизотропных композитов на основе полианилина (ПАн) и мембран МФ-4СК и МК-40 непосредственно в электродиализном аппарате [1]. Модификация мембран осуществлялась окислительной полимеризацией анилина (0.01М анилин в 0.025М серной кислоте) под действием бихромата калия (0.002М $K_2Cr_2O_7$ в 0.025М серной кислоте) in situ при средней плотности тока 125 А/м^2. Общее время синтеза полианилина для гетерогенной мембраны МК-40/ПАн и МФ-4СК/ПАн-2 составило 2 часа, для композита МФ-4СК/ПАн-1 — 1 час. Для выявления роли поверхностного слоя полианилина в изменении свойств мембраны было выполнено исследование концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости базовых мембран и композитов на их основе в растворах серной кислоты.

На основании полученных данных был выбран режим синтеза полианилина в поверхностных слоях мембран, позволяющий снизить диффузионную проницаемость композитов при относительном сохранении их электропроводности, что должно обеспечить высокую эффективность применения таких образцов в процессах электродиализа растворов кислот. При этом оптимальным временем проведения процесса полимеризации анилина для гетерогенной мембраны является 2 часа, а для гомогенной — 1 час.

Отдельным вопросом, имеющим как фундаментальный характер, так и большое прикладное значение, является изучение стабильности характеристик модифицированных мембран. Исследование электротранспортных свойств композитных мембран после их хранения в течении 6 месяцев в сильно разбавленном растворе серной кислоты показало, что для композита на основе гетерогенной электродиализной мембраны МК-40 происходит увеличение коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности в среднем на 20 % во всей области исследованных концентраций по сравнению с данными, полученными непосредственно после синтеза полианилина. Но значения этих величин для композита остались ниже, чем для исходной мембраны МК-40 в среднем на 25 % и 7 % соответственно. Для исходной мембраны МК-40 обнаружена деструкция образца, которая не наблюдалась для композита. Таким образом, введение полианилина увеличивает стабильность образца, что может продлить срок эксплуатации электродиализатора. Исследование стабильности проводящих свойств композитов на основе гомогенных и гетерогенных мембран показало, что хранение в течение 1.5—2 лет не приводит к существенным изменениям проводимости образцов, что делает возможным использование этих материалов в реальных техноло-

гических процессах и различных электрохимических устройствах.

Исследование процесса деминерализации растворов серной кислоты с применением исходных и композитных мембран показало, что применение анизотропных композитов более эффективно в интенсивных токовых режимах, поскольку при этом происходит увеличение выхода по току, а также уменьшение энергозатрат на деминерализацию [2]. При этом обнаружена асимметрия массообменных и энергетических характеристик процесса электродиализа в зависимости от ориентации композитных мембран модифицированным слоем по отношению к потоку противоионов.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края, проект № 13-08-96540-р-юг-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лоза Н. В., Лоза С. А., Кононенко Н. А.* Заявка № 2014129703 на выдачу патента РФ на изобретение «Способ изменения характеристик электродиализатора с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами». Приоритет от 18.07.2014.

2. *Лоза Н. В., Лоза С. А., Кононенко Н. А., Магалянов А. В.* Перенос ионов через анизотропные композиты на основе гетерогенных мембран и полианилина в растворе серной кислоты // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т 5. № 3. С. 202—207.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОФИЛИРОВАННЫХ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН

© 2015 С. А. Лоза, В. И. Заболоцкий, Н. В. Лоза, С. С. Мельников, А. В. Магалянов

Кубанский государственный университет
e-mail: s_loza@mail.ru, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

Профилированные мембраны применяются в процессах электродиализной переработки разбавленных растворов электролитов из-за их высокой удельной поверхности и возможности значительного увеличения массопереноса за счёт развития электроконвекции при интенсивных токовых режимах [1, 2]. В настоящее время промышленно такие мембраны не выпускаются. Профилированные мембраны можно получать путем прессования сухих или набухших коммерческих мембран. У мембран, полученных способом прессования в набухшем состоянии [3] наряду с достоинствами существует ряд недостатков, основным из которых является высокая диффузионная проницаемость, что приводит к ухудшению их селективности. Однако этот недостаток можно устранить, если после профилирования катионообменной гетерогенной мембраны МК-40 (МК-40П) нанести на её поверхность раствор полиэлектролита в органическом растворителе (МК-40ПМ) [4]. Исследование исходных и модифицированных полиэлектролитом мембран методом атомно-силовой микроскопии показало, что наблюдается существенное изменение морфологии поверхности. Так фактор шероховатости мембраны после её модифицирования уменьшается в 2—10 раз для различных участков поверхности.

Для полученных композитов были исследованы концентрационные зависимости электропроводности (рис.1) и диффузионной проницаемости (рис.2). Так как мембрана анизотропна, измерение диффузионных характеристик мембраны проводили при различной ориентации мембраны к потоку противоионов. Диффузионная проницаемость профилированных мембран уменьшается после модифицирования примерно в 2 раза и наблюдается её асимметрия. После модифицирования мембраны её влагоёмкость (W) уменьшается, а электропроводность в разбавленных растворах возрастает, что связано с частичным вытеснением воды из мезо- и макропор модификатором. Из таблицы 1 видно, что после профилирования доля свободного раствора в мембране (f_2) увеличивается в 3 раза, а после модифицирования несколько уменьшается. Данные контактной эталонной порометрии также свидетельствуют об увеличении доли мезо- и макропор в результате профилирования.

Таблица 1. Транспортно-структурные параметры ионообменных мембран

Мембрана	f_1	f_2	$\kappa_{изо}$, См/м	$C_{изо}$, М	W, %
МК-40	0.92	0.08	0.57	0.057	32.9
МК-40М	0.95	0.05	0.59	0.060	32.6
МК-40Р	0.76	0.24	0.48	0.049	39.8
МК-40РМ	0.81	0.19	0.55	0.056	38.7

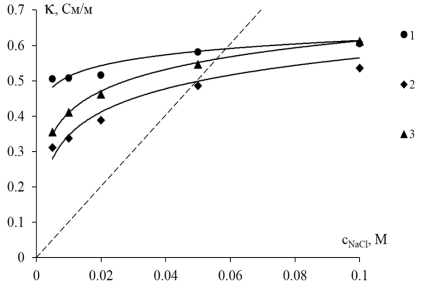


Рис. 1. Зависимость электропроводности мембран, измеренная ртутно-контактным методом от концентрации равновесного раствора: 1 — МК-40, 2 –МК-40П, 3 — МК-40ПМ, пунктир — раствор NaCl

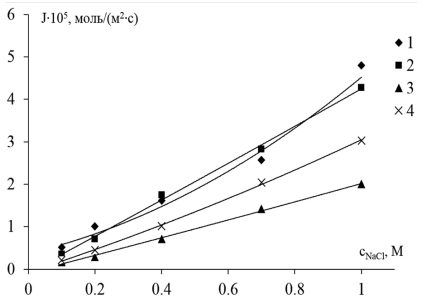


Рис. 2. Зависимость потока соли через профилированные мембраны в диффузионной ячейке от концентрации равновесного раствора: 1 — МК-40П (профиль к соли), 2 — МК-40П (профиль к дистилляту), 3 — МК-40ПМ(профиль к соли), 4 — МК-40ПМ (профиль к дистилляту)

Таким образом, полученные композитные профилированные мембраны обладают улучшенным набором электрохимических характеристик. Так, в разбавленных растворах хлорида натрия электропроводность композитов на 10—15 % выше, чем у исходных профилированных мембран, напротив, диффузионная проницаемость таких мембран снижается в 2 раза.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-13-00882.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ярославцев А. Б., Никоненко В. В.* Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. Р. 33—53.

2. *Strathmann H.* Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // Desalination. 2010. V. 264. P. 268—288.

3. *Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В.* Пат. 2284851 Российская Федерация, МКИ6 **B01D61/52.** Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран. № 2005101531/15; заявл. 24.01.2005; опубл. 10.10.2006. Бюл. № 28.

4. *Sergey Loza, Victor Zabolotskiy, et al.* Physicochemical and structural characteristics of profiled bilayer membranes. Conference proceeding «Ion transport in organic and inorganic membranes». Sochi, 2015. P. 174—176.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

© 2015 О. Н. Лукьянчикова, Е. Ф. Лозинская, Т. Н. Митракова

Курский государственный университет
e-mail: t-mitrakova@rambler.ru, 8 (4712) 701068

Серьёзной проблемой является извлечение ионов меди из стоков гальванических производств, имеющихся практически на каждом предприятии машино- и приборостроения. Это обусловлено как токсичностью самого компонента, так и низкими допустимыми концентрациями, установленными для сброса в городскую канализацию. Наиболее эффективным способом удаления ионов меди (II) является сорбционный метод. Особый интерес представляет использование в качестве сорбентов природных материалов, которые отличаются дешевизной и доступностью.

Мергель — осадочная горная порода смешанного глинисто-карбонатного состава; содержит 30—90 % карбонатов (кальцит, реже доломит) и от 70 до 10 % глинистых частиц. Опока — кремнезём с мезопористой структурой (около 50 % от объема). Кроме SiO_2 (75—80 %) и Al_2O_3 (18—23 %), в её состав входят оксиды кальция, железа, магния [1].

Палыгорскит — глинистый минерал спутанно-волокнистого (войлочного) строения, относящийся к группе слоисто-ленточных силикатов. В состав палыгорскита входят SiO_2 (49,72—56,52 %), Al_2O_3 (7,12—17,01 %), MgO (4,6—16,86 %), H_2O (19,42—26,14 %). Наблюдаются примеси оксидов железа, кальция, калия и натрия [2]. Исследуемые сорбенты предварительно измельчали и использовали фракцию с размером зёрен 1—2 мм.

Площадь удельной поверхности — одну из важнейших характеристик сорбентов — определяли по метиленовому голубому (табл. 1), поскольку изучаемые пористые материалы предполагается использовать для извлечения ионов меди из водных растворов.

Таблица 1. Удельная поверхность исследуемых образцов, $м^2/г$

Мергель	Опока	Палыгорскит
733,49	532,03	471,17

Изучение сорбции проводили в статических условиях при соотношении сорбент: модельный раствор 1:1000 в диапазоне концентраций ионов меди от $0{,}4*10^{-3}$ ммоль/л до 1,57 ммоль/л. Продолжительность контакта фаз составляла 24 часа. Содержание ионов меди в растворах до и после сорбции определяли экстракционно-фотометрически диэтилдитиокарбаматом свинца [3].

Зависимость степени сорбции от pH исследовали в диапазоне pH от 1,6 до 9, начальная концентрация меди в растворе составляла 1 $мкг/см^3$. Максимальная сорбция меди на мергеле и опоке относится к интервалу pH 7,0—8,0, на палыгорските — 6,0—8,0, что соответствует pH осаждения из раствора основных солей и гидроксида. По результатам изучения сорбции в статическом режиме в условиях оптимальных значений pH и T=20 °C были построены изотермы сорбции. Изотермы сорбции на всех исследуемых образцах хорошо аппроксимируются в рамках уравнения Ленгмюра. Термодинамические параметры, характеризующие сорбционные свойства изучаемых материалов, приведены в табл. 2.

Таким образом, химическое сродство к ионам меди (II) изучаемых материалов увеличивается в ряду опока > мергель > палыгорскит, сорбционная емкость — мергель > опока > палыгорскит. Наибольшая сорбционная ёмкость по меди характерна для мергеля, которая превышает ёмкость опоки в 2 раза и палыгорскита в 4,5 раза.

Таблица 2. Характеристики сорбции ионов Cu^{2+} на исследуемых образцах

	Мергель	Опока	Палыгорскит
$A_{пр}$, ммоль/г	2,33	1,15	0,52
K_L, $дм^3/г$	26,87	31,60	15,91

Одним из важнейших условий практического использования сорбентов является изучение кинетических зависимостей сорбции — определение оптимального времени контакта очищаемого раствора с сорбентом. Изучение кинетики процесса производили методом ограниченного объема, равновесие устанавливается достаточно быстро через 10 мин на опоке и мергеле и через 30 мин на палыгорските (массовое соотношение раствор сорбент 1000:1). Аппроксимация экспериментальных данных в рамках уравнений зависимости концентрации меди в фазе сорбента от времени контакта фаз показала, что процесс сорбции Cu^{2+} на исследуемых образцах включает как диффузию, так и химическую составляющую. Уравнение кинетической кривой псевдо-второго порядка лучше всего описывает результаты эксперимента и позволяет рассчитать константу скорости (табл. 3).

Таблица 3. Константы скорости модели псевдо-второго порядка (г/ммоль*мин) изучаемых сорбентов

Мергель	Опока	Палыгорскит
68,03	12,56	39,27

Из исследуемых сорбентов лучшими кинетическими характеристиками обладает мергель, что обусловлено высоким содержанием карбонат-ионов, которые придают ему основные свойства и участвуют в удалении ионов меди за счёт осаждения в виде основного карбоната и гидроксида. Самой низкой константой скорости сорбции обладает опока. Это вероятно обусловлено чертами цеолитной структуры горной породы — наличием пор различного диаметра, поэтому скорость диффузии в этом случае выступает лимитирующей. Достаточно высокая константа скорости у палыгорскита объясняется его сложным химическим и морфологическим строением.

Возможность применения изучаемых природных материалов для сорбционного извлечения ионов меди оценивали при массовом соотношении вода: сорбент 1000:1, 500:1 и 200:1 с использованием стоков гальванического производства с различным содержанием Cu^{2+}. Эффективность очистки позволяет оценить отношение исходной концентрации Cu^{2+} к остаточной ($C_0/C_{равн}$) — параметр, показывающий во сколько раз снижается концентрация ионов меди в водных растворах в результате сорбции. Для всех исследуемых образцов независимо от исходной концентрации максимальная сорбция наблюдается при массовом соотношении сточная вода: сорбент 500:1, дальнейшее увеличение доли сорбента нецелесообразно. Наибольшее снижение содержания ионов меди в воде после сорбции (в 10—40 раз) наблюдается при использовании мергеля в качестве сорбента. Опока уменьшает концентрацию Cu^{2+} в 10—30 раз, а палыгорскит — всего лишь в 1,5—3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калюкова Е. Н., Иванская Н. Н.* Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома (III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 4. С. 496—501.

2. *Гирушева М. И., Лысюк Г. Н., Силаев В. И.* Палыгорскитовая минерализация в позднепермских континентальных отложениях (опорный разрез на реке Сухоне) // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. № 8. С. 2—6.

3. ПНД Ф 14.1.:2.48—96.

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ ИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2015 Н. И. Майгурова, Т. В. Елисеева, Е. В. Грызлова, М. В. Сальникова

Воронежский государственный университет
e-mail: nina.vsu@gmail.com

В настоящее время мембранные технологии обычно показывают значительные преимущества по сравнению с другими технологиями разделения, выделения и концентрирования органических веществ. Электродиализ является методом, которым при определенных условиях можно одновременно осуществлять процессы разделения компонентов, деминерализации и концентрирования растворов. При промышленном получении аминокислот микробиологическим способом на заключительной стадии необходимо осуществлять выделение аминокислот из смесей с последующим или одновременным концентрированием полученных растворов. Традиционно для этого используют ионообменные технологии, требующие химической регенерации, приводящей к сбросу минеральных веществ в стоки. Применение процесса электродиализного концентрирования позволяет перерабатывать и возвращать в производство дорогостоящие реагенты, в частности аминокислоты, создавать безотходные экономичные экологически чистые системы с малым или нулевым сбросом жидких стоков.

Активно ведутся исследования по обессоливанию и концентрированию растворов аминокислот, но преимущественно это работы, посвященные основным аминокислотам [1—4]. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса извлечения из разбавленных растворов различных аминокислот: основных, нейтральных и кислых. Эксперименты проведены с использованием электродиализной ячейки с биполярными мембранами для трех представителей данных групп, а именно, для аргинина, глицина и глутаминовой кислоты. Применялась комбинация биполярных мембран с катионообменными или анионообменными мембранами FUMASEP.

На рис. 1 показано влияние плотности тока на степень извлечения трех исследуемых аминокислот. Во всем диапазоне токов извлечение основной аминокислоты протекает с большей эффективностью, степень извлечения нейтральной аминокислоты имеет низкие значения как в системе с катионообменной, так и в системе с анионообменной мембраной. Для глутаминовой кислоты и аргинина получены близкие значения степени извлечения, которые достигают почти 100 %, однако, для глутаминовой кислоты высокие степени извлечения наблюдаются при больших значения плотности тока, возможно, из-за большей буферной емкости растворов глутаминовой кислоты. Данное предположение основано на рассмотрении значений pH в камере деионизации. Это демонстрирует рис. 2, представляющий зависимость показателя кислотности в камере деионизации от плотности тока при электродиализе с ионообменными мембранами для растворов всех исследуемых аминокислот. Показано, что значительное закисление происходит в камере деионизации только для раствора аргинина, причем существенное снижение pH начинается уже при низких значениях плотности тока, что позволяет прогнозировать высокий

поток данной аминокислоты через катионообменную мембрану. При увеличении исходной концентрации растворов аминокислот, происходит уменьшение степени извлечения для всего исследованного ряда, что также связано с увеличением буферной емкости более концентрированных растворов.

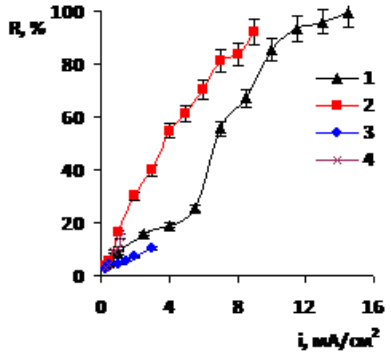


Рис. 1. Зависимость степени извлечения аминокислот от плотности тока при электродиализе 0.01 моль/дм³ растворов 1 — глутаминовой кислоты, 4 — глицина с анионообменными мембранами Fumasep FAB и 2 — аргинина, 3 — глицина с катионообменными мембранами Fumasep FKB

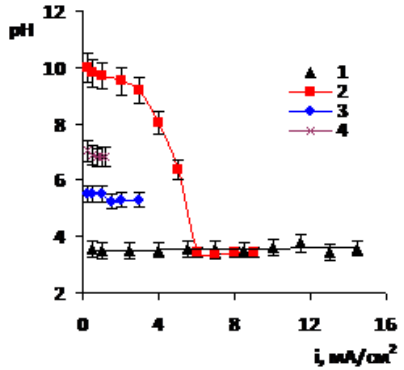


Рис. 2. Зависимость pH в камере деионизации от плотности тока при электродиализе 0.01 моль/дм³ растворов 1 — глутаминовой кислоты, 4 — глицина с анионообменными мембранами Fumasep FAB и 2 — аргинина, 3 — глицина с катионообменными мембранами Fumasep FKB

Полученные данные показывают возможность извлечения исследуемых аминокислот в изученной электромембранной системе. Можно сделать вывод, что наиболее эффективно происходит извлечение основной и кислой аминокислот, однако, для нейтральной аминокислоты также возможно увеличение степени извлечения при оптимизации параметров системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliseeva T. V., et al.* Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis. // Desalination. 2009. V. 241. P. 86—90.

2. *Readi O. M.K., et al.* On the isolation of single acidic amino acids for biorefinery applications using electrodialysis. // J. Membr. Science. 2011. V. 384. C. 166—175.

3. *Черников М. А. и др.* Транспорт воды при электродиализном концентрировании лизина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № . 6. С. 907—911.

4. *Крисилова Е. В., Елисеева Т. В., Шапошник В. А.* Выделение и концентрирование основной аминокислоты методом электродиализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 6. С. 1017—1021.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2015 К. А. Лебедев, С. С. Мельников, А. Р. Ачох, В. И. Заболоцкий

Кубанский государственный университет
e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

Работы последнего времени [1—3] показывают, что селективные и транспортные свойства ионселективных мембран определяются тонким (толщиной до нескольких нанометров) поверхностным слоем. Поэтому наиболее перспективным направлением в плане изменения свойств мембраны и придания ей селективных свойств является поверхностное модифицирование. Изменение состава поверхности зачастую позволяет улучшить характеристики катионо- или анионообменных мембран, повысить их массообменные характеристики [1] или селективные свойства [3]. Например, использование заряд селективных мембран, с пониженной селективностью к двухзарядным ионам кальция и магния позволяет проводить получение питьевой воды без опасности образования осадков солей жёсткости в камерах концентрирования электродиализного модуля.

С другой стороны, важным является вопрос о придании мембранам специфической селективности между ионами одного заряда. В частности особенно остро, в последнии годы стоит проблема роста концентрации нитрат ионов в поверхностных и грунтовых водах. Источником нитрат ионов попадающих в эти воды являются: внесение удобрений в почву, продукты выбросов химической промышленности и деятельности человека. Мировая организация здравоохранения рекомендует, чтобы максимальное содержание нитрат ионов в питьевой воде не превышало 50 мг/л.

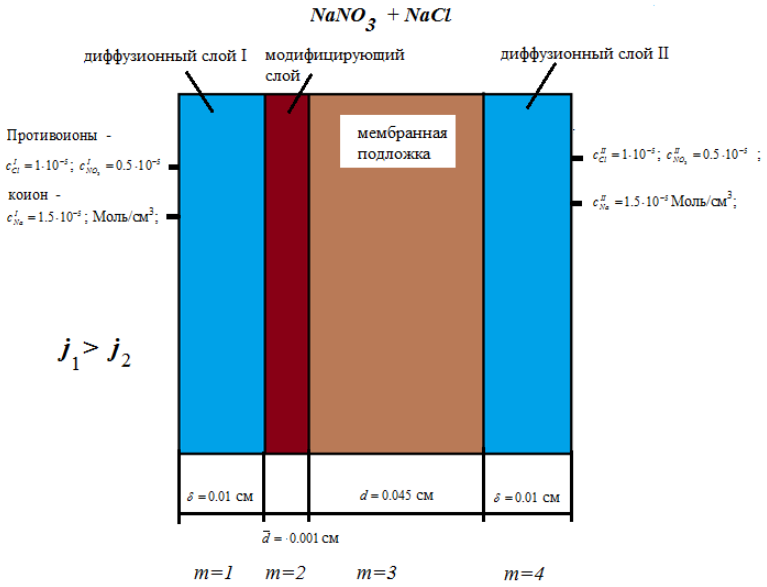


Рис. 1. Схема четырёхслойной системы, для которой ставится краевая задача

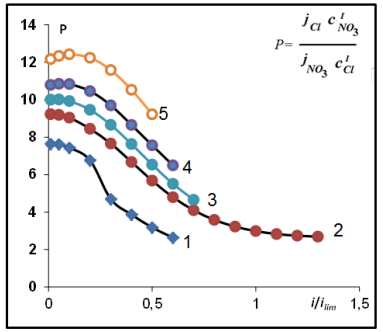


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости от безразмерного тока (отношение тока к предельному току) для различных толщин модифицирующего слоя, мкм: 1—1, 2—10, 3—20, 4—40, 5—100

Теоретическая часть

Моделирование ведётся в рамках известной модели Нернста Планка [5, 6]. Тогда краевая задача для системы содержащей три иона (1 — Cl^-, 2 — NO_3^-, 3 — Na^+) в четырёхслойной системе может быть записана в виде:

Тогда краевая задача может для концентраций $\tilde{n}_1$, $\tilde{n}_2$, $\tilde{n}_3$ и четырёх слоёв $m = 1,2,3,4$ можно записать в виде:

$$\tilde{n}_j(0) = c_j^L,$$

$$j_j = \left[-D_j\left(\frac{dc_j}{dx} + \frac{z_j F}{RT} c_j \frac{d\phi}{dx}\right)\right]^m, \quad \begin{matrix} j = 1,\ 2,\ 3. \\ m = 1,2,3,4. \end{matrix}$$

$$\left(\frac{c_j^{1/z_j}}{c_i^{1/z_i}}\right)_{m=2} = k_{j,i}^1 \left(\frac{c_j^{1/z_j}}{c_i^{1/z_i}}\right)_{m=1}, \quad j = 1,\ i = 2,3$$

$$\left(\frac{c_j^{1/z_j}}{c_i^{1/z_i}}\right)_{m=3} = k_{j,i}^4 \left(\frac{c_j^{1/z_j}}{c_i^{1/z_i}}\right)_{m=4}, \quad j = 1,\ \ i = 2,3$$

$$\left[\sum_{k=1}^{3} z_k c_k + Q_m\right]_m = 0, \quad m = 1,2,3,4.$$

$$-j_1 - j_2 + j_3 = \frac{i}{F},$$

$$\tilde{n}_j(l) = c_j^R,$$

где концентрации ионов на левой (c_j^I) и правой (^{II}) границах рассматриваемого слоя предполагаются известными; j_j — плотность потока; $\tilde{n}_j^m$ — концентрации; z_j — зарядовое число ионов j-го сорта; D_j^m — коэффициенты диффузии ионов j сорта; ϕ — потенциал электрического поля; h_m — толщины слоёв; k_j^m — константы Никольского; F, R и T имеют свой обычный смысл.

В результате решения краевой задачи находятся потоки, концентрационные профили в диффузионном слое и в мембране, коэффициенты проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kedem O., Schechtmann L., Mirsky Y., et al.* Low-polarisation electrodialysis membranes // Desalination. 1998. V. 118. P. 305.

2. *Шарафан М. В., Заболоцкий В. И., Бугаков В. В.* Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 10. С. 1252.

3. *Sata T.* Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis // J. Membr. Sci. 1994. V. 93. P. 117.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2015 М. Г. Мухамедиев[1], Д. Ж. Бекчанов[1], А. Т. Дадаходжаев[2], И. Ш. Умаров[2]

[1]Национальный университет Узбекистана,
[2]АО «МАКСАМ-ЧИРЧИК»
e-mail: mmuxamediev@mail.ru, тел.: +998909817912

В настоящее время в промышленности используется значительное количество ионообменных материалов, а ионный процесс быстро и всесторонне входит в различные сферы человеческой деятельности. Особенно широко ионообменные материалы используются в промышленной водоподготовке. В Узбекистане для водоподготовки используют в основном аниониты АБ-17 и АН-31, катионит КУ-2.

Одним из направлений синтеза перспективных сорбентов является модификация различных промышленных полимерных материалов. В результате модификации изменяется строение функциональных групп, что позволяет получать сорбенты с повышенными селективными и избирательными свойствами, которые используются для концентрирования, разделения и извлечения ионов из разбавленных растворов.

При производстве анионита АН-31 сначала синтезируют реакционноспособную полимерную матрицу сополимеризацией аммиака с эпихлоргидрином. Данная матрица содержит реакционноспособную группу в виде атома хлора, которую модифицируют полиэтиленполиамином. В данной работе предложено использовать в качестве полимерной матрицы широко выпускаемый промышленный полимер поливинилхлорид (ПВХ).

Промышленный суспензионный ПВХ имеет очень маленький размер гранул (меньше чем 0,063 мм), что ограничивает его использование для получения гранулированного анионита. Поэтому для модификации был использован гранулированный ПВХ — пластикат с размером частиц 2—4 мм.

Модификацию ПВХ полиэтиленполиамином проводили в специальном реакторе, снабжённом мешалкой и рубашкой для обогрева. Перед модификацией из пластиката экстракцией органическим растворителем удаляли пластификатор и другие ингредиенты, используемые при получении пластиката. Модификацию проводили при температуре 160 °С в течение 6 часов. Продукт отделяли, промывали водой и сушили до постоянной массы. Затем гранулы измельчали до необходимых размеров (0,5—2 мм), подготавливали для проведения физико-химических исследований.

Для идентификации полученного анионообменного вещества были проведены ИК-спектроскопические исследования. В ИК-спектрах поглощения ПВХ, модифицированнго полиэтиленполиамином, интенсивность полос поглощения в области 550—850 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи С—Cl, заметно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении количества этих связей в макромолекуле. Из литературных данных известно, что полосы поглощения колебаний групп –ОН и –NH совпадают и проявляются в области 3200—3600 $см^{-1}$. Полосы поглощения в области 3200—3600 $см^{-1}$ уширяются из-за образования межмолекулярных водородных связей между группами >N-H или $–NH_2$, которые появились в результате модификации ПВХ полиэтиленполиамином.

Полученный сорбент обладает высокой статической, динамической и объёмной ёмкостями по HCl, не уступающими аналогичным ёмкостям анионита АН-31. Он прошёл полупромышленные испытания в цехе водоподготовки АО «МАКСАМ-ЧИРЧИК» в городе Чирчик (Республика Узбекистан) и показал свою высокую эффективность при удалении анионов из природных вод.

ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД

© 2015 А. Ю. Найдыш, Е. Н. Кунахова, Л. П. Бондарева, Т. С. Корниенко

Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: larbon@mail.ru, тел.: 8 (930) 4029679

Концентрирование ионов из водных растворов должно основываться на процессе, позволяем при различном исходном составе природных вод привести к требуемому для идентификации и количественного определения содержания ионов в элюате. Такому требованию отвечает метод ионообменного выделения и разделения веществ. Определение микроэлементов затруднено не только их малым содержанием в природных водах, но и в первую очередь различием их ионных форм в растворе. Кроме того большинство катионов тяжелых металлов, мигрируя в воду, находятся в ней в коллоидном, а не в растворенном состоянии. Концентрация катионов металлов может определяться концентрацией органических лигандов, с которыми ионы-комплексообразователи образуют устойчивые соединения.

В работе проведено разделение и концентрирование из водного раствора катионов меди (II), никеля(II) и кобальта (II) с применением комплексообразующего ионообменника, а также хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов с применением анионообменных смол.

Сорбция катионов проводилась на макропористой смоле на основе полистирола сшитого дивинилбензолом с иминокарбоксильными функциональными группами Purolite S930. Полиамфолит загружали в ионообменную колонку и переводили в натриевую форму по стандартной методике. Затем осуществляли сорбцию смеси нитрата гексаамминникеля (II), сульфата тетрааммингмеди (II) и нитрата кобальта (II). Скорость пропускания раствора через слой ионообменника составляла 2 $см^3$/мин. Десорбцию проводили раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/$дм^3$. Контроль концентрации ионов в выходящем растворе осуществляли на анализаторе вольтамперометрическом АКВ-07МК. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются катионы кобальта (II), через определенное время катионы никеля (II), затем совместно ионы меди (II) и никеля (II), а затем ионы только ионы меди (II). Предложенный в настоящей работе способ разделения близких по свойствам катионов металлов в отличие от способа с элюированием катионов аминокислотой из ионообменника в смешанной форме, основанный на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярными лигандами, предложенный в [1], не требует дополнительных реагентов для десорбции.

Сорбцию хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов из водного раствора проводили на высокоосновных гелевых анионообменной смоле АВ-17, функциональные группы — четвертичные триметиламмониевые, и ее аналоге Purolite A430. Для этого в колонку загружали ионообменную смолу и переводили в ОН — форму по стандартной методике. Через сорбент пропускали растворы хлорида натрия, нитрата натрия или сульфата натрия различных концентраций со скоростью 2 $см^3$/мин. Концентрацию анионов потенциометрическим методом с помощью ион-селективных электродов. Установлено, что время поскока для изученных анионов на анионообменнике Purolite A430 выше, чем на АВ-17. Сделано, предположение, что поскольку оба сорбента имеют одинаковые функциональные группы, увеличение емкости по анионам при одинаковой скорости пропускания происходит за счет улучшенных сорбционных характеристик ионообменника фирмы Purolite.

По выходным кривым сорбции рассчитаны динамические обменные емкости ионообменных смол по изученным катионам. Установлено, что ионообменная смола Purolite A430 является более эффективным сорбентом, чем ионообменная смола АВ-17 для концентрирования хлорид-, нитрат- и сульфат-

ионов, ДОЕ Purolite S930 по катионам меди (II), никеля(II) и кобальта (II) сравнимы.

Предложенный способ разделения и концентрирования апробораван для определения содержания ионов в сточных водах гальванического производства.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гапеев А. А., Бондарева Л. П., Корниенко Т. С. и др.* Пат. 2466101 RU МПК C02F 1/42 B01J 45/00 B01J 47/02. Способ ионообменного разделения ионов меди (II) и никеля (II) /; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. № 2011109306/05; заявл. 11.03.11; опубл. 20.09.12. Бюл. № 26.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2015 Н. В. Никитина, И. А. Казаринов, Н. В. Никитина

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
e-mail: nikitinanadia2610@yandex.ru, тел.: +7 (960) 3406592

Очистка природных и сточных вод от различных загрязнителей с каждым годом становится все более актуальной проблемой. В настоящее время большой интерес представляет использование в процессах очистки воды сорбентов природного происхождения, свойства которых могут быть улучшены путем модифицирования [1]. Бентониты, монтмориллониты, каолиниты, иллиты, и другие глинистые минералы широко используются для этих целей из-за их высоких значений удельной поверхности, химической и механической стабильности, варьирования поверхностных и структурных характеристик и низкой стоимости [2, 3].

Объектом исследований в данной работе являлся природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) (Образец 1), а также сорбенты на его основе модифицированные полигидроксокомплексами железа (III) и алюминия методами «золь-гель» и «соосаждения».

В ходе исследований были изучены физико-химические свойства полученных сорбентов. Величину удельной поверхности (табл. 1) определяли на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Для измерения удельной поверхности твердых образцов использовался метод БЭТ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицирование бентонита по методу «соосаждения» позволяет существенно повысить величину удельной поверхности сорбентов. Особенно значительное увеличение удельной поверхности происходит при модифицировании бентонита ионами железа (III), которая достигает 227 м^2/г при концентрации вводимого железа (III) 10 ммоль/г. Увеличение концентрации алюминия практически не влияет на величину удельной поверхности бентонита, которая составляет в среднем 82—86 м^2/г. Модифицирование бентонита методом «золь-гель» также приводит к увеличению удельной поверхности. Но и эти значения удельной поверхности существенно выше значений удельной поверхности исследуемого бентонита.

Пористую структуру образцов сорбентов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Для измерения объема пор и определения распределения пор по размерам использовался метод BJH. Было установлено, что модифицирование бентонита полигидроксокомплексами алюминия и железа и по методу «золь-гель», и методом «соосаждения» приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к уменьшению числа макропор

в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5—8.0 нм.

Таблица 1. Удельная поверхность сорбентов на основе бентонита

Образец	Соотношение [Me^{3+}]/1г бентонита, ммоль/г	Удельная поверхность $S_{уд}$, м^2/г
Образец 1	-	51
Образец Fe5-зг	5	73
Образец Al5-зг	5	105
Образец Fe1-с	1	103
Образец Fe2-с	2	127
Образец Fe3-с	3	144
Образец Fe4-с	4	158
Образец Fe5-с	5	172
Образец Fe10-с	10	227
Образец Al1-с	1	83
Образец Al2-с	2	84
Образец Al3-с	3	84
Образец Al4-с	4	85
Образец Al5-с	5	86

В качестве тестирующих анионов при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита, полученными по методу «соосаждения» были выбраны арсенат- и селенит-анионы, по методу «золь-гель» был выбран перманганат-ион. Изотермы сорбции для образцов, полученных методом «соосаждения» были сняты на образцах с содержанием 5 ммоль Fe(Al) на грамм бентонита (табл. 2). В ходе изучения кинетики сорбции было установлено, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов анионами происходит в течение 2-х часов. Поэтому при снятии изотерм сорбции время установления адсорбционного равновесия составляло 2 часа.

Таблица 2. Значения максимальной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов

Образец	Величина предельной адсорбции, мг/г		
	Арсенат-ион	Селенит-ион	Перманганат-ион
Образец 1	3.3	2.0	4.4
Образец Fe5-с	21.3	17.3	-
Образец Al5-с	17.6	17.0	-
Образец Al5-зг	-	-	14.1
Образец Fe5-зг	-	-	10.3

Как следует из полученных данных, модифицирование бентонита соединениями железа (III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к увеличению значения

предельной адсорбции исследуемых анионов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность из изученных анионов проявляют арсенат-анионы: величина предельной адсорбции выше на железомодифицированном сорбенте (21.3 мг/г). Увеличение величины предельной адсорбции также наблюдается и для образцов, полученных по методу «золь-гель».

В целом следует отметить, что модифицирование сорбентов на основе природного бентонита полигидроксокомплексами железа (III) по методу «соосаждения» приводит к существенному повышению удельной поверхности сорбента, ее величина может превышать 200 м^2/г. Кроме того, метод «соосаждения» в технологическом плане значительно проще и экономичнее метода «золь-гель».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крымова В. В., Щербин Э. А.* Исследование процессов адсорбции ионов Fe^{3+} на бентонитах // Ученые записки. 1918. Т. 25(64). № 4. С. 248—254.

2. *Смирнов А. Д.* Сорбционная очистка воды. Химия: Ленингр. отд-ние, 1982. 186 с.

3. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 172 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛЯНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

© 2015 **С. Ю. Никитина[1], А. Н. Миронович[2], А. Н. Зяблов[2], О. Б. Рудаков[1]**

[1]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: sunik@mail.ru, тел.: 8 (473) 2613354
[2]Воронежский государственный университет
e-mail: alex-n-z@yandex.ru, тел.: 8 (473) 208932, факс: 8 (473) 208755

В настоящее время в спиртовой промышленности РФ для анализа состава этанола чаще всего используются стандартные методики, основанные на хроматографическом разделении микропримесей, позволяющие определить не более двадцати компонентов (ГОСТ Р 51698—2000), между тем, в ректификованном спирте из пищевого сырья идентифицировано более 300 органических соединений, способных даже в следовых количествах влиять на органолептические показатели алкогольной продукции [1—3]. Несовершенство нормативной документации, регламентирующей проведение анализа этанола, вызывает необходимость разработки новых методов контроля его качества. Эта задача может быть решена при использовании измерительных систем с пьезокварцевыми сенсорами, обладающих чувствительностью к определённым соединениям. Поскольку данные системы просты в применении, относительно недороги, характеризуются хорошей воспроизводимостью результатов и экспрессностью, они могут быть использованы для тест-контроля этанолсодержащих жидкостей на различных стадиях производства пищевого этилового спирта.

В настоящем исследовании исследованы пьезоэлектрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками масляной и пропионовой кислот. Для модификации электродов пьезосенсоров использовались полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва). В качестве сенсоров были выбраны пьезокварцевые резонаторы АТ-среза (угол 35’25’’) (ОАО «Пьезокварц» г. Москва) с номинальной резонансной частотой 4 МГц.

Для построения градуировочного графика готовились стандартные растворы масляной и пропионовой кислот в диапазоне концентраций от $1{\cdot}10^{-5}$ до 0,1 моль/л. Для полученных сенсоров предел обнаружения масляной кислоты равен $1{,}3{\cdot}10^{-5}$моль/л, пропионовой кислоты — $1{,}0{\cdot}10^{-5}$моль/л. Диапазон определяемых концентраций для масляной кислоты составил 0,10—$7.6{\cdot}10^{-5}$ моль/л, для пропионовой — 0,10—$8.9{\cdot}10^{-5}$ моль/л.

Способность модифицированных сенсоров распознавать целевые молекулы оценивалась с помощью импринтинг-фактора (IF). Установлено, что для сенсоров на основе ПМО с отпечатком масляной кислоты IF=3.7, а для сенсора с отпечатком пропионовой кислоты IF=3.0. Выяснилось, что при определении масляной и пропионовой кислот сенсор на основе ПМО наиболее чувствителен к той кислоте, которая была шаблоном при получении селективного покрытия.

Полученные пьезоэлектрические сенсоры апробированы при анализе полупродуктов спиртового производства: бражного дистиллята, бражки, лютерной воды, сивушного спирта, сивушного масла, эпюрата. Результаты совпадают с данными, полученными методом газовой хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитина С. Ю., Рудаков О. Б., Кудухова И. Г.* Сорбционные и ионообменные методики очистки пищевого этилового спирта и полуфабрикатов брагоректификации от микропримесей (обзор). // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 389—400.

2. *Никитина С. Ю.* Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок. Воронежский ГАСУ: Воронеж, 2013. 208 с.

3. *Никитина С. Ю.* Современное состояние и основные направления развития технологии ректификационной очистки пищевого этанола в России. // Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. 2011. № 3. С. 4—6.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СОРБЦИИ КАТИОНОВ АММОНИЯ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МК-40 И СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2*8 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2015 **С. И. Нифталиев, Ю. С. Перегудов, О. А. Козадерова, К. Б. Ким**

Воронежский государственный университет инженерных технологий
e-mail: kmkseniya@yandex.ru

Ионообменные материалы широко используются для разделения и очистки водных растворов. При сорбции ионов на ионообменниках необходимо учитывать совокупность взаимодействий различной природы, отражающейся на энергетических и структурных свойствах системы ион-вода-ионообменник. Поэтому задачей настоящего исследования было определение тепловых эффектов сорбции катионов аммония ионообменной мембраной МК-40 и катионитом КУ-2*8 из водных растворов. Данные ионообменники содержали сульфогруппы — SO_3H (рис. 1.).

Исследования проводили при 25 °С на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200. В лодочку, плавающую на поверхности, помещали навеску ионообменника и 2 см^3 воды для его набухания. После термостатирования в течение 24 ч ионообменник и раствор соли смешивались и регистрировались значения тепловой мощности их взаимодействия.

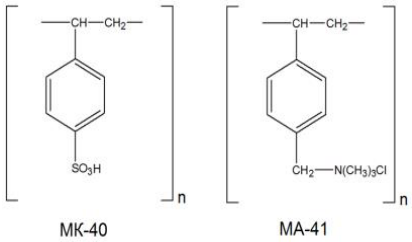


Рис. 1. Структурный фрагмент исследуемых ионообменников

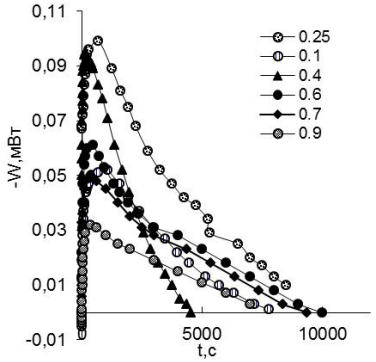


Рис. 2. Термокинетические кривые сорбции ионов аммония катионитом КУ-2*8

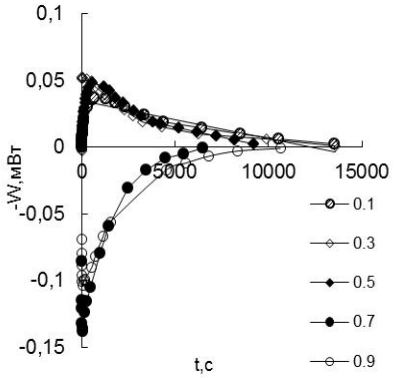
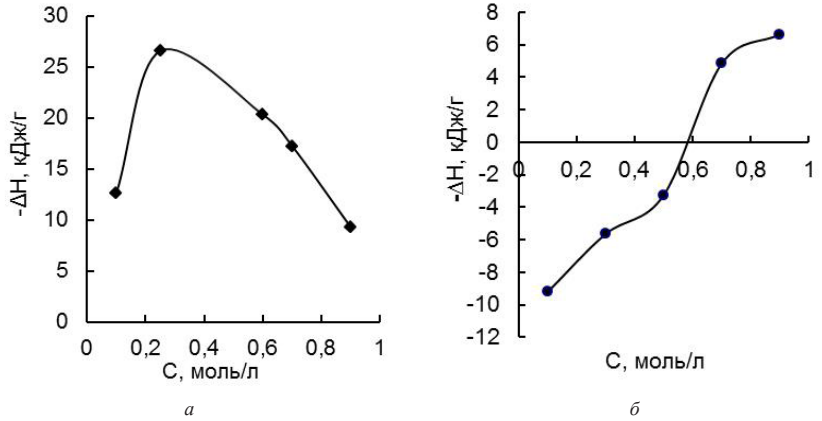


Рис. 3. Термокинетические кривые сорбции ионов аммония мембраной МК-40



а *б*

Рис. 4. Концентрационная зависимость теплового эффекта сорбции ионов аммония на:
а — КУ-2*8, *б* — МК-40

Из результатов калориметрических измерений были получены термокинетические кривые сорбции ионов аммония катионитом КУ-2*8 и мембраной МК-40 (рис. 2.).

Интенсивность тепловыделения для КУ-2*8 достигает максимальных значений на 6—15 минуте начала процесса сорбции, а для мембраны МК-40 — на 3—12 минуте (рис. 3). Следует отметить, что величина максимума тепловыделения сорбции зависит от структуры ионообменника. Для сульфокатионита КУ-2*8 она почти в два больше, чем для мембраны. Это может быть связано с большей концентрацией сульфогрупп в катионите КУ-2*8 по сравнению с мембраной. Длительность процесса сорбции для КУ-2*8 составила 1,4—2,8 часа, а МК-40— 2,5—3,8 часа.

Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии процесса (рис. 4а, б).

Для мембраны МК-40 наблюдается уменьшение экзотермичности с ростом концентрации соли и переход в эндотермическую область. Такое изменение энтальпии процесса вероятно обусловлено большими энергетическими затратами на дегидратацию ионообменных групп мембраны МК-40, по сравнению с КУ-2*8, и перераспределением воды в системе. Суммарный тепловой эффект процесса сорбции катионов аммония ионообменниками складывается из тепловых эффектов нескольких протекающих процессов: взаимодействия ионов аммония с функциональными группами ионообменников, гидратации ионов, дегидратации сульфогрупп ионообменников и катионов аммония, перестройка молекул воды в растворе и фазе катионита и мембраны, деформации полимерной матрицы при образовании сорбционных центров. Также необходимо учитывать, что с ростом концентрации соли аммония в растворе, возможно образование ионных пар, на разрушение которых требуются затраты энергии.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПД-СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 А. В. Паршина, О. В. Бобрешова

Воронежский государственный университет, Воронеж
e-mail: parshina_ann@mail.ru

Возрастающее количество публикаций, посвященных разработке потенциометрических мультисенсорных систем с перекрестной чувствительностью сенсоров, свидетельствует об их актуальности [1]. Однако подавляющее число исследований в области таких систем направлено на оценку интегральных характеристик сложных сред (фармацевтические и пищевые продукты, технологические растворы, сточные воды), а не на решение их первоначальной задачи — увеличение точности определения компонентов в средах, в которых селективные сенсоры теряют свою селективность. Представляется интересным разработка массивов потенциометрических перекрестно чувствительных сенсоров для определения ионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах, для которых разработка селективных сенсоров затруднительна. Сложность потенциометрического определения соединений таких классов в водных растворах связана с их амфолитическими свойствами, вследствие которых концентрации их ионных форм зависят от величины pH раствора и присутствия других электролитов. Тогда как использование электрохимических методов для очистки и разделения таких соединений делает актуальной задачу их определения в широком диапазоне pH.

Исследования, посвященные разработке новых материалов для электрохимических сенсоров, напрямую связаны с развитием подходов к синтезу и изучению свойств наноматериалов на основе ионообменных мембран. Важными характеристиками таких мембран являются их ионная подвижность, прочность, эластичность, химическая стабильность. Уникальным сочетанием свойств для практического использования обладают перфторированные сульфокатионообменные материалы типа Nafion: за счет высокой проводимости сенсоры на их основе могут работать при комнатной температуре, а вследствие электрохимической стойкости характеризуются длительной стабильностью и воспроизводимостью данных. Кроме того, структура таких мембран с наноразмерными порами (5—7 нм) и каналами (~1 нм) делает их подходящими для создания гибридных материалов типа органика-неорганика, позволяя направленно изменять свойства [2]. В последние годы появились работы, в которых для увеличения селективности потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров в пленки Nafion вводят углеродные нанотрубки, наночасти-

цы благородных металлов и другие допанты [3]. Однако примеры разработки и исследования новых материалов для мультисенсорных систем, в литературе практически не представлены. В связи с этим представляется интересным исследовать влияние структуры и свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран на перекрестную чувствительность потенциометрических сенсоров к органическим и неорганическим ионам в водных растворах.

С целью увеличения стабильности и чувствительности потенциометрического сенсора в полиионных растворах предложено изменить его конструкцию таким образом, чтобы снизить взаимовлияние процессов на границах мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором [4]. Количественная оценка межфазных скачков потенциала и диффузионных потенциалов на всех границах электрохимической цепи для определения отклика такого сенсора показала, что основной вклад в ее ЭДС вносит потенциал Доннана на границе мембраны с исследуемым раствором. В связи с этим сенсор получил название ПД-сенсора.

На основе исследования потенциал определяющих реакций на межфазных границах перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе с растворами аминокислот, витаминов и лекарственных веществ при различных pH, выявлено, что помимо реакций ионного обмена и протолиза на отклик ПД-сенсора существенное влияние оказывают образование водородных связей между функциональными группами органических ионов и фиксированными группами мембраны, а также взаимодействие ионов с поверхностными группами допанта.

Показано, что причинами влияния химической обработки и модификации мембран на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам является изменение размера внутрипорового пространства мембран, содержания в нем свободного раствора и зарядового состояния допанта, которые определяют концентрацию ионов в мембране в зависимости от их размера, природы и расположения их функциональных групп, а также возможность их межфазного перехода при установлении квазиравновесия на границе мембраны сенсора с исследуемым раствором. Варьирование типа мембран, способа их получения, обработки и модификации, а также размера и свойств (протоноакцепторных / протонодонорных, гидрофильных / гидрофобных) вводимых допантов позволило увеличить чувствительность ПД-сенсоров к катионам аминокислот, витаминов и лекарственных веществ и снизить чувствительность к мешающим их определению ионам гидроксония. Использование катионообменных гибридных мембран, сочетающих увеличенный размер пор и соединяющих их каналов и малый объем внутрипорового пространства, позволило выявить чувствительность ПД-сенсоров к анионам в щелочных растворах.

Разработаны массивы перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для решения конкретных аналитических задач: определение катионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ вместе с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов в многокомпонентных растворах, в которых селективные сенсоры теряют свою селективность; совместное определение органических ионов, близких по химическим свойствам (витамины группы В, местные анестетики), для которых отсутствуют селективные сенсоры; совместное определение катионов и анионов в водных растворах при pH>7; анализ качества пищевых продуктов.

Образцы гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран и наночастиц неорганических допантов предоставлены Лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. Лабораторией — д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцев А. Б.). Синтез материалов и исследование их свойств выполнены к. х.н, старшим научным сотрудником ИОНХ РАН Сафроновой Е. Ю.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bratov A., Abramova N., Ipatov A.* // Analytica Chimica Acta. 2010. V. 678. No. 2. P. 149—159.

2. *Ярославцев А. Б.* // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А и Б. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367—1392.

3. *Babaei A., Taheri A. R.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 176. P. 543—551.

4. *Бобрешова О. В., Паршина А. В., Агупова М. В., Полуместная К. А.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С. 1338—1349.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХАЛЬКОГЕНОСИПИРИМИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2015 С. Н. Питкина[1], Н. А. Медведева[1], Е. А. Комиссарова[1], Е. В. Шкляева[1], Г. Г. Абашев[2]

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет
[2]Институт технической химии УрО РАН
e-mail: nata-kladova@yandex.ru, тел.: 8 (902) 4784311

Важную роль в характере и свойствах сопряженных полимеров играют заместители при ароматических фрагментах, формирующих сопряженную цепь. Чаще всего в качестве таких заместителей выступают алкильные цепочки разной длины и различной степени разветвления, что меняет степень растворимости, а, следовательно, технологичности полимера. Кроме того, меняется характер ван-дер-ваальсовских взаимодействий между полимерными цепочками, что сказывается на структуре полимера в целом — меняется его пространственное расположение (линейность, скрученность), степень агломерации, устойчивость в растворах и в пленках, размер полимерных частиц и т. д. Введение в структуру таких заместителей неуглеродных атомов, таких как азот, кислород или сера, а также функциональных групп может также изменить структурные, оптические и электрокинетические характеристики полимера.

Целью работы являлось исследование электрокинетических параметров сопряженных полимеров, включающих 2-алкокси-(2-алкилтио)-пиримидиновые фрагменты (**P1** — поли{2-октилокси-4-стирил-6-[2-(4-винилфенил)винил]}пиримидин; **P2** — поли{2-цетилокси-4-стирил-6-[2-(4-винилфенил)винил]}пиримидин; **P3** — поли{2-гексилтио-4-стирил-6-[2-(4-винилфенил)винил]}пиримидин; **P4** — поли{2-цетилтио-4-стирил-6-[2-(4-винилфенил)винил]}пиримидин). Также параллельно с определением электрокинетических характеристик осуществлено измерение размера полимерных частиц, однородность исследуемых систем и их устойчивость во времени.

Измерения электрокинетического потенциала (ξ-потенциала) проводили методом электрофоретического светорассеяния, а размер частиц и степень полидисперсности определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Исследуемые характеристики получены с использованием электрокинетического анализатора Delsa Nano HC. В качестве дилюента трет-бутиловый спирт. Измерения проводили при температуре 25±1 °C в течение 400 часов.

Проведен мониторинг размеров частиц во времени (данное время соответствует продолжительности одного опыта и составляет 15—20 минут). Эти измерения позволяют судить о стабильности исследуемого раствора полимера во время измерений. Для полимера **P1** и **P2** характерна агрегация частиц, тогда как полимеры **P3** и **P4** стабильны по разме-

ру во времени. О однородности исследуемых систем судили как качественно (количество пиков на гистограммах светорассеяния), так и количественно — по величине полидисперсности (П).

Оказалось, что наличие одного пика характерно для исследуемых сопряженных полимеров в первые 72 часа. Значения степени полидисперсности в этих случаях составляли порядка 0,3—0,8. Оба эти факта свидетельствуют о монодисперсном состоянии полимерного раствора. Дальнейшее нахождение полимера в растворителе (более 72 часов) приводит к тому, что на графиках распределения по размеру наблюдается 2 или 3 пика, а значения П находятся в диапазоне от 1 до 3. Это позволяет говорить о полидисперсности раствора полимеров, что, может быть, обусловлено как агрегацией частиц, так и смене их конфигурации.

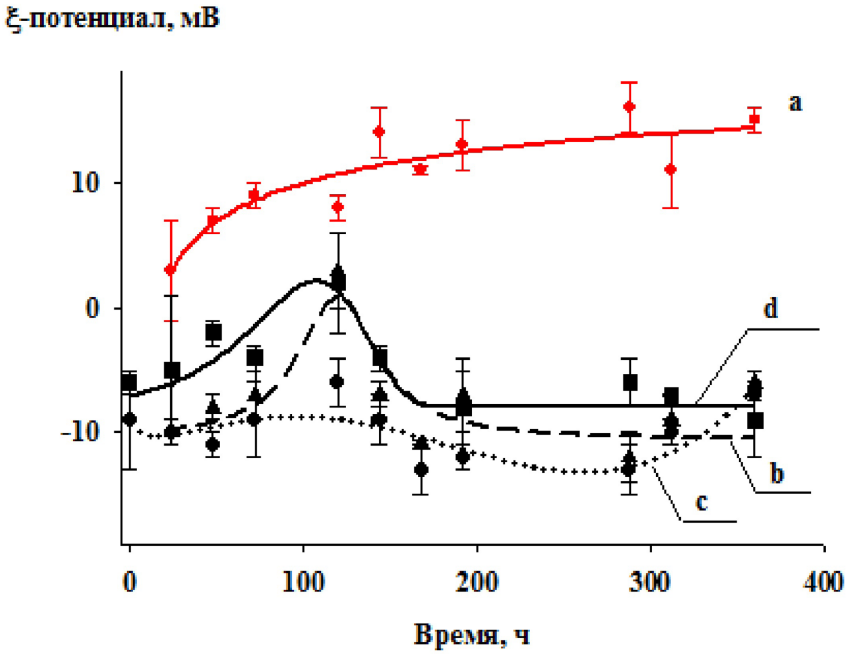


Рис. 1. Изменение электрокинетического потенциала во времени для сопряженных полимеров, включающих 2-алкокси-(2-алкилтио)-пиримидиновые фрагменты: a — P1, b — P2, c — P3, d — P4

Значение ζ-потенциала связано с устойчивостью полимерных систем и определяет степень и характер взаимодействия между частицами системы. Экспериментальные зависимости изменения потенциала во времени показывают, что частицы сопряженных полимеров в растворе трет-бутилового спирта являются электрически не стабилизированными (рис.1). Значения электрокинетического потенциала полимерных частиц показали, что полимеры **P2**, **P3**, **P4** обладают отрицательно заряженной гидрофобной поверхностью, а полимер **P1** — положительной гидрофильной, в растворе трет-бутилового спирта. Электрокинетические и структурные характеристики полимеров при нахождении в трет-бутиловом спирте претерпевают структурные и энергетические изменения.

РАЗВИТИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАНЫ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2015 **М. В. Порожный, В. В. Никоненко**

Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: porozhnyj@mail.ru

Микрогетерогенная модель [1] учитывает наличие микропористой (гелевая фаза) и макропористой (раствор в межгелевых промежутках) структуры мембраны. Поскольку электропроводность раствора в макропоре пропорциональна концентрации внешнего раствора, то присутствие этих пор существенным образом определяет зависимость электропроводности мембраны от концентрации внешнего раствора.

При введении в мембрану наночастиц, часть электронейтрального раствора вытесняется из объема макропоры. При этом наблюдается несколько эффектов:

1. Увеличивается набухаемость мембраны;
2. При небольших объемных долях содержания наночастиц эффективная электропроводность мембраны растет, а также увеличивается ее селективность;
3. При больших долях содержания наночастиц в мембране ее свойства ухудшаются.

Качественно влияние наночастиц на свойства мембраны объясняются моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны [2—4]. В данной работе проведено обобщение микрогетерогенной модели с целью учета влияния внедренных наночастиц. При росте доли наночастиц в мембране объемная доля межгелевой фазы и ее эффективная электропроводность уменьшаются, в то же время набухание мембраны приводит к росту электропроводности гелевой фазы. Поскольку действие этих двух факторов направлено в разные стороны, то при увеличении объемной доли наночастиц электропроводность мембраны сначала растет (благодаря росту электропроводности гелевой фазы), затем снижается, поскольку электропроводность межгелевой фазы становится слишком мала.

Мы благодарим РФФИ за финансовую поддержку (гранты № 14-08-00642_а, 13-08-96518 р_юг_а, 15-58-16004 НЦНИЛ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V.* Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. of Membrane Science. 1993. V. 79. P. 181—198.

2. *Ярославцев А. Б.* Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологиии. 2012. Т. 7. № 9—10. С. 8—18

3. *Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б.* Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1587—1591.

4. *Сафронова Е. Ю., Лысова А. А., Новикова С. А. и др.* О механизме увеличения ионной проводимости в гибридных мембранах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 21—28.

ВЛИЯНИЕ НАНОФАЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2015 Е. В. Рабенок, Л. М. Богданова, Л. И. Кузуб, М. Г. Спирин, В. А. Лесничая, В. И. Торбов, Н. Н. Дрёмова, Г. И. Джардималиева, Г. Ф. Новиков

Институт проблем химической физики РАН
e-mail: rabenok@icp.ac.ru, тел.: 8 (473) 208610, факс: 8 (473) 208610

Привлекательность олигомерных эпоксидных смол для создания нанокомпозитов на их основе определяют их доступность и высокие технологические свойства — небольшая усадка порядка 1—6 % без выделения газообразных продуктов при отверждении с образованием пространственно сшитой полимерной матрицы с высокой механической прочностью, химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву и др. материалам. В работе [1] показано, что наполнение наночастицами (НЧ) серебра приводит к согласованному изменению физико-механических и диэлектрических свойств полимеризационного нанокомпозита. Обнаружено увеличение прочности и модуля упругости до 50 %, связанное с формированием в процессе отверждения *in situ* низкоразмерных, до 20 нм, узкодисперсных НЧ Ag при концентрациях прекурсора порядка 0.1 масс. %. С практической точки зрения значительный интерес представляют поликонденсационные нанокомпозиты и возможность их модификации НЧ.

Поликонденсационные нанокомпозиты на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана в качестве отвердителя и тетрадеканоата серебра $C_{13}H_{27}COOAg$ (AgMy) при концентрациях 0.05—0.50 % от ЭД-20 в качестве прекурсора НЧ Ag были синтезированы методом *in situ* в виде плёнок толщиной 80—100 мкм. Полученные образцы исследовали методами оптической спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Механические испытания на растяжение проводили на разрывной машине фирмы Insron при скорости нагружения 1 мм/мин. Температуру стеклования определяли термомеханическим методом. Диэлектрические измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Novocontrol» в диапазонах частот f=10^{-2}—10^5 Гц и температур от 133 до 453 К [2]. Температура образца во время измерений контролировалась с точностью 0.05 °C.

Обнаружено, что спектры поликонденсационного нанокомпозита, в отличие от полимеризационных нанокомпозитов [1], имеют сложный характер: спектры несимметричны, для них характерно появление второго максимума в области 640 нм даже при низких концентрациях прекурсора (рис. 1). На микрофотографиях СЭМ на фоне неравномерного распределения НЧ кроме сферических (размером от 50 нм и более) наблюдаются агломераты сложной формы с размерами до 1 мкм (рис. 2). Существенного увеличения прочностных характеристик нанокомпозита не найдено.

Результат согласуется с данными широкополосной диэлектрической спектроскопии. Показано, что на зависимостях действительной части комплексной удельной проводимости наблюдалось хорошо выраженное плато в области низких частот, обусловленное сквозной проводимостью, σ_{dc}, т. е. транспортом свободных зарядов. Температурная зависимость σ_{dc} значительно отклонялась от аррениусовской и удовлетворительно описывалась уравнением Фогеля-Фулчера-Таммана $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0/(T-T_0)\}$, где T_0 — температура Фогеля, D — силовой параметр (strength parameter). Величина D дает возможность оценить «хрупкость» системы. Показано, что в отличие от нанокомпозитов, синтезированных in situ по полимеризационному механизму отверждения [1], величины силового параметра D и температуры стеклования, T_g, практически не зависели от концентрации НЧ Ag (рис. 3). Наличие широкого распределение НЧ по размерам и форме возможно является причиной отсутствия эффекта улучшения прочностных свойств в поликонденсационном нанокомпозите.

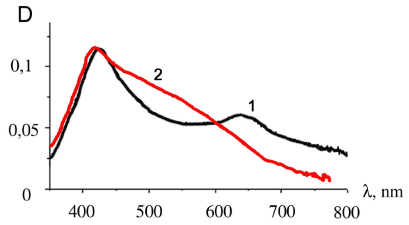


Рис. 1. Спектры поглощения эпоксидных нанокомпозитов с разным содержанием AgMy: *1*—0.10; *2*—0.25 масс. %

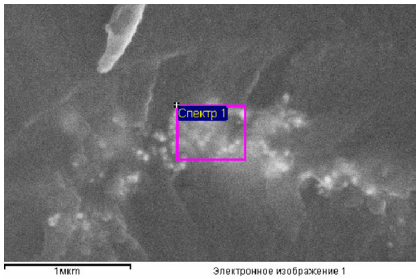


Рис. 2. Электронная фотография поверхности скола эпоксидного нанокомпозита на основе ЭД-20+0.23 масс. % AgMy+ДДМ

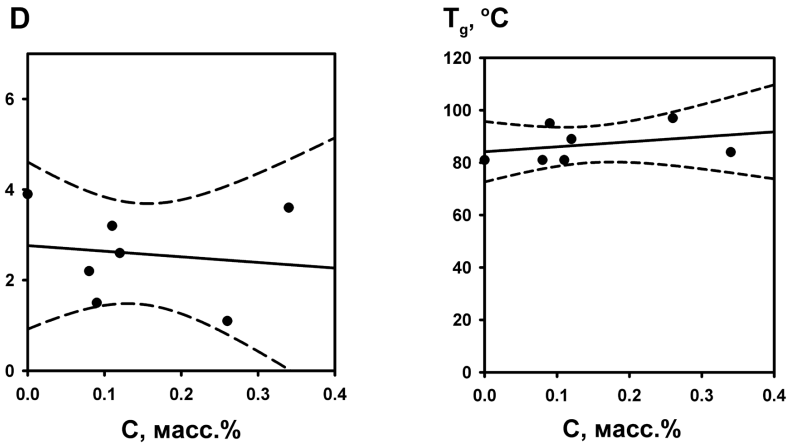


Рис. 3. Зависимость силового параметра, D, (а) и температуры стеклования, T_g, (б) от концентрации прекурсоров AgMy. Сплошная линия — приближение экспериментальных данных, пунктирная — доверительный интервал

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-43-03674 и 13-03-12164.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ludmila Bogdanova, Ludmila Kuzub, Emma Dzhavadjan, Evgenia Rabenok, Gennady Novikov, Anatolij Pomogajlo* In Situ Synthesis and Properties of Epoxy Nanocomposites // Macromolecular Symposia. 2012. V. 317—318. P. 117—122.

2. *Новиков Г. Ф., Рабенок Е. В., Эстрин Я. И., Ольхов Ю. А., Бадамшина Э. Р.* Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на электропроводность полиуретанового эластомера // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605—1609.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ШИФФОВЫМ ОСНОВАНИЕМ

© 2015 А. Р. Рагимова, М. Н. Алиева, З. И. Исмаилов, Т. М. Ильяслы

Бакинский государственный университет
e-mail: zakir-51@mail.ru

В представленной работе был осуществлен синтез комплексов Co^{2+} и Ni^{2+} с Шиффовым основанием, полученным конденсацией Н-диметиламино-бензальдегида с нафтиламином и изучены их антимикробные свойства. Синтез проводился в этаноле с солями уксусной кислоты соответствующих металлов при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:

$$2L + M(CH_3COO)_2x4H_2O = L_2M + 2CH_3COOH.$$

где L — Н-(диметиламино)-1- нафтиламин(1) M=Cu(II); Ni(II).

В этих условиях реакция протекает легко и с достаточно высоким выходом (75 % и 69 % для меда и никеля, соответственно). Нами исследованы ИК-спектры соединений, идентифицированы полосы валентных колебаний азометиновой связи C=N, деформационных =CH валентных C=C-связей ароматических фрагментов лиганда и валентных колебаний M-N связей. Из анализа спектральных характеристик исходного основания Шиффа и его комплексов с медью и никелем следует, что положение основных аналитических полос поглощения за исключением полосы C=N связи практически не изменяется. Таким изменениям главным образом подвержены принадлежащие ароматическим фрагментам полосы деформационных колебаний =CH связей, и в большей степени это относится к спектральным характеристикам монозамещенного бензольного кольца. Из всего выше сказанного можно предположить, что координационные взаимодействия кобальта и никеля в синтезированных комплексах осуществляются с участием π-электронной системы монозамещенных бензольных колец и азометиновами атомами азота. Однако небольшие смещения полос C=N связи (в среднем на 5 $см^{-1}$) и малая интенсивность полос M-N связи указывают на наличие частичной координации азометиновых атомов азота с металлами. Антимикробные свойства определяли в составе смазочного масла М-10 в концентрациях 0,25—0,5 %. Эффективность антимикробного действия соединений в качестве присадок оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста бактерий и грибов вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие. Результаты испытаний показали, что Н-диметиламино-бензальдегид и комплексы Cu и Ni, полученные на его основе, даже в малых концентрациях (0,25—0,5 %) обладают фунгицидными свойствами в масле М-10. Таким образом, анализ полученных результатов позволяет утверждать, что синтезированные на основе азометина координационные соединения меди и никеля представляют собой бис-π-ареновые комплексы, в координационную сферу которых включены оба атома азота C=N групп. Выявлено, что как исходное Шиффовое основание, так и полученные комплексы в смазочном масле М-10, проявляют себе как эффективные антимикробные присадки.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В ОБОЛОЧКЕ НА ОРГАНИЧЕСКОЙ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

© 2015 Ф. Рёсснер[1], С. М. Усачев[2], О. Б. Рудаков[2]

[1]Ольденбургский университет им. Карла фон Осецкого (Германия)
[2]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru, тел.: 8 (473) 2715024

В настоящее время в строительстве жилых и производственных «пассивных» зданий и сооружений стали использовать энергосберегающие материалы и технологии, минимизирующие энергозатраты на отопление и поддержание комфортного микроклимата внутри помещения [1—2]. В Воронежском ГАСУ (РФ) и Ольденбургском университете им. Карла фон Осецкого (ФРГ) ведутся разработки по созданию и применению в строительной практике нового материала, способного аккумулировать теплоту за счет фазовых переходов, и обеспечивать тем самым поглощение и выделение избыточной теплоты, создавая комфортные температурные условия в помещениях [2]. В качестве добавки в шпатлевку проведены испытания микрокапсулированного материала с латентным теплонакопителем Micronal Ds 5038X (BASF, ФРГ). Микрокапсулы имеют полиамидную оболочку. Принцип действия микрокапсул заключается в изменении фазового состояния под действием температуры окружающей среды, при увеличении внешней t>25—30 °C капсула поглощает избыточную теплоту за счет перехода материала ядра из твердого состояния в жидкое. В условиях, когда t<20 °C, гранула отдает поглощенную теплоту.

Капсулы с органической полимерной оболочкой имеют достаточно высокую гидрофобность, что уменьшает их сродство с неорганическим вяжущим, они не обладают высокой устойчивостью к воздействию огня. Для устранения этих недостатков Ф. Рёсснер предложил получать микрокапсулированные материалы с парафиновым содержимым с использованием поликонденсации кремнийорганических соединений с гидрофобными алкильными фрагментами, которые ориентируются внутрь микрокапсулы. Оболочка такой микрокапсулы состоит практически из оксида кремния, т. е. мы имеем дело как бы с песчинкой, начиненной парафином. Технология синтеза кремнийорганических микрокапсул достаточно проста, легко масштабируется, микрокапсулы хорошо сочетаются с цементным вящущим, достаточно устойчивы к нагреву. Теплофизические свойства микрокапсул оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на приборе DSC Q100. Установлено, что при сопоставимых тепловых эффектах в заданном диапазоне температур кремнийорганические микрокапсулы более пожаробезопасны, лучше сочетаются с вяжущими, используемыми для отделочных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рёсснер Ф., Рудаков О. Б., Альбинская Ю. С.* Применение микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом в строительстве // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2011. № 5. С. 64—70.

2. *Альбинская Ю. С., Усачев С. М., Рёсснер Ф. и др.* Направления создания микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2013. № 7. С. 21—27.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ НИЗКООСНОВНОГО АНИОНООБМЕННИКА ПОСЛЕ СОРБЦИИ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2015 Д. О. Родионова, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева

Воронежский государственный университет
e-mail: chem.vrn@mail.ru

При сорбции органических веществ ионообменниками в большинстве случаев отмечается изменение их некоторых физико-химических параметров, которые в последствии могут повлиять на их эксплуатационные характеристики. Для описания сорбционного процесса в системе раствор сорбата — сорбент одним из важных этапов исследований является оценка сольватации ионообменника, указывающая на характер взаимодействия ионогенных групп с молекулами растворителя. В водных растворах при поглощении большинства органических веществ по механизму ионного обмена чаще всего наблюдается дегидратация сорбента. Целью настоящей работы являлось определение гидратационных характеристик низкоосновного анионообменника, участвующего в хемосорбционном поглощении ванилина и этилванилина из водных растворов.

Применяемый в работе низкоосновный анионообменник Purolite A 830 является полифункциональным с ионогенными аминогруппами низкой основности. Данный сорбент проявляет сорбционную способность к извлечению карбонильных соединений, в том числе гидроксибензальдегидов, к которым относятся ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и этилванилин (4-гидрокси-3-этоксибензальдегид). Ранее установлено, что поглощение таких соединений при концентрации раствора до 6 ммоль/дм^3 идет преимущественно по хемосорбционному механизму[1]. Исследование изменений гидратационных свойств анионообменника в результате поглощения ароматических альдегидов осуществлялось на основе данных изопиестирования сорбента при температуре 298±2 К. Величины емкости сорбента по молекулам воды в зависимости от активности растворителя (a_w) позволили рассчитать значения свободной энергии гидратации по формуле [2]:

$$\Delta G_{гидр} = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n \, d \ln a_w,$$

где n — количество моль воды на эквивалент фиксированных ионогенных групп.

Зависимость $\Delta G_{гидр}$ от количества растворителя, приходящегося на эквивалент ионогенных групп сорбента, представлена на рисунке. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об отрицательных значениях энергии гидратации, а также о ее зависимости от количества поглощенных молекул воды.

Показано, что при сорбции гидроксибензальдегидов в фазе анионообменника отмечается ряд изменений. Выявлена дегидратация сорбента, отражающаяся на величинах n. Для анионообменника в форме свободного основания при активности растворителя близкой к единице количество воды, приходящееся на 1 ионогенную группу, составляет 5.1, для ванилина — 2.6, для этилванилина — 2.2 моль/экв. Данное явление связано с участием функциональных групп в процессе взаимодействия с альдегидами, что в свою очередь приводит к ослаблению способности сорбента к удерживанию молекул растворителя за счет сил электростатического притяжения.

Величины энергии гидратации анионообменника невелики, однако указывают на энергетическую выгоду при взаимодействии с молекулами воды. При этом выигрыш в энергии сорбции воды для анионообменника, насыщенного ванилином и этилванилином, ниже, что свидетельствует о существенной конкуренции при поглощении органических веществ и растворителя в ходе хемосорбции.

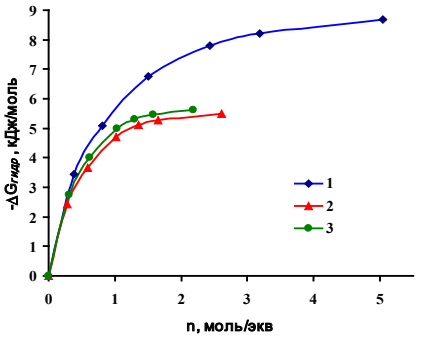


Рис. Зависимость свободной энергии гидратации анионообменника А 830 от количества растворителя:

1 — форма свободного основания; 2 — форма, насыщенная ванилином; 3 — форма, насыщенная этилванилином

Сравнение $\Delta G_{гидр}$ для ванилина и этилванилина свидетельствуют о том, что длина углеводородного радикала в эфирной группе, являющейся заместителем в рассматриваемых молекулах сорбата, практически не влияет на степень дегидратации сорбента.

Таким образом, в настоящей работе установлен факт дегидратации анионообменника при хемосорбционном извлечении гидроксибензальдегида, оценены значения свободной энергии дегидратации сорбента, а также проведен анализ влияния строения заместителей в молекуле сорбата на величину сольватации сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронюк И. В., Елисеева Т. В., Ищенко К. Ю. и др.* Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 260—265 .

2. *Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Я.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАМ

© 2015 Р. В. Родионова, В. А. Балашов

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
e-mail: balashov@newmsk.tula.net; тел.: 8 (4862) 49735, факс: 8 (4862) 48991

Одним из наиболее емких направлений использования ПАВ является применение их в приготовлении синтетических моющих композиций и в качестве эмульгаторов. Перспективно использование непредельных эмульгаторов, т. е. поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в эмульсионной полимеризации. Нанодисперсные системы, модифицированные ПАМ, обладают высокой устойчивостью при хранении, к действию электролитов. Кроме того, применение ПАМ позволит улучшить свойства нанодисперной системы, изменить проблему очистки сточных вод. Процесс получения нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ, дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными пластификаторами, которые ухудшают электротехнические свойства материалов. А также приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды.

Цель данной работы — синтез нанодисперных систем, модифицированных ПАМ, исследование их свойств и областей применения.

Использованные в работе поверхностно-активные мономеры — непредельные ПАВ на основе малеинового ангидрида алкилэ-

токсималеинаты были получены в лабораторных условиях [1]. Исследованы физико- и коллоидно-химические свойства синтезированных ПАМ (табл. 1).

В ряде опубликованных работ [2—5] рассматривается взаимодействие различных эмульгаторов с персульфатом калия — водорастворимым инициатором процесса эмульсионной полимеризации. Нами было изучено влияние поверхностно-активных мономеров (ПАМ) на разложение инициатора процесса получения нанодисперсных систем.

Таблица 1. Свойства поверхностно-активных мономеров

Соединение	К.ч., мг КОН / г	$t_{пл}$, К	$C_к\ 10^4$, кмоль / м^3	$G\ 10^{-2}$, Дж м / кмоль	$\Gamma_\infty\ 10^{10}$, кмоль / м^2	$S_o\ 10^{20}$, м^2
$R_{12}Mn_{10}OH$	0,58	320	0,95	20,7	0,96	186
$R_{14}Mn_{10}OH$	0,54	337	0,74	36,4	0,91	208
$R_{16}Mn_{10}OH$	0,50	345	0,63	42,1	0,87	224

Обозначения: R — алкильный радикал; M — остаток малеинового ангидрида, n-число оксиэтилированных групп; К.ч. — кислотное число декаэтоксиалкилмалеинатов; $t_{пл.}$ — температура плавления; Γ_∞ — предельная адсорбция; $C_к$ — ККМ; G — поверхностная активность; So — площадь, занимаемая одной молекулой ПАМ на поверхности раствор — воздух.

Во всех опытах количество ПАМ взято выше критической концентрации мицеллообразования и соответствует обычным полимеризационным системам, концентрация инициатора постоянна. Так как ранее было установлено [2], что распад инициатора зависит от значения pH среды, то все эксперименты проводились при постоянном pH, значение которого поддерживали с точностью 5 %.

Установлено, что повышение температуры ускоряет распад инициатора в присутствии всех исследованных непредельных эмульгаторов так же, как в обычных водных растворах. Причем изменение скорости разложения $K_2S_2O_8$ монотонно изменяется с повышением температуры и в координатах Аррениуса такая зависимость линейна, что позволяет рассчитать энергию активации обычным путем [6]. Результаты приведены в таблице 2. Показано, что повышение температуры в системах, содержащих водорастворимый инициатор $K_2S_2O_8$ и неионогенный ПАМ, вызывающее рост скорости термического разложения инициатора, не приводит к каким-либо аномалиям или экстремальному ходу зависимости константы скорости распада от температуры. Следовательно, появление экстремальных зависимостей скорости сополимеризации винильных мономеров с ПАМ — алкилэтоксималеинатами при инициировании персульфатом калия [7] связано не с изменением скорости образования активных радикалов при термическом распаде инициатора, а с изменениями в формировании мицелл и полимерно-мономерных частиц.

Установлено, что для $R_{12}Mn_{10}OH$, $R_{14}Mn_{10}OH$ и $R_{16}Mn_{10}OH$ с увеличением их содержания в растворе происходит уменьшение констант распада инициатора (см. таблицу). Исключение составляет гексаэтоксиоктилмалеинат. При длине углеводородного радикала 8 метиленовых групп мицеллообразование маловероятно, так как в этом случае-этоксиалкилмалеинат молекулярно растворим в воде.

Таблица 2. Кинетические характеристики распада инициатора

Среда	$C_{ПАМ}$, мас. %	*t*,°C	$K*10^3$, мин$^{-1}$	E, кДж/моль
1	2	3	4	5
$K_2S_2O_8 + R_{12}Mn_{10}OH + H_2O$	0.125	65	1.33	104,9
		70	2.66	

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
		75	7.33	
		80	10.00	
	0.250	65	2.22	95.3
		70	4.00	
		75	11.60	
		80	13.33	
	0.500	65	2.66	
		70	4.33	89,8
		75	6.67	
		80	8.53	
	1.000	65	7.33	75,6
		70	8.93	
		75	12,83	
		80	23.33	
$K_2S_2O_8 + R_{14}Mn_{10}OH + H_2O$	0.125	65	1.53	106,4
		70	2.34	
		75	5.33	
		80	10.00	
	0.250	65	2.00	95,7
		70	3.33	
		75	5.33	
		80	8.00	
	0.500	65	3.33	76,3
		70	5.00	
		75	6.67	
		80	9.66	
	1.000	65	0	66,7
		70	0.66	
		75	1.33	
		80	2.67	
$K_2S_2O_8 + R_{16}Mn_{10}OH + H_2O$	0.125	65 70	4.00 6.67	114,9
		70	6,67	
		75	12.00	
		80	32.00	

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
	0.250	65	4.70	107.8
		70	8.33	
		75	13.30	
		80	32.00	
	0.500	65	1.33	102,6
		70	3.33	
		75	5.56	
		85	14.67	
	1.000	65	2.22	98,4
		70	4.00	
		75	6.67	
		85	20.00	

Обозначения: Сэ— концентрация ПАМ, К — эффективная константа скорости распада инициатора, Е— эффективная энергия активации, t — температура, R — углеводородный радикал, М — остаток малеинового ангидрида, n — оксиэтиленовая группа.

Определено, что наиболее оптимальной областью концентраций ПАМ, в которой скорость инициирования максимальная, является 0.125—0.25 мас. % (0.002—0.004 кмоль/м^3). Вероятно, это связано с образованием ПАМ определенной формы мицелл с ростом концентрации, которая замедляет скорость реакции инициирования [8]. При определенной концентрации ПАМ можно расположить в ряд эффективности $R_{16}Mn_{10}OH > R_{14}Mn_{10}OH > R_{12}Mn_{10}OH$, соответствующий повышению константы скорости разложения персульфата калия (см. таблицу). Это наводит на мысль, что активирующая способность связана с количеством атомов углерода в гидрофобной части молекул. При росте длины углеводородного радикала увеличивается поверхность раздела фаз и адсорбционные слои ПАМ являются местом протекания реакции инициирования [8]. На преимущественное образование инициирующих свободных радикалов в зоне поверхности раздела фаз указывает увеличение скорости разложения инициатора и снижение энергии активации инициирования.

Синтез нанодисперсных систем осуществляли следующим образом. После перемешивания смеси винильного мономера (стирола или винилацетата) и неионогенного ПАМ загружали рассчитанное количество воды и проводили полное эмульгирование мономера в воде. Затем вводили предварительно растворенный в воде инициатор — персульфат калия — из расчета 0,5 % (мас.) мономеров. Контроль за процессом получения нанодисперсных систем осуществляли по бромному числу. Реакцию заканчивали после достижения степени конверсии >0,9.

ИК-спектры дважды переосажденных из бензола гептаном полимеров показали, что неионогенные ПАМ сополимеризуются с винильными мономерами. Изучено влияние соотношения мономеров на процесс получения нанодисперсных систем при определенных температурах. Установлено, что полимеризация ускоряется с повышением содержания в смеси неионогенного ПАМ. Очевидно, это связано с тем, что увеличение концентрации ПАМ приводит к существенному повышению содержания винильного мономера в полимерно-мономерных частицах, что способствует ускорению процесса эмульсионной полимеризации.

Исследование влияния длины углеводородного радикала малеината на процесс сополимеризации со стиролом показало, что сополимеризация замедляется с увеличением длины углеводородного радикала малеината, что связано с возрастанием стерических препятствий включения малеината в полимерную цепь при удлинении радикала. Это подтверждается изучением влияния ПАМ на распад инициатора.

Процесс полимеризации с сополимеризующимся эмульгатором всегда протекал со скоростью, значительно превышающей скорость эмульсионной полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных как ионными, так и неионогенными эмульгаторами. Эмульсионная полимеризация стирола протекает обычно в течение 4—10 ч в зависимости от условий. В нашей работе эмульсионная полимеризация с сополимеризующимся ПАМ завершалась полностью за 2—3 ч. Это подтверждает предположение об отсутствии самой медленной стадии процесса эмульсионной полимеризации — солюбилизации активных радикалов, образование которых происходит непосредственно на поверхности раздела фаз вода — мономер, так как в реакции участвует эмульгатор — неионогенное ПАМ.

Для всех синтезированных нанодисперсных систем изучена самопроизвольная коагуляция, т. е. возникновение агрегатов частиц при хранении.

Изучение самопроизвольной коагуляции, т. е. возникновение агрегатов частиц при хранении и определение размера нанодисперсных частиц осуществляли оптическим методом Геллера. Средний размер частиц определяли непосредственно после их получения и через 1,3,6 месяцев. Из анализа полученных данных следует, что средний радиус дисперсных частиц для всех синтезированных образцов остаётся практически неизменным в изученном интервале времени. Это свидетельствует об отсутствии самопроизвольной агрегации частиц при хранении. Устойчивость нанодисперсных систем определяется совместным действием нескольких разнородных факторов. Мысль о том, что агрегативная устойчивость дисперсных систем в значительной мере связана с гидратацией адсорбционных слоев ПАВ на поверхности частиц неоднократно, высказывалась в литературе. Интересно в связи с этим изучение гидратации частиц нанодисперсных систем с сополимеризующимся ПАМ, т. е. химически связанным.

Установлено, что основную роль в устойчивости нанодисперсных систем, модифицированных неионогенными ПАМ, играет гидратация [6]. С увеличением температуры происходит снижение гидратации гидрофильных цепочек и уменьшение толщины гидратного слоя. Подобная зависимость показывает, что в основе устойчивости нанодисперсий, стабилизированных ПАМ на основе малеинового ангидрида, лежит сольватный фактор, т. к. при решающей роли ионов инициатора, связанных с наночастицами, гидратация должна была бы расти с повышением температуры. При исследовании зависимости толщины гидратной оболочки от температуры было установлено, что с увеличением количества неионогенного ПАМ толщина гидратной оболочки растет. Это объясняется ростом числа гидрофильных групп в адсорбционно-сольватном слое наночастиц, и как следствие, увеличивается его толщина за счет связывания большего количества молекул воды. Показано, что гидратация протекает по механизму образования водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода гидрофильной части ПАМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родионова Р. В., Балашов В. А., Волков В. А.* Поверхностно-активные мономеры — этоксиалкилмалеинаты в эмульсионной полимеризации. // В сб. «Экологические проблемы производства и потребления поверхностно-активных веществ». М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007. С. 14—17.

2. *Волков В. А., Родионова Р. В., Михайлова С. В., Сухарь Е. В.* Влияние этпленгликолей и алкилэтоксилатов на распад персульфатных солей. // ЖПХ. 1981. Т. 54. № 10. С. 2297—2300.

3. *Волков В. А., Родионова Р. В., Лунина Т. А.* Активирующее действие неионогенных эмульгаторов на разложеппе водорас-

творимого инициатора эмульсионной полимеризации. Деп. в ВИНИТИ № 5247. 1981. Библ. указатель № 2. 1982.

4. *Рябова М. С., Саутин С. U., Смирнова Н. И.* О химическом взаимодействии анионных эмульгаторов с персульфатом калия в водных растворах и образовании новых ПАВ в ходе безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола // ЖПХ. 1979. Т. 52.№ 9. С. 2065—2071.

5. *Волков В. А., Родионова Р. В., Орлов В. Д., Рынскова Л. А.* Влияние эмульгатора-сомономера на распад инициатора // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 2. С. 442—444.

6. *Родионова Р. В., Балашов В. А.* Синтез дисперсных систем и их устойчивость / В сб. «Фагран 2010», Воронеж: Научная книга, 2010. Т. II. С. 794—799.

7. *Эмануэль Д. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969. 431 с.

8. *Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д.* Изучение кинетики эмульсионной полимеризации стирола, инициированной системами персульфат-амины // Высокомол. соед. 1974. Т. 16. № 7. С. 540—542.

ЭКСТРАЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА НАЛИЧИЕ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛОВ

© 2015 О. Б. Рудаков, Е. Н. Грошев, Чан Хай Данг, А. М. Хорохордин, А. В. Любарь

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

В современном строительстве используется более 100 наименований полимерных материалов, среди которых около 70 % занимают полимерные материалы на основе поливинилхлорида, синтетических каучуков, фенолформальдегидных, полистирольных, полиэфирных, фурановых композиций и эпоксидных смол [1].

Наряду с другими низкомолекулярными экотоксикантами, способными мигрировать в окружающую среду, в полимерах присутствуют свободные фенолы и их производные, обладающие кумулятивными свойствами. Их негативное воздействие проявляется после длительного накопления в организме. В связи с этим актуальной эколого-аналитической задачей является определение экотоксикантов и антиоксидантов фенольного типа (фенол, бисфенол А, триклозан) при их совместном присутствии с использованием гибридных методов. Наиболее эффективными в анализе полимеров являются экстракционно-хроматографические методы [2—4].

На кафедре химии Воронежского ГАСУ разработанн новый способ выделения низших фенолов, бисфенола А и триклозана из водно-органических растворов, из эпоксидной смолы, из полимерсодержащих отделочных строительных материалов рулонного и плиточного типа смесью ацетонитрил-этилацетат методом холодной жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) [5, 6]. Способ пригоден для пробоподготовки с последующим определением фенолов методами тонкослойной хроматографии и ВЭЖХ. Применение холодной ЖЖЭ с использованием экстракционной системы ацетонитрил-этилацетат (85:15) исключает применение высаливателей, ускоряет и аппаратурно упрощает пробоподготовку, уменьшает расход и токсичность реагентов по сравнению с известными методиками пробоподготовки. ЖЖЭ из водных смывов и из измельченного строительного материала остается для нелетучих фенолов основным способом пробоподготовки в определении этих соединений методами ВЭЖХ и ТСХ. Новая экстракционная методика концентрирования фенольных соединений позволяет повысить эффективность извлечения свободных фенолов, фенольных антиоксидантов даже из высокогидрофобных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Чан Хай Данг* // Строительные материалы. 2014. № 6. С. 66—70.

2. *Рудакова Л. В., Подолина Е. А., Рудаков О. Б.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 2. С. 177—190.

3. *Подолина Е. А., Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Харитонова Л. А.* // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 514—518.

4. *Khorokhordina E. A., Rudakov O. B., Dang T. H.* // Italian Science Review. 2014. V. 3(12). P. 263—266.

5. *Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Чан Хай Данг, Бедарев А. А.* // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 8. С. 106—113.

6. *Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б., Чан Хай Данг, Хорохордин А. М.* // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. № 9. 2014. С. 94—99.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СВОЙСТВ ДОПАНТОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН К КАТИОНАМ ЛИЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2015 Е. А. Рыжкова, А. В. Паршина, О. В. Бобрешова

Воронежский государственный университет e-mail: ryshkova-helen@mail.ru

Лизин относится к незаменимым аминокислотам и является важным компонентом продуктов детского и спортивного питания, поэтому разработка методов его экспресс-определения является актуальной. Ранее нами была предложена потенциометрическая мультисенсорная система с перекрестно чувствительным ПД-сенсором и ионоселективными электродами для совместного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и лечебно-профилактических солях. Однако для увеличения точности совместного определения ионов в многокомпонентных растворах необходимо, чтобы все сенсоры в массиве обладали перекрестной чувствительностью. Поэтому данная работа посвящена исследованию возможности варьирования чувствительности ПД-сенсоров к катионам лизина и неорганическим катионам в водных растворах путем использования гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран.

В ПД-сенсорах использовали материалы на основе мембран МФ-4СК и Nafion и наночастиц допантов с протонодонорными свойствами: цезиевая соль фосфорновольфрамовой гетерополикислоты (ФВК) $Cs_{1.7}H_{1.3}PW_{12}O_{40}$ и диоксид кремния с сорбированной на его поверхности калиевой солью ФВК $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. Образцы гибридных материалов были предоставлены Лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лаб. — д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцев А. Б.). Синтез материалов выполнены к. х.н, старшим научным сотрудником ИОНХ РАН Сафроновой Е. Ю. Результаты исследования свойств таких мембран описаны в [1].

Выявлено, что введение допанта с протонодонорными свойствами в мембрану МФ-4СК приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к катионам лизина в водных растворах при pH 1.8—3.9 и ее снижению к катионам гидроксония, а для мембраны Nafion — наоборот. Введение наночастиц $Cs_{1.7}H_{1.3}PW_{12}O_{40}$ в МФ-4СК приводит к увеличению влагоемкости и обменной емкости таких мембран [1], за счет чего концентрация катионов лизина в мембране и чув-

ствительность к ним ПД-сенсора увеличиваются. Снижение при этом чувствительности ПД-сенсоров к ионам гидроксония, видимо, связано с мешающем влиянием объемных катионов лизина, присутствующих в мембране и способных к образованию водородных связей с фиксированными группами мембраны и с группами на поверхности допанта. В случае мембран Nafion, имеющих меньший размер пор, присутствие объемного допанта $SiO_2(K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40})$, видимо, препятствует переходу катионов лизина в мембрану, поэтому чувствительность к ним ПД-сенсора снижается, а к ионам гидроксония — возрастает. Обнаружено, что чувствительность ПД-сенсоров на основе мембраны МФ-4СК+$Cs_{1.7}H_{1.3}PW_{12}O_{40}$ к ионам гидроксония в присутствии катионов лизина и калия значительно снижается по сравнению с немодифицированной мембраной.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцеву А. Б. и к.х.н. Сафроновой Е. Ю. за предоставление образцов гибридных мембран и помощь в обсуждении результатов с ними связанных.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прихно И. А., Сафронова Е.Ю, Ярославцев А. Б., Ву.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 107—113.

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРО-ИОНООБМЕННИК В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНАЛЯ КИСЛОРОДОМ

© 2015 Е. А. Сакардина[1], Т. А. Кравченко[1], Е. В. Золотухина[2]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: krav@chem.vsu.ru, тел.:+7 (4732) 208538
[2]Институт проблем химической физики РАН
e-mail: ks-chem@mail.ru, тел.: +7 (496) 5221681

Для ускорения реакции окисления метаналя кислородом наиболее часто применяют серебряные частицы, осажденные на оксиды CeO_2, TiO_2, SiO_2, MnO_x–CeO_2, α-Al_2O_3, алюминий, мезоструктурированные силикаты MCM-41, SBA-15 и цеолиты NaY [1,2]. Высокие конверсии окисления метаналя в присутствии данных композитов достижимы только в случае высокотемпературного и электрохимического окисления в присутствии OH — ионов. Для композитов серебро-анионообменник характерно поверхностное расположение каталитическиактивных частиц серебра и высокое содержание OH — ионов в порах матрицы, что должно обеспечивать высокую каталитическую активность в отношении реакции окисления метаналя.

Для синтеза серебросодержащих композитов использовали трехмерносшитые гранулированные аминоанионообменники гелевый АВ-17-8 и пористый АВ-17-2П и сульфокислотный гелевый катионообменник КУ-2-8. Серебро осаждали химически в анионообменники в Cl^- и катионообменник в H^+-формах в динамических условиях. Перед каталитическими испытаниями композиты обрабатывали насыщенной кислородом водой. Каталитическую активность синтезированных нанокомпозитов изучали в реакции окисления метаналя в статических и динамических условиях.

Предварительно обработанный кислородом нанокомпозит серебро- анионообменник обладает высокой каталитической активностью в отношении реакции окисления метаналя кислородом уже при комнатной температуре, тогда как сама ионообменная матрица и неокисленный композит не эффективны. Следует отметить также, что присутствие кислорода в реакционной системе играет решающую роль для проведения процесса окисления с высокой конверсией. Присутствие кислорода в системе позволяет обновляться активному оксидному слою на поверхности катализатора, истощаемому в ходе реакции окисления альдегида.

При периодическом обновлении раствора метаналя над слоем композита в инертной атмосфере наблюдается медленное снижение каталитической активности композита и эффективности окисления метаналя (рис. 1, кривые 1 и 2). Это связано с исчерпанием активного кислородного слоя на поверхности частиц серебра. Напротив, в кислородной атмосфере при обновлении раствора каталитическая активность композита изменяется мало (рис. 1, кривые 3 и 4).

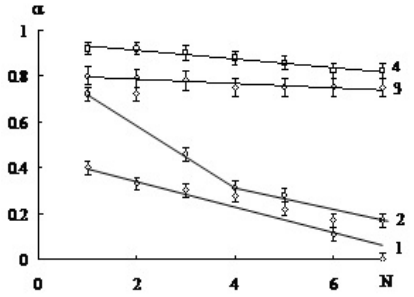


Рис. 1. Степень α окисления растворенного в воде метаналя кислородом после N циклов окисления в присутствии серебросодержащих композитов на основе аминоанионообменников: 1, 3 — O_{2ads}·Ag·АВ-17—8(OH^-); 2, 4 — O_{2ads}·Ag·АВ-17—2П(OH^-). Условия эксперимента: объем катализатора 0.93 см^3; объем раствора 10 см^3; исходная концентрация метаналя c_{HCOH} =30мМ; атмосфера 1, 2 — Ar; 3, 4 — O_2; T=25 °C; продолжительность эксперимента для каждой точки 30 мин

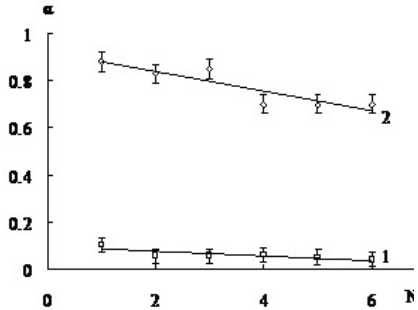


Рис. 2. Степень α окисления кислородом метаналя, растворенного в воде (1) и 0.1М растворе NaOH (2) после *N* циклов контакта с серебросодержащим нанокомпозитом на основе сульфокатионообменника O_{2ads}·Ag·КУ-2—8(Na^+). Условия эксперимента: объем катализатора 0.93 см^3; объем раствора 10 см^3; исходная концентрация метаналя c_{HCOH} =30мМ; атмосфера O_2; T=25 °C; продолжительность эксперимента в каждой точке 30 мин

Для осуществления процесса окисления метаналя с высокой эффективностью также важное значение имеет внутренний pH композитов. Так, степень полноты окисления метаналя в присутствии композита серебро-сульфокатионообменник в Na^+-форме составляет 10—20 %, что сопоставимо с величиной сорбции. Повышение pH внешнего раствора приводит к возрастанию эффективности окисления альдегида до 70—80 % (рис. 2). Однако, сопоставление данных для катионо- и анионообменных матриц свидетельствует о том, что высокоосновные анионообменные матрицы в OH — форме являются более эффективными для каталитического процесса из-за бо́льших значений pH внутри пор анионообменной матрицы. В ходе реакции на анионообменных катализаторах наблюдается заметное выделение газа с поверхности частиц серебра катализатора как в водном, так и в щелочном растворе метаналя. Качественная оценка природы данного газообразного соединения с помощью газофазного CO-сенсора [3] подтвердила, что выделяющийся газ — монооксид углерода.

Композиты серебро-аминоанионообменник проявляют высокую каталитическую активность, конверсия альдегидов достигает 90—95 %. Высокая эффективность катализа обусловлена поверхностным расположением каталитических серебряных центров и активного кислорода, а также высоким содержанием в порах матрицы OH — ионов, об-

легчающих окисление альдегидов до конечных продуктов CO и CO_3^{2-}.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 13-08-00935_а, № 14-38-50504 мол_нр) и Минобрнауки России (№ 675).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma L., Wang D., Li J., Bai B., Fu L., Li Y.* Ag/CeO_2 nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation // Appl. Catal. B. 2014. V. 148. P. 36.

2. *Qu Z., Chen D., Sun Y., Wang Y.* High catalytic activity for formaldehyde oxidation of AgCo/APTES@MCM-41 prepared by two steps method // Appl. Catal. A. 2014. V. 487. P. 100.

3. *Bel'mesov A. A., Levchenko A. V., Palankoev T. A., et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. P. 831—835.

РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНОГО СЕПАРАТОРА СТЕКЛОВОЛОКОННАЯ МАТРИЦА/ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРОВАННОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2015 А. А. Сапишева, В. С. Иванникова, М. М. Бурашникова, А. А. Родина

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
e-mail: anya.sapisheva@yandex.ru, тел.: +8 (937) 9778878

В настоящее время среди аккумуляторных систем первое место занимает свинцово-кислотный аккумулятор. Он имеет прочные позиции в таких областях техники, как транспорт (наземный, морской, авиационный), атомная и тепловая энергетика, системы связи, военная техника. Сохранение за свинцово-кислотными аккумуляторами лидирующих позиций требует качественного повышения их эксплуатационных характеристик. Основными проблемами, над решением которых работают исследователи многих фирм, в том числе и российских, следует считать: повышение срока службы; герметичное исполнение аккумулятора; снижение объема работ по обслуживанию аккумуляторов. Решить эти проблемы позволяет переход к технологиям герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора (ГСКА).

Важную роль в работе герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора играет сепаратор. Его назначение многофункционально. Применяемый сепарационный материал должен не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому свинцово-кислотному аккумулятору, но и выполнять ряд дополнительных функций таких как: абсорбировать электролит, обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O, способствовать реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов. В настоящее время ни один из современных материалов не отвечает всем этим требованиям полностью. Поэтому поиск новых сепарационных материалов или модифицирование сепараторов на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы, является актуальной задачей.

Целью нашего исследования является разработка методики получения полимерной мембраны для двухслойного сепаратора стекловолоконная матрица/полимерная мембрана.

Выбор материала для полимерной мембраны обуславливается следующими свойствами полимера: наличие гидрофобных групп, химическая и термическая стабильность.

Среди представленных на отечественном рынке полимеров наиболее перспективным, для приведённой выше цели, является фторопласт-42. Фторопласт-42 $(–CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-)_n$ — сополимер тетрафторэтилена и фтористого винилидена. Этот полимер имеет кристаллическую структуру и представляет собой порошок или гранулы белого цвета. Ф-42 обладает повышенной атмосферостойкостью, при температуре 20—100 °С стоек

к воздействию кислот и щелочей любой концентрации, подвергается любому виду механической обработки. Рабочий интервал температур изделий из Ф-42 от минус 60 °С до плюс 120 °С.

Полимерная мембрана была получена методом электроформования на лабораторной установке Nanospider-200S, принципиальная схема процесса бескапиллярного электроформования представлена на рис. 1.

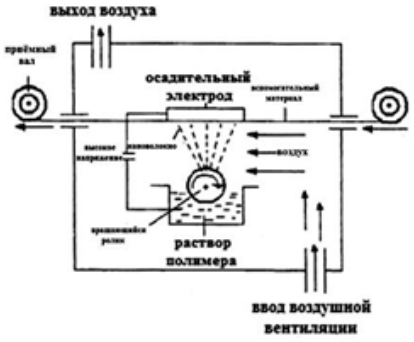


Рис. 1. Принципиальная схема процесса бескапиллярного электроформования нетканых материалов на установке NS LAB200S

Получение мембраны основано на механизме образования волокон из раствора полимера под действием электростатического поля высокого напряжения в конусе Тейлора между двумя электродами, к которым приложено высокое напряжение. Под действием высокого напряжения, из тонкого слоя полимерного раствора, создающегося на поверхности струнного или цилиндрического электрода при его вращении в ванне с формовочным раствором, формируются многочисленные тонкие струи в форме расширяющегося конуса, которые движутся в направлении электрода, на котором происходит осаждение. В процессе дрейфа первоначальных струй под действием электрического поля происходит их последовательное расщепление на более тонкие струи (вторичные, третичные и т. д.). При этом по мере процесса испарения растворителя, струи отверждаются, и образующиеся полимерные волокна беспорядочно осаждаются на подложке (вспомогательном материале), расположенной перед электродом, формируя слои нетканого материала. Толщина нетканого материала задается скоростью перемотки подложки с одного на другой валы, которые расположены в верхней части установки NS LAB200S. Формование нетканого материала проводится как за один прогон подложки по поверхности опорной рамки, расположенной перед электродом, так и в процессе циклической перемотки подложки с одного на другой вал и обратно.

В качестве растворителя для Ф-42 использовалась бинарная система из высоколетучего и низколетучего растворителя бутилацетата / N, N — диметилацетамида в соотношении 50:50 мас% [1]. На основании ранее проведённых исследований [2,3], была установлена оптимальная концентрация полимера формовочного раствора — 6 мас%. Добавкой к раствору являлся тетрабутиламоний йодид — 1 г/л.

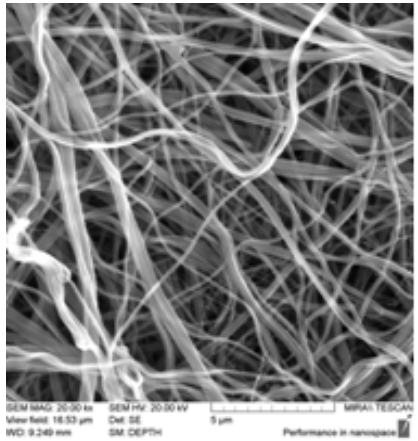


Рис. 2. Электронная микрофотография мембраны Ф-42

Метод формования осуществлялся в динамическом режиме при напряжении 82 кВ и силе тока 0.048 мА. Скорость вращения электрода 1 об/мин, скорость вращения подложки 0,08 м/мин, высота рамки 180 мм, влажность 20 %, температура 35С°. Количество прогонов составило 11.

В результате электроформования мы получили мембрану со следующими свойствами: плотность — 28 мг/м^2, толщина — 90 мкм, средний размер пор — 0,47 нм. Морфология поверхности, полученной полимерной мембраны, представлена на рис. 2.

Далее были проведены исследования по эффективности процесса ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с двухслойным сепаратором на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы марки «BernardDumas» и полученной нами полимерной мембраны Ф-42. Экспериментальные результаты показали перспективность использования полученного материала в качестве сепаратора для герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дринберг С. А., Ицко Э. Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. 216 с.

2. *Бокша М. Ю., Филатов Ю. Н., Козлов В. А., Наумова Ю. А.* Прогнозирование растворимости фторполимеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т 4. № 6. С. 100—102.

3. *Бокша М. Ю., Наумова Ю. А., Люсова Л. Р., Козлов В. А., Филатов Ю. Н.* Определение параметра растворимости фторполимеров // Каучук и резина. 2010. № 4. С. 17—19

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТРАВЛЕНИЯ МЕМБРАНЫ AMX ПРИ ЕЕ КОНТАКТЕ С ВИНОМ

© 2015 **В. В. Сарапулова[1], К. А. Небавская[1], Ф. Систа[2], Ж. Пурсели[2], Н. Д. Письменская[1], В. В. Никоненко[1]**

[1]Кубанский государственный университет
[2]Institut Européen des Membranes, CNRS, Université Montpellier 2, ENSCM, France
e-mail: vsarapulova@gmail.com, тел.: 8 (861) 2199573

Одним из этапов обработки вина и виноматериалов является их стабилизация, которая предотвращает седиментацию винного камня в готовом бутилированном вине. Применение электродиализа для решения данной задачи перспективно, поскольку данная технология позволяет значительно ускорить процесс стабилизации, а также контролировать количество удаляемых из вина компонентов. Целью данной работы является исследование электрохимических характеристик анионообменной мембраны до и после её контакта с виноматериалами.

Объектом исследования является гомогенная промышленная анионообменная мембрана AMX (производство Astom, Tokuyama Corp., Japan). Три образца этой мембраны проходили солевую подготовку и отмывались дистиллированной водой. Затем два образца выдерживали в красном вине 48 часов (образец AMX$_{wine48}$) или 72 часа (образец AMX$_{wine72}$) и ополаскивали 0.02 М раствором NaCl. Эти образцы, а также образец исходной мембраны AMX уравновешивали с 0.02 М раствором NaCl в течение 24 часов. Исследования электрохимических характеристик мембран проводили в 0.02 М растворе NaCl с помощью установки, описанной в [1]. Визуализацию поверхности мембран осуществляли с применением оптического микроскопа. Углы смачивания определяли на поверхности набухших мембран с использованием установки [2]. Они равны: 60° (AMX), 45° (AMX$_{wine48}$) и 44° (AMX$_{wine72}$).

На рис. 1 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) исследованных мембран. Анализ этих данных показывает, что в случае исходной мембраны AMX предельный ток, найденный по пересечению касательных к начальному участку и участку плато ВАХ, на 16 % превышает значение i_{lim}^{theor}= 2,92 мА/см^2, рассчитанное по уравнению Левека [3]. Это превышение может быть вызвано развитием электроконвекции. Разница

значений pH (ΔpH) раствора на входе и входе канала обессоливания, образованного исследуемой мембраной и вспомогательной мембраной МК-40, остается практически неизменной во всем исследованном диапазоне токов, что свидетельствует о низкой скорости генерации H^+ и OH^- ионов у поверхности AMX.

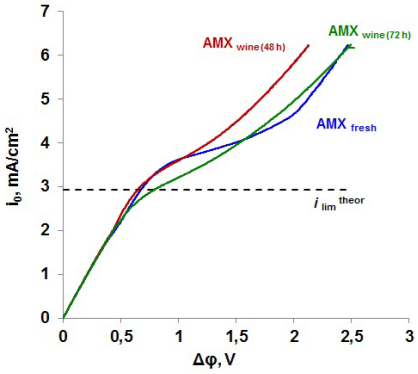


Рис. 1

На ВАХ мембраны AMX$_{wine48}$ наблюдаются следующие изменения: наклон участка «плато» увеличивается, а его длина сокращается. Раствор на выходе из канала обессоливания слегка подщелачивается, но ΔpH не превышает значения 0,5. Совокупность этих данных указывает на ослабление генерации H^+, OH^- ионов и усиление электроконвекции после контакта этой мембраны с вином. Причиной изменения электрохимических характеристик мембраны является адсорбция на её поверхности молекул антоцианов. Эти вещества изменяют окраску поверхности мембраны AMX$_{wine48}$ (рис. 2а — микрофотография мембраны после 48 часов воздействия вина), частично блокируют каталитически активные фиксированные группы на поверхности мембраны и снижают её гидрофобность из-за наличия большого количества гидроксильных групп. В случае более продолжительного контакта мембраны с вином (образец AMX$_{wine72}$), предельный ток снижается до значений, предсказываемых конвективно-диффузионной моделью, длина плато ВАХ растает, а его наклон снижается. Генерация H^+ и OH^- ионов у поверхности AMX$_{wine72}$ резко усиливается, о чем свидетельствует значительное (до 2.5 единиц) уменьшение pH раствора на выходе из канала обессоливания. На поверхности мембраны визуализируется коричневый осадок (Рис. 2б — фотография мембраны после 72 часов контакта с вином), сходный с осадком полисахаридов на поверхности ультрафильтрационных мембран после их применения для переработки красного вина [4]. Не исключено, что вещества (например, анионы винной кислоты), которые осаждаются на поверхности анионообменных мембран, содержат карбоксильные группы. Эти группы обладают высокой каталитической активностью, что и объясняет наблюдаемый эффект.

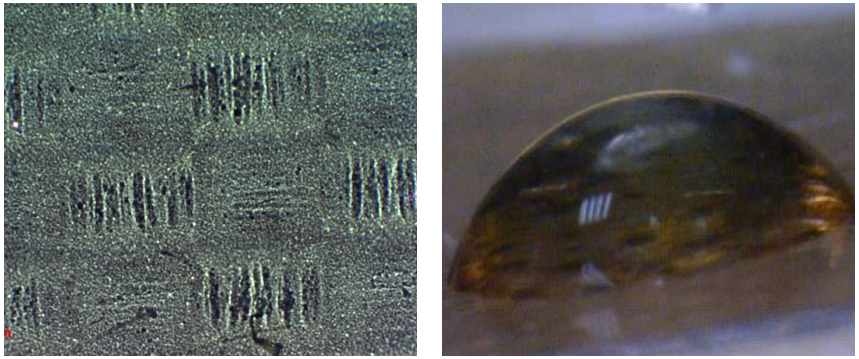


Рис. 2

Исследование было выполнено в рамках русско-французской лаборатории «Ion-exchange membranes and related processes». Мы благодарим РФФИ и НЦНИ за финансовую поддержку (грант № 16-58-16019 НЦНИЛ_а, 13-08-96508 р_юг_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G.* The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting masstransfer // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13458—13469.

2. *Небавская К. А., Небавский А. В., Никоненко В. В., Белова Е. И.* Патент РФ 124786. G01B11/26, G01N13/00 (IPC2006.01) Устройство для измерения углов смачивания поверхностей ; Заявлено 20.09.2012. Опубликовано 10.02.2013.

3. *Victor V. Nikonenko, Natalia D. Pismenskaya, Elena I. Belova, Philippe Sistat, Patrice Huguet, Gérald Pourcelly, Christian Larchet*. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 160.P 101—123.

4. *Vernhet A., Moutounet M.* Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysachharides and polyphenols and incidence of membrane properties // J. Membrane Sci. 2002. V. 201. P. 103—122.

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ МФ-4СК И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2015 Е. Ю. Сафронова, И. А. Прихно, А. Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: safronova@igic.ras.ru, тел.: 8 (495) 9522487, факс: 8 (495) 9541279

Перфторированные сульфосодержащие мембраны типа Nafion на протяжении нескольких десятилетий продолжают быть одним из наиболее интересных и широко исследуемых объектов в мембранной науке за счет их уникальной структуры и свойств. Одним из направлений исследований является создание гибридных материалов, содержащих включения различных по химической природе и морфологии наночастиц, за счет присутствия которых свойства мембраны существенно меняются. За счет введения углеродных нанотрубок (УНТ) в матрицу мембраны Nafion возможно улучшить их механические свойства. Развитием данного подхода является использование в качестве допанта УНТ с функционализированной поверхностью, содержащей протондонорные группы ($–SO_3H$, — COOH). При модификации подобными добавками можно ожидать повышения ионной проводимости за счет увеличения концентрации носителей заряда, а также изменения микроструктуры гибридных мембран в отличие от тех, что гидрофобных нефункционализированных УНТ.

Получены гибридные мембраны МФ-4СК, содержащие различное количество УНТ, как с нефункционализированной поверхностью, так и с поверхностью, содержащей сульфогруппы (УНТ-SO_3H).

Модификация мембран небольшим количеством УНТ (до 1—1.5 мас. %) приводит к увеличению проводимости по сравнению с немодифицированной мембраной МФ-4СК, как при высокой, так и при низкой относительной влажности. При этом вклад электронной проводимости оказывается пренебрежимо малым. Введение УНТ с функционализированной поверхностью приводит к дополнительному увеличению проводимости на 40—60 % по сравнению с образцами, содержащими нефункционализированные УНТ.

Наряду с повышением проводимости наблюдается снижение величины диффузионной проницаемости, что свидетельствует об уменьшении скорости переноса анионов через мембрану. При введении УНТ-SO_3H величина диффузионной проницаемости раствора HCl понижается более чем в 5 раз по сравнению с немодифицированной мембраной. Наряду с увеличением проводимости этот факт свидетельствует о росте селективности переноса катионов через гибридные мембраны.

Модификация мембраны приводит также к увеличению модуля Юнга и предела вынужденной эластичности, что свидетельствует об увеличении жесткости мембраны при введении УНТ. Максимальное значение достигается для образца, содержащего 1 мас. % УНТ и на 20 % превышает таковое для исходной мембраны МФ-4СК в аналогичных условиях. Изучено влияние механической деформации (растяжения) мембран на их проводимость. Установлено, что присутствие УНТ способствует возникновению анизотропии ионного переноса и ускорению транспорта в направлении, параллельном растяжению образца.

Изменение транспортных свойств мембраны МФ-4СК при введении УНТ и УНТ-SO_3H связано с изменением ее микроструктуры, а также влиянием добавки на распределение заряда в гидрофильных порах мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-08-31378).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ГРУПП С ИОНООБМЕННИКОМ АНКБ-50

© 2015 Б. М. Даринский, В. Ф. Селеменев, А. М. Семенов

Воронежский государственный университет
e-mail: darinskii@mail.ru

Проведены компьютерные вычисления строения молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты, имитирующей фрагмент ионообменника АНКБ-50 [1]. Для расчетов использовался метод функционала плотности (B3LYP) [2] в базисе 6—311G(d, p). Для нейтральной молекулы обнаружены две равновесные конфигурации молекулы, различающиеся позициями атома водорода. Показано, что одна из них — цвиттер конфигурация имеет наименьшую энергию поэтому имен, вероятно, именно она реализуется. в условиях ионного обмена. Проанализирована физико-химическая причина устойчивости цвиттер конфигурации, заключающаяся в том, что один из атомов водорода занимает такое положение в молекуле, что возникает замкнутое кольцо из электронных орбиталей, стабилизирующих эту конфигурацию.

Аналогичные расчеты проведены для катиона, аниона и дианиона. Катион молекулы получался добавлением протона, его место положения определялось численно из условия минимума энергии. Последние получались путем уменьшения числа протонов в молекуле.

Рассчитаны энергии следующих атомных кластеров:

молекула N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+},

анион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+},

дианион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+},

катион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+},

молекула N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H_2O, $2H_2O$,

анион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H_2O, $2H_2O$

дианион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H_2O, $2H_2O$

катион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты +катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H_2O, $2H_2O$.

Найдены энергии связи ионов металлов с молекулой сорбента в отсутствие молкул воды и при наличии одной и двух молекул. Показано, в ряду ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} энергия связи возрастает. При изменении заряда молекулы адсорбента +1, 0, –1, –2 энергия связи увеличивается (например для Ca^{2+} она равна +0.06; –0.2; –0.5; –0.8 хартри соответственно) .

Проведен орбитальный анализ всех рассмотренных кластеров. Указаны электронные орбитали, дающие наибольший вклад в энергии связи ионов с молекулой и ионами N-метил-иминодиуксусной кислоты. Показан механизм влияния молекул воды на энергию связи, основанный на образовании многоцентровых орбиталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедь А. Б, Маковская О. Ю., Скороходов В. И., Набойченко С. С., Мальцев С. К.* Выбор сорбента для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 535—540

2. *Antony J., Hansen B., Hemmingsen L., Bauer R.* Density Functional Calculation of the Electric Field Gradient in Cadmium Complexes: Comparison with Hartree-Fock, Second-Order Møller-Plesset, and Experimental Result // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 6047—6055.

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ ПОЛИМЕРА ВБЛИЗИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СТЕНКИ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ «ТЕТА» РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2015 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет
e-mail: oleg1962@yandx.ru, тел.: 8 (903) 8599790

Спектр проблем связанных с рассмотрением взаимодействия полимерных цепей в растворе с твердотельной поверхностью имеет важное практическое и теоретическое значение и поэтому в течение нескольких десятилетий остаётся актуальным. В нашей работе мы упростили решаемую задачу: исключили из рассмотрения притяжение между сегментами полимера и стенкой; рассматриваем предельно разбавленный раствор полимера, в котором полимерные клубки можно считать невзаимодействующими. Однако и в такой постановке, решаемые задачи сохраняют свою актуальность и новизну. Это связано, прежде всего, с тем, что надёжных экспериментальных методик, которые бы позволяли достаточно точно определить концентрацию сегментов полимера вблизи твёрдой стенки, в настоящее время, по-видимому, не существует. Поэтому для решения поставленных задач был выбран метод самосогласованного поля для полимерных систем[1] реализованный в пакете ОСТА[2]. Схематическое изображение ячейки моделирования представлено на рис. 1.

Как известно, для растворов полимеров существует три концентрационных режима: разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы. Поскольку наша цель надёжно попасть в область разбавленных растворов, при проведении расчетов мы используем следующие объёмные доли для молекул растворителя и сегментов полимера: $\phi_1 = 0.99$ и $\phi_2 = 0.01$ соответственно [3]. Можно показать, что такая концентрация полимера соответствует гомогенной системе, для всех случаев, рассмотренных в работе.

В методе самосогласованного поля используется огрублённая решёточная модель полимерной системы, в которой минимальным «строительным элементом» является сегмент Куна или молекула растворителя. Поэтому взаимодействие между сегментами полимера и молекулами растворителя, сегментами полимера и твёрдой стенкой, молекулами растворителя и твёрдой стенкой задаются с помощью соответствующих параметров взаимодействия Флори — Хаггинса — χ_{PS}, χ_{PW}, χ_{SW} соответственно.

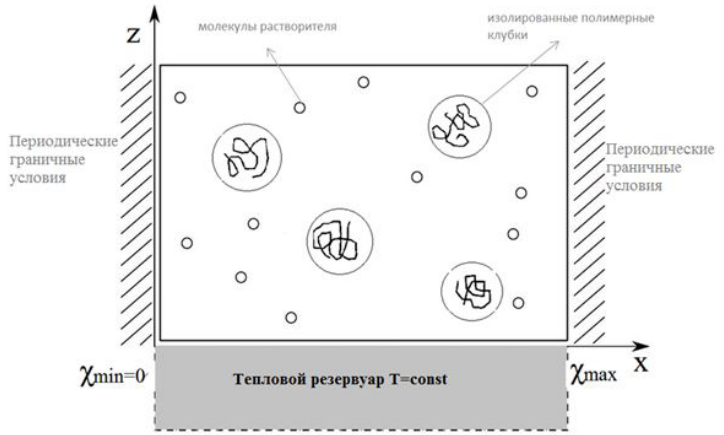


Рис. 1. Модельная система низкомолекулярный компонент — полимер вблизи твердотельной стенки (x=0). Моделируется разбавленный раствор (клубки не перекрываются). Для моделирования обеих компонентов используется большой канонический ансамбль

На рис. 2. представлены зависимости концентрации сегментов полимера от расстояния до твердотельной стенки для цепей разной длины при следующих значениях параметров Флори: $\chi_{PS} = 0.5$, $\chi_{PW} = 0.5$, $\chi_{SW} = 0.5$. Такой набор параметров Флори соответствует отсутствию энергетического взаимодействия между твердой стенкой, молекулами растворителя и сегментами полимера в «тета» растворителе. Единица измерения по оси x — величина сегмента Куна полимерных цепей.

В монографии [4] показано, что из-за аналогии между ферромагнетиками и поведением гибких цепей, многие свойства полимерных систем описываются скейлинговыми законами. Мы хотели бы выяснить подчиняются зависимости $\phi_2(x)$ для цепей разной длины в «тета» растворителе, рассчитанные по методу самосогласованного поля, скейлинговому закону. Если это так, то простым изменением масштаба для каждой кривой все концентрационные профили можно свести к единой интегральной кривой.

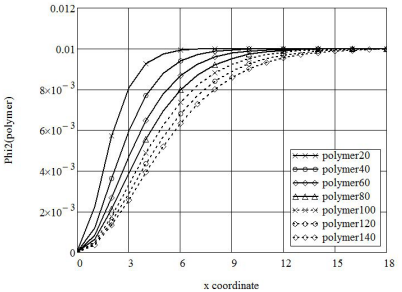


Рис. 2. Зависимость концентрации сегментов полимера от расстояния до стенки для цепей разной длины в «тета» растворителе

Как показано на рис. 3, если построить концентрационные профили сегментов в координатах $\phi(x)/\phi_{bulk}$ и x/R_g, то все точки, соответствующие цепям разной длины, ложатся на одну кривую. Здесь ϕ_{bulk} — концентрация сегментов полимера в объеме и R_g - радиус инерции полимерной цепи. Таким образом, можно сделать вывод, что за-

висимость концентрации сегментов полимера от расстояния до твёрдой стенки, для цепей с различными степенями полимеризации, подчиняется скейлинговому закону.

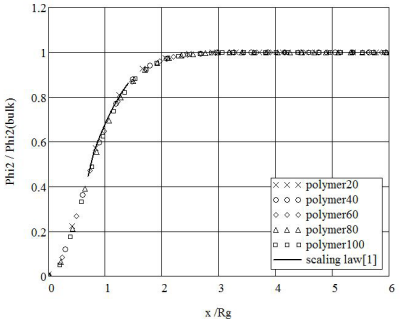


Рис. 3. Скейлинговый закон для концентрационных профилей сегментов полимера в «тета» растворителе

Де Жен установил, что при условии $a << x \sim R_g$ концентрационный профиль сегментов полимеров подчиняется степенному закону, который в общем виде можно записать: $\phi/\phi_{bulk} = (x/R_g)^m$. Критический индекс m для «тета» и «хорошего» растворителей соответственно равен 1/2 и 3/5. Из данных представленных на рис. 3 видно, что можно выделить концентрационную область, в которой этот степенной закон оказывается справедливым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kawakatsu T.* Statistical physics of polymers: an introduction. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004. ISBN 3-540-43440-2.

2. www.octa.jp

3. *Sperling L. H.* Intrduction to physical polymer science. 2006. ISBN 0-471-70606-x.

4. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, 386 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИШИТЫХ К ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В «ТЕТА» РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ПРИ УСЛОВИИ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИВИВКИ

© 2015 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет
e-mail: oleg1962@yandx.ru, тел.: 8 (903) 8599790

Для решения поставленной задачи был выбран метод самосогласованного поля для полимерных систем (ССП)[1], реализованный в пакете ОСТА[2]. Схематическое изображение ячейки моделирования представлено на рис. 1.

Полимерные цепи, пришитые к поверхности, характеризуют важным параметром — плотностью точек пришивки σ: σ — число точек пришивки на единицу площади [3—4]. Напомним, что единицей длины в нашей модели (модели, которая лежит в основе реализации метода самосогласованного поля в пакете ОСТА) служит постоянная решетки **a** (максимальный сегмент Куна из множества цепей, которые образуют модельную систему). В нашей работе мы ограничимся рассмотрением малого σ. В режиме малого σ каждая полимерная цепь занимает приблизительно полусферу радиусом R_g, клубки при этом не перекрываются. Такой режим пришивки полимерных цепей Де-Жен[3] назвал грибным. К сожалению, в методе ССП в пакете ОСТА не предоставляется возможность напрямую регулировать плотность точек пришивки (можно регулировать объемную долю полимера в ячейке моделирования). Поэтому основываясь на оценке точки кроссовера между разбавленным и полуразбавленным концентрационными режимами C* и уменьшив это значение в 10 раз (для того, чтобы надежно попасть в область неперекрывающихся пришитых клубков) мы получили величину $\phi = c = 10^{-3}$. Далее в расчетах по методу ССП использовалось именно это значение концентрации пришитых полимерных цепей.

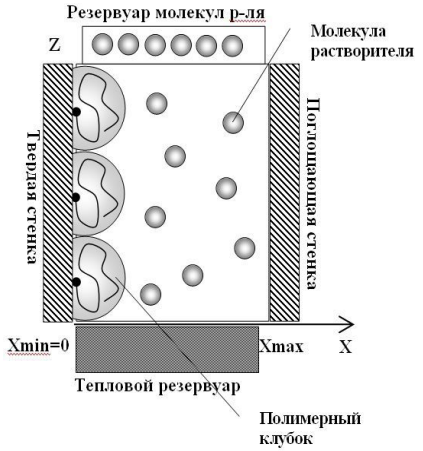


Рис. 1. Модельная система: низкомолекулярный компонент — полимер вблизи твердотельной стенки (x=0). Моделируются полимерные цепи, пришитые к твердотельной стенке в «грибном» режиме (клубки не перекрываются). Для моделирования молекул растворителя используется большой канонический ансамбль. Для моделирования пришитых цепей — канонический ансамбль

В методе самосогласованного поля используется огрублённая решёточная модель полимерной системы, в которой минимальным «строительным элементом» является сегмент Куна или молекула растворителя. Поэтому взаимодействие между сегментами полимера и молекулами растворителя, сегментами полимера и твёрдой стенкой, молекулами растворителя и твёрдой стенкой задаются с помощью соответствующих параметров взаимодействия Флори — Хаггинса — χ_{PS}, χ_{PW}, χ_{SW} соответственно.

На рис. 2. представлены зависимости концентрации сегментов полимера от расстояния до твердотельной стенки для цепей разной длины при следующих значениях параметров Флори: $\chi_{PS} = 0.5$, $\chi_{PW} = 0.5$, $\chi_{SW} = 0.5$. Такой набор параметров Флори соответствует отсутствию энергетического взаимодействия между твердой стенкой, молекулами растворителя и сегментами полимера в «тета» растворителе. Единица измерения по оси x — величина сегмента Куна полимерных цепей.

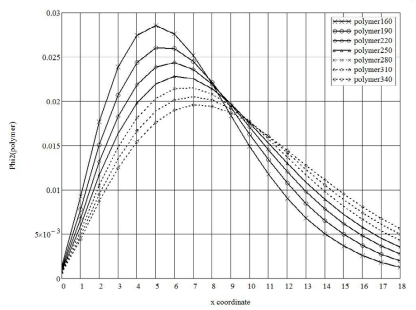


Рис. 2. Зависимость концентрации сегментов полимера от расстояния до стенки пришивки для цепей разной длины в «тета» растворителе

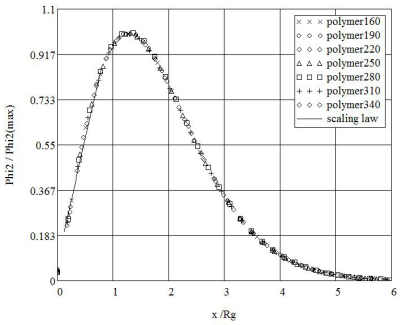


Рис. 3. Скейлинговый закон для концентрационных профилей сегментов полимера в «тета» растворителе, пришитых к твердой стенке (x=0)

В монографии [5] показано, что многие свойства полимерных систем описываются скейлинговыми законами. Мы хотели бы выяснить подчиняются ли зависимости $\phi_2(x)$ для цепей разной длины в «тета» растворителе, рассчитанные по методу самосогласованного поля, скейлинговому закону. Если это так, то изменением масштаба для каждой кривой все концентрационные профили можно свести к единой интегральной кривой.

Как показано на рис. 3, если построить концентрационные профили сегментов в координатах $\phi(x)/\phi_{max}$ и x/R_g, то все точки, соответствующие цепям разной длины, ложатся на одну кривую. Здесь ϕ_{max} - максимальная концентрация сегментов полимера на концентрационном профиле для цепей постоянной длины и R_g - радиус инерции полимерной цепи. Таким образом, можно сделать вывод, что зависимость концентрации сегментов полимера от расстояния до твёрдой стенки, для цепей с различными степенями полимеризации, подчиняется скейлинговому закону.

Де Жен установил, что при условии $a << x \sim R_g$ концентрационный профиль сегментов полимеров подчиняется степенному закону, который в общем виде можно записать: $\phi/\phi_{max} = (x/R_g)^m$ здесь $m = (1-\nu)/\nu$. Из данных, представленных на рис. 3 видно, что можно выделить концентрационную область, в которой этот степенной закон оказывается справедливым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kawakatsu T.* Statistical physics of polymers: an introduction. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004. ISBN 3-540-43440-2.

2. www.octa.jp

3. *De Gennes P. G.* Polymers at an Interface: simplified view // Advanced in Colloid and Interface Science // 27(1987) 189—209.

4. *Joanny J.-F.* Interactions of polymers in solution with surfaces. In: Pizzi A, Mittal KL, editors.Handbook of Adhesive Technology. 2nd Ed. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2003. P. 145—157.

5. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 386 с.

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИИ АНИОНОАКТИВНЫХ ПАВ

© 2015 Г. В. Славинская, О. В. Куренкова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: slavgv@mail.ru

В связи с повсеместным ухудшением состояния природных вод, возникают затруднения в снабжении населения водой, отвечающей требованиям нового государственного стандарта. До 1996 года в ней не лимитировалось содержание ПАВ, а ограничивалось только общее количество органических веществ величиной цветности воды, которая характеризует наличие окрашенных органических примесей гумусовой природы — гуминовых и фульвокислот. Факт ввода в [1] нормы содержания ПАВ (0,5 мг/л) говорит о том, что их присутствие в природных водах можно считать повсеместным, из чего следует, что извлечение ПАВ является актуальной проблемой.

Основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Воронежа являются подземные воды. Их качество резко ухудшилось, что связано со все возрастающими масштабами загрязнения водоносных горизонтов. Под очагом загрязнения подземных вод понимается место сосредоточения некондиционных вод в пределах водоносного горизонта с повышенными концентрациями вредных веществ, сформировавшееся под влиянием техногенного воздействия [2]. Из 91 очага загрязнения подземных вод Воронежской области 44 приходится на г. Воронеж. Одним из опасных загрязняющих веществ является некаль — анионный ПАВ — дибутилнафталинсульфонат натрия — $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$, который просачивается с бывших полей фильтрации завода СК им. Кирова. По данным [2], купол загрязнения некалем в районе Левобережных очистных сооружений занимает площадь 7 км^2, причем концентрация некаля местами достигает 1660 ПДК. Разрушение некаля потоком ускоренных электронов на двух электронно-лучевых устройствах с эффективностью 50 % проводилась в течение ряда лет,

однако в связи с износом устройств откачка грунтовых вод из подземного горизонта для очистки прекратилась [3]. Следует отметить, что образующиеся при этом «осколки» некаля могут быть более токсичными, чем сам некаль. В связи с этим представляется более целесообразным не разрушать его на фрагменты, а извлекать из воды, например, сорбцией на твердых носителях. Таковыми являются активные угли, твердые полиэлектролиты — ионообменники, синтезированные на разной основе. Их широко применяют в технологиях для умягчения, глубокой предочистки и полного обессоливания природных вод, при выделении аминокислот, антибиотиков и т. д. Преимущество сорбентов такого типа заключается в возможности их регенерации непосредственно в том же фильтре, в котором он работал. Однако проблема заключается в правильном выборе типа ионита и условий его эксплуатации и регенерации, что и явилось целью данного исследования.

На первом этапе работы нами изучены некоторые физико-химические свойства анионитов, важные для дальнейших исследований: определены полная обменная емкость, количество высоко- и низкоосновных функциональных групп, влагоемкость набухшего образца в разных ионных формах.

Среди исследованных полиэлектролитов аниониты: высокоосновные — гелевый на стиролдивинильной основе марки АВ-17—8 и пористые — АРА-2П и слабосшитый (2 % дивинилбензола) АВ-17—2П; высокоосновный ванионит Purolite A 100; анионит среднеосновный Wofatit AD-41; анионит бифункциональный, содержащий ионогенные группы сильно- и слабодиссоциирующие — ЭДЭ-10П, низкоосновный анионит АН-31и др. Для выбора наиболее пригодного исходили из необходимости проведения процесса сорбции за возможно короткий промежуток времени, то есть тех ионитов, которые обладают хорошими кинетическими показателями — высокими значениями константы скорости сорбционного процесса.

Для проведения такой оценки исследовали закономерности кинетики поглощения некаля анионитами, полученными методами полимеризации и поликонденсации. Они отличаются формой гранул: полимеризационные имеют правильную сферическую форму, поликонденсационные — неправильную, с выпуклостями и вогнутостями и острыми углами, на которых обычно концентрируется поверхностная энергия, что может сказаться на сорбционной активности образца.

Таблица. Константы скорости сорбции некаля анионитами ($k \times 10^5$, $с^{-1}$)

Марка Ионита	Ионная форма	$r_{сред.}$, мм	Температура, К		
			283	294	308
АВ-17—2П	OH^-	0,7	0,42	0,75	1,15
АВ-17—2П	Cl^-	0,7	0,50	0,70	1,45
Wofatit AD-41	OH^-	0,4	6,4	8,0	9,0
Wofatit AD-41	Cl^-	0,4	7,0	7,48	10,8
ЭДЭ-10П	OH^-	0,2	-	1,2	9,5
Purolite A100	OH^-	0,2	0,33	0,60	0,85
Purolite A100	Cl^-	0,2	1,2	1,8	4,0
АН-31	OH^-	0,6	1,16	-	2,8

Гранулометрический состав сорбентов представлен фракциями с диаметром гранул 0,25÷0,60; 0,60÷1,20; 1,20÷1,5 мм. Фракционирование проводили на стандартных ситах методом мокрого рассева, то есть набухших сорбентов. Температура опытов: 8÷10 °С (холодильная камера); 21÷22 °С (комнатная) и 35 °С (термостат).

Кинетику сорбции изучали в статических условиях. Концентрацию некаля в исходных растворах и фильтрате определяли фотометрическим методом (спектрофотометр марки СФ-46). Константы скорости сорбции находили графическим путем, используя уравнение кинетики первого порядка: $\ln c_i = \ln c_0 — kt$, где t — время опыта, с. Данное уравнение — уравнение прямой, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln c_0$, а величина k — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Скорость сорбции некаля, судя по данным таблицы, возрастает при повышении температуры и переводе анионита в солевую форму. Кроме того, сорбции способствует уменьшение среднего размера гранул. Из данных анионитов наибольшую сорбционную емкость по некалю за 10 суток контакта (380 мг/г) показал низкоосновный анионит Wofatit AD-41, поэтому его можно при таких хороших кинетических свойствах и высокой сорбционной емкости считать наиболее перспективным среди испытанных сорбентов для сорбции некаля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *СанПиН* 2.1.4. 1074—01. Санитарные правила и нормы качества питьевой воды. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2002. 103 с.

2. http://www.geolink-ltd.com/rus/company/confer2/korobk.html. Коробкин А. В., Косинова И. И., ГГП» «Воронежгеология».

3. Доклад о состоянии окружающей среды и природоохранной деятельности городского округа город Воронеж в 2006 году / Управление по охране окружающей среды городского округа. Отв. ред. А. Т. Козлов. Воронеж, 2007. 64 с.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА ПОЛИМЕРНЫМ МИКРОГЕЛЕМ

© 2015 О. В. Слепцова, В. А. Кузнецов, П. О. Кущев

Воронежский государственный университет
e-mail: slepts@gmail.com, тел.: 8 (473) 2208956

Металлсодержащие полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с широкими перспективами их использования [1]. Уникальный комплекс свойств таких композиционных материалов обеспечивается наличием дисперсного металла и природой стабилизирующей полимерной матрицы. Использование биосовместимого поли-N-винилкапролактама — карбоцепного полимера с амидной группой в боковом заместителе в качестве стабилизирующей матрицы для наноразмерного серебра представляется весьма интересным для биотехнологии и медицины [2].

В работе использовали водную коллоидную дисперсию частиц сшитого поли-N-винилкапролактама, стабилизированного полимерным поверхностно-активным гидрофобномодифицированным полиакриламидом [3]. Диспергирование серебра в микрогеле осуществляли путем химического восстановления ионов серебра после насыщения ими полимерной матрицы.

На основании измерений электрокинетического потенциала, гидродинамического радиуса частиц и pH изучено поведение дисперсии поли-N-винилкапролактама в присутствии ионов серебра. Обнаружено, что введение ионов серебра не вызывает коагуляцию полимерной дисперсии даже при существенном снижении электрокинетического потенциала. Наряду с ионно-электростатическим фактором стабилизации, обеспечиваемым наличием ионизированных функциональных групп в поверхностно-активном стабилизаторе микрогеля, действуют и другие факторы, имеющие неэлектрическую природу. Наблюдаемое при этом снижение величины pH свидетельствует о протекающем ионообменном взаимодействии

Ag+ с карбоксильными группами полимерных частиц, образовавшимися в результате гидролиза амидных групп, и фиксации ионов серебра в полимерной матрице.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии введение в полимерную дисперсию, содержащую ионы серебра в аммиачной среде, восстановителей различной природы приводит к нарушению исходной структуры микрогеля вследствие активного протекания окислительно-восстановительной реакции. Обычно такие явления наблюдаются, когда процессы зародышеобразования металлической фазы происходят в объеме дисперсионной среды. Причиной этого может являться наличие в дисперсионной среде ионов Ag+, не иммобилизованных в полимерном носителе.

Для стабилизации металлического наноразмерного серебра в полимерном микрогеле на основе поли-N-винилкапролактама процесс следует проводить в условиях, обеспечивающих фиксацию ионов серебра в полимерной матрице. При этом необходимо использовать слабые восстановители, такие, например, как тартрат или глюкоза.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А. Д.* Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Росссийский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 64—73.

2. *Благитко Е. М., Бурмистров В. А., Колесников А. П. и др.* Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004. 254 с.

3. *Кущев П. О., Кузнецов В. А., Шаталов Г.В и др.* Свойства водных дисперсий сетчатых полимеров на основе N-винилкапролактама // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 60—66.

ПД-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH РАСТВОРОВ

© 2015 Т. С. Титова[1], А. В. Паршина[1], Е. Ю. Сафронова[2], О. В. Бобрешова[1]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: titova_tatyana@mail.ru

Аминокислоты являются компонентами фармацевтических препаратов, продуктов для детского и спортивного питания. Поскольку для очистки и разделения аминокислот эффективно используют электрохимические методы [1], актуальной задачей является определение их ионных форм при различных pH.

Объектами исследования были кислые и щелочные растворы аминокислот глицина (Gly), α, β-аланина (α, β-Ala), лейцина (Leu), валина (Val), фенилаланина (Phe), таурина (Tru) и метионина (Met). Концентрации аминокислот и HCl (или KOH) в растворах варьировались от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М.

В ПД-сенсорах использовали гибридные материалы на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран (Nafion, МФ-4СК) и наночастиц допантов. В качестве допантов использовали наночастицы гидротированного ZrO_2 и гидротированного SiO_2 с модифицированной поверхностью. К поверхности оксида кремния были привиты протоноакцепторные аминосодержащие группы (3-аминопропил и 3-(2-имидазолин-1-ил) пропил) или гидрофобные группы (додецил и перфтордодецил) [2, 3]. Образцы были получены двумя способами: экструзией из расплава и отливкой из раствора полимера [4].

Исследовано влияние протоноакцепторной способности, гидрофобности/гидрофильности и размера допантов, вводимых в матрицу перфторированных сульфосодержащих мембран, а также способа их получения, на чувствительность ПД-сенсоров к катионам и анионам аминокислот в водных растворах при различных pH. Достигнуто значительное снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+, мешающим определению аминокислот при pH < 7. Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам аминокислот при pH > 7 и наименьшая чувствительность к катионам K^+ наблюдалась для гибридных мембран сочетающих повышенную скорость переноса анионов и низкую влагоемкость. Использование ПД-сенсоров на основе гибридных мембран обеспечило достаточно высокую точность определения катионов, анионов и цвиттерионов аминокислот в широком диапазоне pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской федерации (RFMEFI57714X0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kattan Readi O. M., Kuenen H. J., Zwijnenberg H. J., et al.* Novel membrane concept for internal pH control in electrodialysis of amino acids using a segmented bipolar membrane (sBPM) // J. of Membrane Science. 2013. V. 443. P. 219—226.

2. *Михеев А. Г., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б.* Ионный транспорт в гибридых мембранах на основе МФ-4СК и оксида кремния с поверхностью, модифицированной протоноакцепторными группами // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. С. 93—99.

4. *Ярославцев А. Б.* Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А и Б. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367—1392.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2015 М. Г. Токмачёв, Н. Б. Ферапонтов, А. Н. Гагарин, И. В. Пушкарёва, В. В. Герасимчук

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет
e-mail: miket@mail.ru, тел.: 8 (459) 9394019, факс: 8 (495) 9394433

Проблемы, возникающие при описании набухания сшитых гидрофильных полимеров в воде и водных растворах, связаны, в основном, с двумя причинами. Первая, это разнообразие форм зависимостей, наблюдаемых в экспериментах, и возникающие в связи с этим трудности их системного описания, а вторая — большое количество параметров, влияющих на кинетику набухания полимеров. К параметрам, влияющим на кинетику набухания, относятся условия синтеза полимеров, природа матрицы, природа и количество сшивки, природа полярной группы и противоиона, а также размеры и геометрия образца. Из свойств растворов, влияющих на кинетику набухания полимеров, следует выделить активность воды, природу растворенного вещества, а также плотность и вязкость раствора.

Реакции между гидрофильными полимерами и окружающей средой всегда проходят в присутствии воды. С водой и водными растворами сшитые гидрофильные полимеры образуют полимерные гели. Объем ПГ, находящегося в равновесии с раствором конкретного состава, постоянен и изменяется только при изменении состава внешнего раствора. Скорость установления равновесия зависит от свойств, как полимера, так и от составов исходного и конечного растворов.

В 1973 году Т. Танака предложил теорию, согласно которой набухание полимера происходит в результате одновременного протекания двух процессов — диффузии вещества внутри гранулы и релаксации полимерной сетки под воздействием трения между полимерной сеткой и гелевой жидкостью [1]. В его работах ему удалось смоделировать кинетику набухания полимеров везде, за исключением начального участка кинетической кривой. Им было отмечено, что при резком изменении внешних условий (например, при переносе гранулы в раствор другого состава) может наблюдаться резкое изменение объема полимера (в разы!) за период, исчислявшийся секундами. Такое явление не поддавалось описанию до этого момента и получило название коллапс геля.

В данной работе предложена физико-математическая модель кинетики набухания сшитых гидрофильных полимеров в растворах веществ разной природы и концентрации, с помощью которой была изучена кинетика набухания гранул ионитов КУ2х4, КУ2х8, АВ17х8, АРА-4п, а также сшитого поливинилового спирта ПВС-20 в воде и водных растворах. При моделировании полимерный гель рассматривали с позиции гетерофазной модели. Особенностью моделирования является учет появления приповерхностного слоя образующегося вокруг гранулы полимера на ранней стадии кинетического процесса, что существенно влияет на кинетику набухания.

Удалось теоретически описать подробные кинетические зависимости, полученные оптическим методом. Также удалось предсказать характер и описать результаты набухания полимера, равновесного с насыщенным водяным паром, при его переносе в воду — этот процесс, ввиду равенства химического потенциала воды в начале и в конце опыта, происходит в результате растворения полимера и останавливается на стадии набухания в результате действия поперечных сшивок. Этот этап растворения может быть описан линейным дифференциальным уравнением первого порядка. Основные теоретические результаты изложены в [2—6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fillmore P., Tanaka T.* Kinetics of swelling of gels // J. of Chemical Physics. 1979. V. 70. P. 1214

2. *Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н.* Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1487—1492

3. *Ферапонтов Н. Б., Вдовина С. Н., Гагарин А. Н., Струсовская Н. Л., Токмачев М. Г.* Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 208—214

4. *Худякова С. Н., Токмачев М. Г., Ферапонтов Н. Б.* Кинетика набухания геля сшитого поливинилового спирта в процессе синтеза медьсодержащего композита на его основе // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1243—1248

5. *Ferapontov N. B., Tokmachev M. G., Gagarin A. N., Strusovskaya N. L., Khudyakova S. N.* Influence on the environment on swelling of hydrophilic polymers // Reactive and functional polymers. 2013. V. 73. P. 1137—1143

6. *Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н., Герасимчук В. В., Пушкарева И. В.* Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 703—720

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ НА СОДЕРЖАНИЕ СУММЫ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

© 2015 О. В. Тринеева, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет
e-mail: trineevaov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2530789

Аминокислоты (АК) являются весьма сложным объектом для химического анализа. Методам определения АК в различных объектах природного и синтетического происхождения посвящено значительное количество научных публикаций [1].

Лекарственное растительное сырье (ЛРС) является источником АК. Для изучения состава АК растений используют аминокислотные анализаторы, позволяющие определить содержание в исследуемом объекте каждой АК, находящейся как в свободном, так и в связанном состоянии в виде пептидов [2]. Как известно, в растениях АК выполняют ряд важных функций: являются транспортной формой азота, предшественниками фитогормонов, входят в состав ферментов, защищают от неблагоприятных абиотических факторов. Они же являются продуктами первичного метаболизма и в свободном виде встречаются во всех растениях, поэтому часто входят в состав комплексных фитопрепаратов. При этом АК обладают не только биологической активностью, но в составе сопутствующих веществ способствуют улучшению всасывания, пролонгации терапевтического эффекта и потенцированию действия основных растительных компонентов [3].

Вопросы стабильности суммы свободных АК при хранении свежего ЛРС в условиях заморозки ранее в литературе не рассматривались. Особенно актуальным является изучение влияния условий хранения плодов облепихи крушиновидной (ОК) на содержание суммы свободных АК, так как данное ЛРС традиционно используется в свежем виде, а также, согласно нормативной документации (НД), может храниться в замороженном состоянии в бочках до 6 месяцев без потери фармакологической активности. Поэтому изучение стабильности комплекса АК в замороженных плодах ОК имеет практическое значение и вызывает научный интерес.

Цель работы — изучить влияние условий хранения плодов ОК на содержание суммы свободных АК.

Объектом исследования являлись плоды дикорастущего растения рода Hippophaës, собранные в Воронежской области согласно правилам заготовки ЛРС различных морфологических групп в нативном и замороженном виде. Замораживание и хранение осуществляли в условиях морозильной камеры при t = –18 °С в течение 6 месяцев. Исследования проводили в режиме реального времени.

Количественное определение суммы свободных АК в плодах ОК проводили по ранее разработанной методике [2,3]. Результаты содержания суммы свободных АК в пересчете на кислоту глутаминовую и абсолютно сухое сырье представлены на рис. 1.

Установлено, что содержание АК в плодах ОК на различных этапах хранения в условиях заморозки различно (рис. 1). Свежие плоды содержат АК как в свободном, так и в связанном виде (белковые соединения). При хранении в клеточном соке ЛРС, богатом органическими кислотами, протекают процессы кислотного гидролиза, что, по-видимому, может сопровождается увеличением количества и изменением состава свободных АК в сырье.

Таким образом, установлено, что комплекс АК в плодах ОК, даже при хранении свыше рекомендуемого НД срока, является достаточно стабильным. Следовательно, показатель содержания суммы свободных АК может быть рекомендован для стандартизации и оценки качества ЛРС данного вида и фитопрепаратов на его основе.

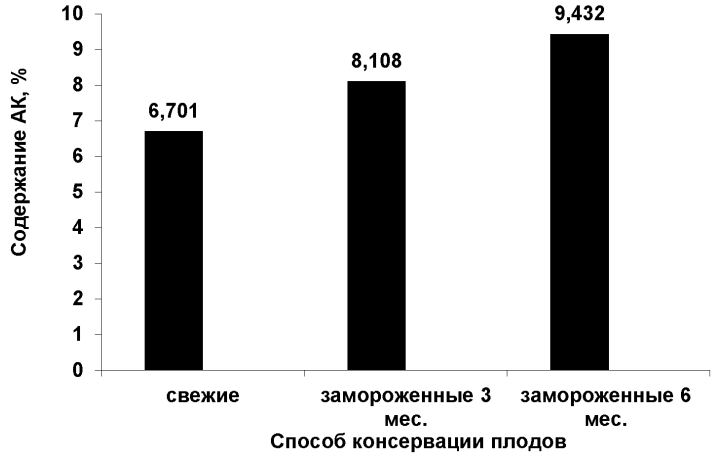


Рис. 1. Влияние условий хранения плодов ОК на содержание суммы свободных АК

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Селеменев В. Ф., Хохлов В. Ю., Бобрешова О. В. и др.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж. 2001. 300 с.

2. *Тринеева О. В., Дмитриева А. В., Сливкин А. И.* Определение аминокислот в плодах облепихи крушиновидной различных способов консервации // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2014. № 4(9). С. 63—68.

3. *Тринеева О. В., Синкевич А. В., Сливкин А. И.* Сравнительная характеристика аминокислотного состава извлечений из плодов облепихи крушиновидной различных способов консервации // Материалы Всероссийского съезда фармацевтических работников. 2014. 28 апреля. Москва, С. 276—278.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АНТОЦИАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛОДАХ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

© 2015 О. В. Тринеева, М. А. Казьмина, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет
e-mail: trineevaov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2530789

Многие лекарственные растения содержат бесцветные первичные формы антоцианов, называемые лейкоантоцианидинами. Облепиха крушиновидная (ОК) (*Hippophae rhamnoides,* сем. *Elaegnaceae*) издавна известна как ценное лекарственное и пищевое растение, широко распространенное в Евразии, и является источником лейкоантоцианидов. В соответствии с требованиями нормативной документации (НД) стандартизация и оценка качества плодов ОК проводится по макроскопическим признакам, общим числовым показателям, содержанию суммы каротиноидов. Другие классы биологически активных веществ (БАВ) в плодах не определяют.

Ранее авторами разработана методика идентификации и количественного опре-

деления суммы антоцианов (АЦ) в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид в плодах ОК методом спектрофотометрии в видимой области [1, 2]. Согласно НД, хранение плов ОК осуществляется в замороженном виде в бочках до 6 месяцев. Однако, продолжительность хранения, в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к стандартизации лекарственного растительного сырья (ЛРС) и фитопрепаратов, оптимальное время хранения должно определяться с учетом стабильности БАВ в сырье. Вопросы сохранения суммы АЦ при хранении ЛРС в условиях заморозки в режиме реального времени ранее в литературе не рассматривались. Поэтому изучение влияния времени хранения замороженных плодов ОК на содержание антоциановых соединений имеет практическое значение и вызывает научный интерес.

Цель работы — исследование стабильности АЦ в плодах ОК при хранении в режиме реального времени.

Объектом исследования являлись свежие и замороженные плоды дикорастущего растения рода Hippophaës, собранные в 2014 г в Воронежской области согласно правилам заготовки ЛРС различных морфологических групп. Заморозку и хранение осуществляли в условиях морозильной камеры при температуре –18 °С.

Результаты количественного определения показали, что содержание суммы АЦ в плодах ОК в пересчете на абсолютно сухое сырье в свежих плодах составляет 2,831±0,160 %. При хранении отмечается постепенное снижение содержания данных БАВ, что может быть связано с процессами окисления первичных форм АЦ — лейкоантоцианидинов, относящихся к лабильным полифенольным соединениям (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют о постепенном снижении содержания АЦ при хранении в режиме реального времени в условиях морозильной камеры.

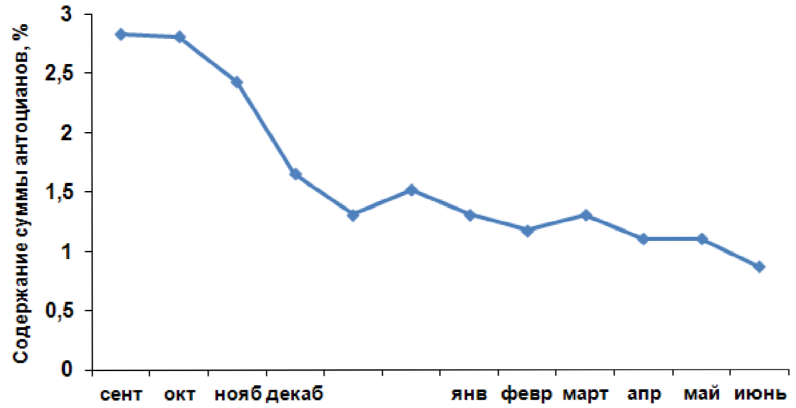


Рис. 1. Содержание суммы АЦ в плодах ОК при хранении

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Тринеева О. В., Казьмина М. А., Сливкин А. И.* Исследование спектральных характеристик антоциановых соединений плодов облепихи крушиновидной // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2014. № 3. С. 118—122.

2. *Тринеева О. В., Казьмина М. А.* Определение антоцианов в плодах облепихи крушиновидной // Материалы II Всероссийской конф. с междунар. уч. «Современные проблемы химической науки и фармации». Чебоксары, 3—4 апреля 2014. С. 206—207.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ЭКСТРАКЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

© 2015 О. В. Тринеева, М. А. Казьмина, А. В. Дмитрива, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет
e-mail: trineevaov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2530789

Значение экстракционных методов в технологии получения фиторепаратов в последние годы неизменно возрастает, что обусловлено необходимостью внедрения ресурсосберегающих технологий переработки лекарственного растительного сырья (ЛРС) и обеспечения максимального извлечения его ценных биологически активных веществ (БАВ). От эффективности протекания этого процесса во многом зависит качество готового продукта, его фармакологическая активность. В основе экстракции лежит принцип избирательного извлечения конкретного вещества или нескольких компонентов из одной фазы в другую, имеющую с ней границу раздела. Общим моментом при этом является приведение в контакт приготовленных несмешивающихся систем: экстрагируемого материала и экстрагента, т. е. процесс экстрагирования должен представлять собой проникновение молекул одного вещества в другое вещество с последующим самопроизвольным выравниванием концентрации молекул этих веществ в обеих фазах [1]. Задача любого процесса экстракции из ЛРС заключается в том, чтобы экстрагент с как можно меньшими препятствиями преодолевал мембранные преграды клеток и максимально извлекал ценные вещества растительного сырья. Технология экстракции разнообразна, что обусловлено широким набором экстрагентов и различных способов ведения процесса. Каждый из способов экстракции характеризуется как собственными преимуществами, так и недостатками. Необходимо также учитывать, что большинство способов экстрагирования предполагает использование повышенных температур воздействия. В настоящее время особую актуальность приобретает поиск технологии «холодных» экстрактов, которые в отличии от «горячих» экстрактов, содержат полный спектр БАВ в неразрушенном состоянии, при этом вместо нагрева для повышения диффузии могут использоваться различные физические приемы воздействия. В качестве такого приема можно рассматривать ультразвуковое воздействие. В литературе вопросы использования ультразвукового воздействия для ускорения процессов экстракции освещены достаточно скудно [1]. Известно, что эффективность экстракции, в первую очередь, определяется количеством веществ, перешедших из экстракционного материала в растворитель.

Одним из ежегодно возобновляемых источников БАВ являются плоды облепихи крушиновидной (ОК). В настоящее время промышленная переработка сырья этого ценного растения, в основном, ориентирована на получение, чаще всего, единичного продукта, облепихового масла, характеризующегося высокой фармакологической активностью. Такая технология обуславливает образование значительных объемов побочной продукции. Рациональное использование растительных ресурсов является одной из проблем современности.

Цель работы — исследование влияния ультразвукового воздействия на извлечение некоторых групп БАВ (свободных аминокислот (АК) и антоциановых (АЦ) соединений) из свежих плодов ОК.

Объектом исследования являлись свежие плоды дикорастущего растения рода Hippophaës, собранные в 2014 г в Воронежской области согласно правилам заготовки ЛРС различных морфологических групп. Для исследований применялся аппарат: ультразвуковая ванна «Град 40—35» (ЗАО «Град-Технолоджи», Россия). Для процесса экстракции был определен режим ультразву-

ковой обработки: частота 50—60 Гц, мощность 180 Вт.

Для сравнительного исследования влияния способа экстракции на выход АК, извлечения готовили следующим образом: по 3,0 г свежего измельченного сырья (точные навески), помещали в конические колбу вместимостью 250 мл, прибавляли по 100 мл воды очищенной. В одном случае, колбу присоединяли к обратному холодильнику, нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин, периодически встряхивая для смывания частиц сырья со стенок (экстракт 1). В другом, колбу помещали в ультразвуковую баню на 30 мин при температуре 80±5 °С (экстракт 2). Затем колбы с содержимым быстро охлаждали до комнатной температуры. Извлечения фильтровали через бумажные фильтры в мерные колбы вместимостью 200 мл. Фильтры с частицами сырья помещали обратно в конические колбы, где проводили экстракцию. Извлечение проводили дважды. Вторые порции экстрактов фильтровали через бумажные фильтры, в те же мерные колбы вместимостью 200 мл, отжимая остатки сырья. При необходимости доводили растворы водой до метки.

Для сравнительного исследования влияния способа экстракции на выход АЦ, извлечения готовили следующим образом: по 1,0 г измельченного сырья (точные навески), помешали в конические колбы вместимостью 200 мл, прибавляли по 100 мл 80 % этилового спирта, подкисленного HCl до концентрации 1 %. В одном случае, колбу присоединяли к обратному холодильнику, нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин, периодически встряхивая для смывания частиц сырья со стенок (экстракт 1). В другом, колбу помещали в ультразвуковую баню на 30 мин при температуре 80±5 °С (экстракт 2). Затем колбы с содержимым быстро охлаждали до комнатной температуры, извлечение фильтровали через бумажный фильтр, смоченный тем же подкисленным спиртом, отбрасывая первые 10 мл фильтрата.

Количественное определение исследуемых групп БАВ в экстрактах проводили по ранее разработанным методикам [2—4]. Содержание суммы свободных АК в свежих плодах ОК (в пересчете на абсолютно сухое сырье) в пересчете на кислоту глутаминовую составило 6,701 % (экстракт 1) и 5,612 % (экстракт 2).

Результаты количественного определения суммы АЦ в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид в исследуемом ЛРС (в пересчете на абсолютно сухое сырье) показали, что содержание составило 1,649 % (экстракт 1). Исследование спектральных характеристик экстракта 2 показало отсутствие максимума, характерного для АЦ в диапазоне λ = 510—600 нм. Данный факт свидетельствует о присутствии в плодах восстановленных форм АЦ — лейкоантоцианов. Это бесцветные предшественники АЦ, присутствующие во многих растениях, переходящие под действием температуры и соляной кислоты даже в отсутствии кислорода в АЦ [3,4]. Следовательно, температурный режим ультразвуковой бани не способствует переходу предшественников АЦ в собственно АЦ.

Ряд исследований, представленных в литературе, также указывал на возможность повышения эффективности процесса экстракции при сочетании ультразвукового и термического воздействия. Для изучения этого эффекта на выход АЦ из плодов облепихи, экстракцию проводили на водяной бане, как описано выше, с последующим озвучиванием в течение 30 минут. Температурный режим был установлен исходя из задачи максимального выхода БАВ из ЛРС [2]. Содержание суммы АЦ в свежих плодах ОК при этом составило 1,475 %. Несмотря на имеющиеся в литературе сведения о росте выхода БАВ в извлечение при озвучивании, полученные результаты не показали значительного эффекта увеличения содержания суммы свободных АК и АЦ при интенсификации процесса экстракции по средствам ультразвука.

Таким образом, серия проведенных исследований не подтвердила целесообразность применения ультразвукового воздействия в технологии экстракции некоторых групп БАВ (свободных АК и АЦ) из свежих плодов ОК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Потороко И. Ю., Калинина И. В.* Перспективы использования ультразвукового воздействия в технологии экстракционных процессов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». 2014. Т. 2. № 1. С. 42—47.

2. *Тринеева О. В., Дмитриева А. В., Сливкин А. И.* Определение аминокислот в плодах облепихи крушиновидной различных способов консервации // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2014. № 4 (9). С. 63—68.

3. *Тринеева О. В., Казьмина М. А., Сливкин А. И.* Исследование спектральных характеристик антоциановых соединений плодов облепихи крушиновидной // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2014. № 3. С. 118—122.

4. *Тринеева О. В., Казьмина М. А.* Определение антоцианов в плодах облепихи крушиновидной // Материалы II Всероссийской конф. с междунар. уч. «Современные проблемы химической науки и фармации». Чебоксары, 3—4 апреля 2014. С. 206—207.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

© 2015 О. В. Тринеева, Н. С. Шикунова, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет
e-mail: trineevaov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2530789

Дубильные вещества растительного происхождения представляют группу сложных органических соединений, являющихся производными многоатомных фенолов. Методы, используемые в качественном и количественном анализе дубильных веществ, классифицируются на гравиметрические, титриметрические, спектральные, электрохимические и хроматографические. Галловая кислота относится к галлотанинам (гидролизумые дубильные вещества).

Целью настоящей работы явилось изучение различных элюирующих систем и оптимальных условий хроматографирования, позволяющих провести определение галловой кислоты методом ТСХ.

Выбор проявителя осуществляли с учетом таких требований как специфичность, высокая чувствительность, доступность и высокое качество получаемой картины. В качестве реагента для обнаружения на хроматограммах был использован 1 % спиртовый раствор железоаммонийных квасцов, который с галловой кислотой образует зоны серо-фиолетового цвета на белом фоне. В качестве стандартного образца использовали кислоту галловую (степень чистоты не менее 99 %, ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург, Россия).

Было изучено более двадцати типов элюирующих систем (табл. 1) с различными значениями полярности. В эксперименте исследовали системы, предложенные в литературе [1], а также изучены новые хроматографические системы.

Оптимальные величины R_f галловой кислоты достигнуты в системах: н-бутанол-муравьиная кислота-вода (4:1:2) с полярностью 5,80 (R_f = 0,77); н-бутанол-уксусная кислота-вода (10:3:7) с полярностью 6,03 (R_f = 0,776).

Разработанная методика была апробирована на отваре плодов облепихи крушиновидной высушенных, приготовленном согласно требованиям ОФС «Настои и отвары» ГФ XI издания. На хроматограммах при нанесении 20 мкл исследуемого отвара после проявления идентифицированы зоны галловой кислоты (рис. 1) в сравнении с стандартным образцом.

Таким образом, по совокупности полученных результатов были выбраны оптимальные условия хроматографирования галловой кислоты в тонком слое сорбента: сорбент — силикагелевые пластинки марки «Sorbfil» 5×10 см ПТСХ-АФ-А; элюенты — н-бутанол-муравьиная кислота-вода

(4:1:2) или н-бутанол-уксусная кислота-вода (10:3:7); проявитель — 1 % спиртовый раствор железоаммонийных квасцов; объем пробы — 1 мкл спиртового раствора с содержанием галловой кислоты 1 мг/мл; время насыщения камеры парами элюента — 20 мин; время элюирования — 35 мин; время выдерживания пластинки в термостате при t° ≥ 80 °С — 5—7 мин; предел обнаружения составил $4 \cdot 10^{-7}$ г.

Таблица 1. Хроматографические параметры галловой кислоты в различных элюирующих системах [2, 3]

№ п/п	Элюент	$R_f \pm 0{,}02$	P'
1	н-бутанол-уксусная кислота-вода (10:3:7)	0,776	6,03
2	н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2)	0,866	5,69
3	н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:1)	0,910	5,13
4	этилацетат-уксусная кислота-вода (5:1:1)	0,965	5,24
5	н-бутанол-муравьиная кислота-вода (65:16:19)	0,913	5,37
6	муравьиная кислота-вода-этилформиат (10:10:80)	0,974	-
7	этилацетат-муравьиная кислота-вода (84:8:8)	0,966	4,89
8	этилацетат-муравьиная кислота-вода (80:10:10)	0,964	5,04
9	этилацетат-муравьиная кислота-уксусная кислота-вода (67:7,5:7,5:18)	0,973	9,68
10	эфир диэтиловый-уксусная кислота-гексан-этилацетат (20:20:20:40)	0,830	3,54
11	Хлороформ-вода этанол (60:30:20)	0,951	5,80
12	этилацетат-уксусная кислота-вода (7,5:1,5:1,5)	0,975	5,24
13	этилацетат-муравьиная кислота-вода (7,5:1,5:1,5)	0,987	5,36
14	н-бутанол-муравьиная кислота-вода (10:3:7)	0,840	6,15
15	н-бутанол-муравьиная кислота-вода (4:1:2)	0,769	5,80
16	н-бутанол-муравьиная кислота-вода (4:1:1)	0,846	5,27
17	этилацетат-муравьиная кислота-вода (5:1:1)	0,974	5,36
18	эфир диэтиловый муравьиная кислота-гексан-этилацетат (20:20:20:40)	0,950	3,70

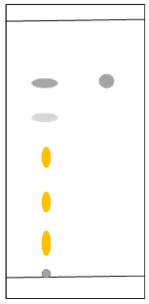


Рис. 1. Вид хроматограммы (трек 1—20 мкл отвара плодов облепихи крушиновидной высушенных; трек 2—1 мкл спиртового раствора с содержанием галловой кислоты 1 мг/мл)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Гринько, Е. Н.* Требования Российской и Европейской фармакопей к методикам определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье. // Фармация. 2010. № 5. С. 49—53.

2. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии. Москва: Мир, 1999. 405 с.

3. *Рудаков О. Б., Востров И. А., Федоров С. В. и др.* Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: «Водолей», 2004. 528 с.

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕДИ (II) КОНЦЕНТРАТОМ ГЛАУКОНИТА ИЗ ПРОТОЧНОГО НИТРАТНОГО РАСТВОРА

© 2015 А. А. Урядников[1], Н. В. Шель[2], Л. Е. Цыганкова[1], М. Н. Есина[1], В. И. Вигдорович[3]

[1]Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина
[2]Тамбовский государственный технический университет
[3]Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве
e-mail: vits21@mail.ru, тел.: 8 (9027) 266572

Глауконит является широко распространённым природным полифункциональным сорбентом [1], однако его сорбционная способность изучена недостаточно, а данные по кинетике сорбции из проточных растворов в литературе практически отсутствуют.

В докладе изложены результаты исследования сорбции катионов Cu (II) экологически чистым 95 %-м концентратом глауконита (ТУ 2164—002—030998558—08, рекомендован в качестве биологически активной добавки в корм скота и птицы) из $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ М нитратных проточных растворов с исходной величиной pH = 3. Линейная скорость потока варьировалась в интервале 0,38—0,85 м/ч. Использован природный обогащенный сорбент и продукт, подвергнутый предварительной термической обработке в течение 20 минут при 200 или 400 °С.

При высоте h слоя сорбента 0,5 см и линейной скорости потока 0,38 м/ч проскок катионов Cu (II) наблюдается уже через 5 минут от начала подачи раствора. С ростом величины h в 2 или 3 раза полная сорбционная очистка без проскока (в пределах чувствительности анализа, составляющего 0,0025 ммоль–экв/л) происходит соответственно в течение 60 и 90 минут (τ_0). В последующие 60 минут степень сорбции составляет 95—97 %.

Рост линейной скорости потока снижает эффективную динамическую емкость сорбента Γ_∞, соответственно уменьшается и время до проскока катионов Cu(II). Так, при v, равной 0,85 м/ч не удается наблюдать интервал времени, в котором проскок отсутствует. Увеличение v в 2,4 раза ведет к снижению Γ_∞ в 8,7 (h = 0,5 см) — 2,5 (h = l,5 см) раза, а трехкратное уменьшение h способствует снижению Γ_∞ в 1,4 (v=0,38 м/ч) — 5,7 (v=0,85 м/ч) раза.

Предварительная термическая обработка сорбента при 200 °С и особенно 400 °С снижает его эффективную динамическую емкость и, соответственно, время τ_0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В.* Адсорбционные процессы (теория, практика, экологические аспекты). Тамбов: Изд–во Першина. Р.В., 2014. 150 с.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КОРРЕКЦИИ pH УМЯГЧЕННОЙ ВОДЫ В ЭЛЕТРОДИАЛИЗАТОРЕ С БИПОЛЯРНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2015 С. В. Утин, В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев

Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: rector@kubsu.ru, тел.: 8 (861) 2199573, факс: 8 (861) 2199573

Расчет концентрации всех компонентов в карбонатных растворах или природных водах является достаточной сложной задачей, так как связан с необходимостью учета химических реакций. Вместе с тем задача прогнозирования массообменных характеристик промышленных аппаратов не может быть решена без математического описания процесса, позволяющего в значительной степени упростить расчет характеристик процесса и оптимизировать условия эксплуатации электродиализаторов. Известен ряд работ [1—5], посвященных математическому описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов, однако применительно к переработке таких растворов в электродиализаторах с биполярными мембранами таких работ практически нет.

Объектами исследования являлись щелочная и кислотная камеры электродиализатора [6], образованные биполярными мембранами МБ-3 и анионообменными мембранами МА-41. Исследовался процесс коррекции pH природной воды карбонатного класса, предварительно прошедшей стадию ионообменного умягчения. Состав умягченной воды карбонатного класса представлен в таблице 1.

Таблица 1. Компонентный состав умягченной воды

Исходные компоненты в умягченной воде	Cl^-	HCO_3^-	H_2CO_3	SO_4^{2-}	Na^+
Концентрация, мг/л	55	261	7	80	168

В присутствии гидрокарбонатных ионов в умягченной воде их взаимодействие с ионами гидроксила и водорода, образующимися в биполярной мембране, описывается реакциями:

$$HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (1)$$

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow H_2CO_3 \quad (2)$$

Кроме того в умягченной воде содержится значительное число сульфат-ионов, присутствие различных форм которых зависит от pH. При pH < 4 в умягченной воде наряду с сульфат-ионами $(SO_4^2)^-$ присутствуют также ионы гидросульфата (HSO_4^-). В этом случае расчет концентраций осуществляется на основе реакции диссоциации серной кислоты (по двум ступеням):

$$H_2SO_4 \Leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \quad (3)$$

$$HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-} \quad (4)$$

Расчет чисел переноса ионов через анионообменную мембрану для модели осуществлялся на основании теоретического подхода, согласно которому ионообменная мембрана является идеально селективной при токах равных или выше предельного, числа переноса через анионообменную мембрану можно рассчитать только на основании концентраций ионов и их коэффициентов диффузии в растворе:

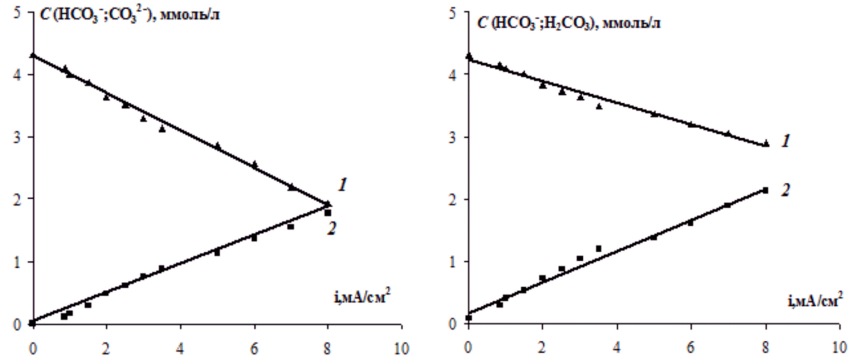
$$T_{j,np} = \frac{j_{j,np}}{\sum_{j=1}^{6} j_{j,np}} = \frac{(1-\frac{z_j}{z_A})D_j c_j}{\sum_{j=1}^{6}(1-\frac{z_j}{z_A})D_j c_j}$$

где $J_{j,\,np}$ — поток ионов j-го сорта через ионообменную мембрану при $i=i_{np}$, моль/см²*с, δ — толщина диффузионного слоя, см, z_i — заряд иона j-го сорта, z_A — заряд коиона, D_j — коэффициент диффузии иона j-го сорта в растворе, см²/с, c_j — концентрация иона j-го сорта в растворе.

В условиях достаточно низкой концентрации ионов в умягченной воде переносом коинов через анионообменную мембрану можно пренебречь. В таком случае сумма чисел переноса анионов через анионообменную мембрану равна единице:

$$T^A_{Cl^-} + T^A_{HCO_{3^-}} + T^A_{CO_3^{2-}} + T^A_{OH^-} + T^A_{SO_4^{2-}} + T^A_{HSO_4^-} = 1$$

Анализ зависимостей концентраций различных ионных форм угольной кислоты на выходе из исследуемых камер электродиализатора от плотности тока (рис.1) показывает, что экспериментальные данные по коррекции pH умягченной воды удовлетворительно описываются предложенной моделью. Хорошее совпадение экспериментальных данных с рассчитанными по модели, в которой теоретический расчет эффективных чисел переноса анионов осуществлялся только на основании концентраций ионов и их коэффициентов диффузии в растворе, подтверждает внешнедиффузионный характер кинетики процессов переноса анионов через анионообменную мембрану при электродиализной коррекции pH умягченной воды. Возможность расчета процессов электромембранной коррекции pH разбавленных растворов с использованием только коэффициентов диффузии, зарядовых чисел и концентраций ионов электролита упрощает построение динамических моделей промышленных электродиализаторов и проведение инженерных расчетов с их применением.



а *б*

Рис. 1. Зависимость концентраций ионов в умягченной воде от плотности тока:

а — ионов гидрокарбоната (*1*) и карбонат-ионов (*2*) в щелочной камере; *б* — ионов гидрокарбоната (*1*) и угольной кислоты (*2*) в кислотной камере; Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — значения, рассчитанные по модели

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты №№ 14-08-31528 мол_а, 14-08-00663 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lounis A., Gavach C.* Electrotransport of carbonate and hydrogen carbonate ions in anion-exchange membranes // J. Membr. Sci. 1990. V. 54. P. 63—74.

2. *Nikonenko V., Lebedev K., et al.* Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 3639—3650.

3. *Senik, Yu., Pismenskaya N., et al.* A model for calculating ion equilibria and electrical conductivity of natural water // Desalination. 2006. V. 191. P. 232—235.

4. *Елисеева Т., Шапошник В. и др.* Особенности транспорта карбонатов через анионообменную мембрану при электродиализе // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 1022—1026.

5. *Елисеева Т., Ткучев В. и др.* Электродиализ растворов аминокислот с применением биполярных ионообменных мембран // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 4.С. 492—495.

6. *Заболоцкий В., Утин С. и др.* Исследование процесса коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 343—348.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, ПОЛИАНИЛИНА И ДИСПЕРСИИ ПЛАТИНЫ

© 2015 И. В. Фалина, Э. В. Аталян, Д. С. Попова, Н. А. Кононенко

Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: irina_falina@mail.ru, тел.: 8 (864) 2199573, факс: 8 (864) 2199573

Основным полимерным электролитом, применяемым в водородно-кислородных топливных элементах, являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны, которые обладают высокой термической стабильностью и протонной проводимостью в набухшем состоянии. Однако при повышенных температурах происходит дегидратация мембраны и снижение ее проводимости. Модифицирование перфторированных мембран полианилином (ПАНИ) позволяет сохранить высокие значения протонной проводимости мембранных материалов при рабочих температурах топливного элемента благодаря протонной проводимости ПАНИ [1]. Нанесение на поверхность мембраны, предварительно модифицированной ПАНИ, слоя платиновой дисперсии, делает эти материалы еще более перспективными. Однако влияние этих модификаторов, одновременно присутствующих в перфторированной мембране, на свойства композита, до сих пор не ясны.

Модифицирование мембран ПАНИ было выполнено в условиях окислительной полимеризации анилина методом последовательной диффузии растворов мономера и окислителя в воду. Модифицирования поверхности мембран МФ-4СК дисперсией металлической платины было выполнено методом ее восстановления из раствора $H_2[PtCl_6]$ с применением в качестве восстановителя $NaBH_4$ [2]. В результате применения описанных методов модифицирование был синтезирован набор композитных мембран: МФ-4СК/ПАНИ, МФ-4СК/Pt и МФ-4СК/ПАНИ/Pt.

Выполнено исследование проводящих и диффузионных характеристик исходной мембраны МФ-4СК и ряда композитных мембран, содержащих эти модификаторы, в том числе оба одновременно. Обнаружено, что введение модифицирующих добавок не создает затруднений для транспорта ионов. Оценка объемной доли свободного раствора в фазе мембраны на основании данных по электропроводности показала [3], что введение каждого модификатора приводит к снижению объемной доли свободного раствора в фазе мембраны МФ-4СК.

Исследование морфологии композитных мембран МФ-4СК/ПАн, МФ-4СК/Pt, МФ-4СК/ПАн/Pt показало, что в выбранных условиях эксперимента образование платиновой дисперсии происходит только на одной поверхности мембраны, при этом ее образование на поверхности мембраны, предварительно модифицированной полианилином, приводит к формированию более тонкого покрытия с меньшим удельным содержанием по сравнению с синтезом платины на поверхности МФ-4СК примерно в 1,5 раза. При этом морфология агломератов меняется от сферической к хаотичной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Munar A., Suarez K., Solorza O., Berezina N. P., Compañ V.* // J. of Electrochemical Society. 2010. V. 4. No. 1. P. B1186-B1194.

2. *Березина Н. П., Черняева М. А., Кононенко Н. А., Долгополов С. В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 37—45.

3. *Гнусин Н. П., Демина О. А., Березина Н. П., Кононенко Н. А.* // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 419.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

© 2015 С. А. Хальзова, А С. Музашвили, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов

Воронежский государственный университет
e-mail: ahalzov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2208932

Синтетические пищевые красители — окрашенные органические соединения, хорошо растворимые в воде, устойчивые к воздействию температур, изменению pH. На рынке насчитываются тысячи разновидностей синтетических красителей, что позволяет добиться требуемого цвета без усилий. По частоте обнаружения в продуктах питания их можно расположить в следующем порядке: азокрасители (Е 102, Е 110, Е 122, Е 124, Е 129), индигоидные (например, индигокармин — Е 132), хинофталоновые (хинолиновый желтый — Е 104) и трифенилметановые (бриллиантовый голубой — Е 133) красители [1]. Степень опасности пищевых добавок зависит от различных факторов и в первую очередь от концентрации. Именно поэтому предельно допустимая концентрация пищевых добавок жестко нормируется санитарными нормами. Рекомендуемые дозировки красителей в безалкогольные и алкогольные напитки: желтые и оранжевые красители — 0,015—0,030 мг/мл, синие и красные — 0,010—0,015 мг/мл [2].

Целью работы было определение красных пищевых красителей (Е 122, Е 123, Е 127) в безалкогольных жидкостях с помощью пьезоэлектрического сенсора модифицированного полимерами с молекулярными отпечатками.

Объектами исследования выбраны безалкогольный негазированный напиток «Фрутмотив» со вкусом вишни, сок вишневый «Я», вишнево-яблочный нектар «Губка Боб квадратные штаны».

Метод анализа водорастворимых красителей основан на сорбции красителей из напитка твердыми сорбентами, десорбции водным аммиаком и удалении последнего выпариванием с идентификацией вещества в тонком слое. Для концентрирования красителей из напитка применяли смесь сорбентов (оксид алюминия, активированный уголь) в соотношении 1:1. Качественный анализ проводили по окраске пятен на пластине, сравнивая с хроматографической подвижностью Rf стандартных растворов красителей [3, 4].

Для количественного определения красителей были выбраны пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол 35’25’’) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4 МГц. Модификацию электродов пьезокварцевых резонаторов проводили полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6—19—283—85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. В качестве молекул-шаблонов использовали красители Е 122 — азорубин, Е 123 — амарант, Е 127 — эритрозин. Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы красителей в диапазо-

не концентраций от 0,001 до 0,1 мг/мл. Предел обнаружения синтетических красителей модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами 0,0001 мг/мл. Диапазон определяемых концентраций 0,001—0,1 мг/мл [5].

В ходе работы в соке вишневый «Я» и вишнево-яблочном нектаре «Губка Боб квадратные штаны» синтетические красители не обнаружены. В напитке «Фрутмотив» обнаружено наличие красителя азорубина Е 122 (С=0,0275 мг/мл), что превышает максимально допустимый уровень (МДУ=0,015 мг/мл) в 1,8 раз.

Предложенный способ позволяет контролировать содержание синтетических красителей в безалкогольных напитках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Санникова Н. Ю., Коренман Я. И., Суханов П. Т.* Экстракция синтетических пищевых красителей. Воронеж: Воронежский ЦНТИ — филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2012. 147 с.

2. Санитарные правила и нормы: гигиенические требования по применению пищевых добавок: [нормативное изд.]. Москва: Омега-Л, 2007. 274 с.

3. *ГОСТ Р 54491—2011* «Консервы фруктовые. Метод определения наличия хинолиновых, триарилметановых и азокрасителей».

4. *Хальзова С. А., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф.* Определение синтетических красителей методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 584—586.

5. *Музашвили А. С., Хальзова С. А., Зяблов А. Н.* Определение синтетических красителей модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами. Материалы Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа, 2015. С. 178.

АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КОМПОЗИТЕ

© 2015 А. М. Хорохордин, В. А. Козлов, С. С. Глазков

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: glackov@mail.ru, тел.: 8 (473) 2717617, факс: 8 (473) 2673575

Основными компонентами большинства композитов является наполнитель и связующее — минерального или органического происхождения. Для наполненных композитов получены теоретические представления, регламентирующие оптимальные соотношения наполнителя к связующему, которые отличаются по природе, дисперсности и форме частиц. Но до сих пор отсутствуют четкие, единые концепции, объясняющие характер взаимодействия на контактной, межфазной поверхности с позиций природы компонентов, фаз. Между тем, основным источником дефектов в композите остается контактная, межфазная поверхность, где сконцентрированы в настоящее время все проблемы материаловедения [1].

В последнее время все более динамичный характер приобретает индустрия полимерных строительных композитов, где значительный сегмент занимают древеснополимерные композиты в виде конструкционных и отделочных материалов, напольных покрытий. Целью работы являлось изучение природы адгезионного взаимодействия между древесиной и олигомерами с позиций кислотно-основной теории и краевого угла смачивания для оптимизации древеснополимерного напольного покрытия из торцевой шашки [2].

В работе использована модель устойчивости контакта, согласно которой межфазное поверхностное натяжение можно представить в виде трех составляющих: одной неполярной или Лившица-Ван-дер-Ваальсовой (σ^{LW}) и двух полярных — кислотной (σ^{+}) и основной (σ^{-}). Совместимость и устойчивость контакта повышается при взаимодействии

равных по полярности и противоположных по знаку поверхностей [3]. Определение компонентов поверхностного натяжения исследуемых тел проведено с помощью метода Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. В основе метода лежит аддитивный характер дисперсионных сил, состояние равновесия между которыми на границе раздела трех фаз — жидкость, твердое тело и газ можно представить в виде схемы на рис. 1.

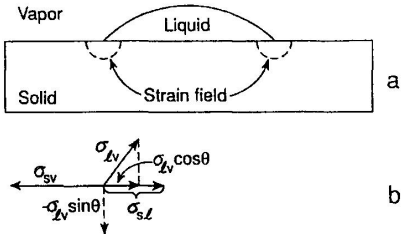


Рис. 1. Схема неподвижной капли на поверхности твердого тела (a), с указанием сил действующих на границе соприкосновения трех фаз (b): σ_{LV} — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ; σ_{SV} — поверхностное натяжение на границе твердое тело — газ; σ_{SL} — поверхностное натяжение на границе твердое тело — жидкость; Liquid — жидкость; Solid — твердое тело; Vapor — газ; Strain field — область напряжения

Использование данной схемы (рис. 1) и трех уравнений представленных ниже, позволили рассчитать необходимые термодинамические характеристики поверхности твердых тел на основе кислотно-основной теории и краевого угла смачивания:

$$\sigma_s^{LW} = \frac{1}{4}\sigma_{пробная}\left(1+\cos\theta_{пробная}\right)^2 = \frac{1}{4}\sigma^{LW}{}_{пробная}\left(1+\cos\theta_{пробная}\right)^2 \quad (1)$$

$$\sigma_{l1}\cdot\left(1+\cos\theta_1\right)^2 = \left(\sigma_s^{LW}\sigma_{l1}^{LW}\right)^{1/2} + 2\left(\sigma_s^{+}\sigma_{l1}^{-}\right)^{1/2} + 2\left(\sigma_s^{+}\sigma_{l1}^{-}\right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma_{l2}\cdot\left(1+\cos\theta_2\right)^2 = \left(\sigma_s^{LW}\sigma_{l2}^{LW}\right)^{1/2} + 2\left(\sigma_s^{+}\sigma_{l2}^{-}\right)^{1/2} + 2\left(\sigma_s^{+}\sigma_{l2}^{-}\right)^{1/2} \quad (3)$$

Исследованы и проанализированы свойства исходных модификаторов и древесины различных пород. Установлены закономерности в свойствах в зависимости от природы модификатора и породы древесины.

Методом сканирующей микроскопии изучено влияние анизотропии материала на краевой угол смачивания и поверхностное натяжение древесины. Установлен ряд — береза, сосна, дуб, в котором наблюдается снижение разницы между величинами шероховатости и гидрофобно-гидрофильными компонентами поверхностного натяжения. Показано, что все изученные породы являются полярными материалами, в которых кислотно-основная компонента уменьшается в ряду сосна, дуб, береза. Причем береза характеризуется самой высокой шероховатостью и разницей в полярности продольной и поперечной поверхности.

Проведена модификация древесины сосны березы и дуба термопластичными олигомерами типа парафин, воск и пентафталевая смола методом высокотемпературной диффузионной пропитки. Изучены некоторые физико-механические и термодинамические характеристики исходных олигомеров и древесины, а также полученных композитов. Установлено значительное уменьшение полярности модифицированной поверхности древесины всех пород при последовательном снижении в ряду парафин, воск, ПФС и сосна, береза, дуб.

Проведен расчет термодинамических величин свободной энергии адгезии и когезии между ингредиентами композита, которые коррелируют с величинами кинетической адгезии и когезии, полученными методом определения прочности образцов при отрыве, сдвиге и сжатии. В ряду парафин, воск, ПФС отмечен последовательный рост адгезии к древесине. При этом максимальный гидрофобный эффект отмечен у воска, что вероятно связано с особенностями морфологии древесины и диффузионной пропитки в массе олигомеров, где пространственные и реологические показатели наиболее благоприятны для данного олигомера.

Таким образом, показана целесообразность термодинамического подхода к изуче-

нию адгезионных характеристик контактных поверхностей в композите и предварительной сравнительной оценке эффективности адгезионного взаимодействия между компонентами в композите при конструировании новых видов композиционных материалов и изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barbara E. Guettler, Christine Moresoli, Leonardo C. Simon* Contact angle and surface energy analysis of soy materials subjected to potassium permanganate and autoclave treatment // Industrial Crops and Products. 2013. № 10. V. 50: P. 219—226.

2. *Good R. J.* Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review // Contact Angle, Wettability and Adhesion. Ed. K. L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands, 1993. P. 3—36.

3. *Глазков С. С.* Модельное рассмотрение условий совместимости в композиционной системе при контакте двух фаз // Известия вузов. Строительство. 2008. № 9. С. 99—105.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО БИСФЕНОЛА А В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТАНДЕМА ТСХ И ЦИФРОВАЯ ЦВЕТОМЕТРИЯ

© 2015 Е. А. Хорохордина, Чан Хай Данг, А. М. Хорохордин, О. Б. Рудаков

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, тел.: 8 (4723) 717617

Ранее нами показана эффективность усовершенствованной методики контроля фенольного индекса в отделочных строительных материалах, в водных смывах и растворах с применением тонкослойной хроматографии (ТСХ) в сочетании с цифровой цветометрией (ЦЦМ) [1,2]. Для получения аналитического сигнала в [1,2] использовали не одну, а две цветных реакции, выполненные параллельно. После регистрации параметров цветности хроматографических пятен в шкале цветовой модели RGB строили лепестковую диаграмму (ЛД) в радиальных координатах $R_1G_1B_1R_2G_2B_2$. Площадь и периметр ЛД количественно зависят от концентрации фенольных гидроксилов, а форма ЛД — от природы фенолов и состава смеси.

Целью настоящей работы стала разработка методики определения бисфенола А в эпоксидной смоле с применением гибридного способа ТСХ — ЦЦМ. В качестве объекта исследования использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20, которую широко применяют в строительной отрасли. Эта смола представляет собой продукт конденсации 4,4’-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (бисфенол А) и эпихлоргидрина.

Актуальность мониторинга бисфенола А в материалах, с которыми контактирует человек, определяется исследованиями его токсикологических свойств. В 2010 г. FDA официально признало вред бисфенола А для здоровья человека. Губительны даже следовые количества бисфенола А при попадании его в организм. Это обусловлено его структурной схожестью с женским половым гормоном эстрогеном. Бисфенол А оказывает негативное влияние на мозг и репродуктивную систему, служит причиной ряда онкологических заболеваний, угнетает репродуктивную функцию и эндокринную систему, способствует развитию сахарного диабета, ожирения и сердечно-сосудистых заболеваний. Кроме того контроль бифенола А имеет значение в аналитическом сопровождении технологического процесса.

Для ТСХ анализа предложен в качестве неподвижной фазы Sorbfil (Краснодар), в качестве элюента система хлороформ — этилацетат — уксусная кислота (50:50:1), в которой хорошо растворяется бисфенол А, добавка уксусной кислоты смещает равновесие между кислой и молекулярной формой бисфенола А в сторону молекулярной. В качестве хромофорных реагентов использовали

в 1-й цветной реакции 0.1 н раствор $KMnO_4$ в уксусной кислоте (желтые пятна на розовом фоне); во 2-й реакции применяли смесь хлорида железа(III) феррицианида калия (синие пятна). R_f бисфенола А равен 0.68—0,70. Для регистрации видеосигнала использовали портативный ручной сканер ION COPYCAT. Свежие изображения пятен обрабатывали в оболочке ПО Adobe Photoshop (версия CS3).

Метрологическая проверка гибридной методики способом «введено-найдено» показала, что относительная ошибка не превышает 10 % как при калибровке по периметру, так и по площади ЛД. Методика испытана на реальных образцах эпоксидной смолы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рудаков О. Б., Е. А. Хорохордина, Чан Хай Данг.* Тонкослойная хроматография и цветометрия в контроле фенольного индекса отделочных строительных материалов. // Строительные материалы. 2014. № 6. С. 66—69.

2. *Рудаков О. Б., Рудакова Л. В., Кудухова И. Г., Головинский П. А., Хорохордина Е. А., Грошев Е. Н.* Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий. // Аналитика и контроль. Т. 16. № 4. С. 570—579.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН И РАСТВОРОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ

© 2015 В. А. Шапошник, Т. С. Бадесса

Воронежский государственный университет
e-mail: v. a.shaposhnik@gmail.com, тел.: 8 (473) 208932, факс: 8 (473) 208610

Измерения электропроводности растворов на переменном токе впервые провели Ф. Кольрауш и В. Ниппольд в 1869 г. для устранения систематических ошибок, связанных с химическими реакциями на электродах и концентрационной поляризации при протекании постоянного тока [1]. Большинство измерений электропроводности было выполнено в области звуковых частот, однако в 1928 г. П. Дебай и Х. Фалькенхаген установили в области высоких частот увеличение молярной электропроводности [2]. Было теоретически доказано, что при низких частотах ионные атмосферы обладают асимметрией, обусловленной действием внешнего поля. По мере возрастания частоты переменного тока ионная атмосфера по своей форме все менее отличается от атмосферы в невозмущенном состоянии и обладающей сферической симметрией и это приводит к увеличению электропроводности в связи с уменьшением релаксационного эффекта торможения.

Различий между растворами и ионообменными мембранами не меньше, чем сходства. Как растворы, так и ионообменные мембраны являются проводниками электричества второго рода, однако в отличие от биполярной проводимости катионами и анионами ионообменные мембраны избирательны отношению к ионам определенного знака заряда (катионообменные к катионам, анионообменные к анионам). Структурная вязкость полимера, который является матрицей мембран снижает на два порядка их электропроводность. В ионообменных мембранах отсутствует электрофоретическое торможение гидратированных ионов в связи с односторонним движением ионов одного знака заряда в поре (конвективная электропроводность). Кроме того, в узких порах ионообменных мембран не может быть сформирована ионная атмосфера и её заменяет гидраторазделенная ионная пара (HSIP).

В настоящем сообщении будут приведены результаты измерений высокочастотного импеданса, электросопротивления, удельной и молярной электропроводности, электрической ёмкости и индуктивности ионообмен-

ных мембран серийных марок отечественных ионообменных мембран — катионообменной мембраны МК-40 и анионообменной мембраны МА-41 производства ООО «Щекиноазот». Оба типа мембраны являются композитами, изготовленными из 2/3 трёхмерного полистирола с прививкой сульфогруппы в качестве фиксированных ионов в катионообменную мембрану и четвертичного аммониевого основания в качестве ионогенной группы в анионообменную мембрану. Для придания механической прочности к ионообменным смолам добавляется мелкодисперсный полиэтилен.

Измерения импеданса и производных от него величин проводили LCR-метром (индуктивность — емкость — сопротивление) 3535 HIOKI. По измеренной активной составляющей импеданса были рассчитаны удельные и молярные электропроводности мембран в различных ионных формах. Рис. 1 представляет зависимости молярных электропроводностей катионообменной мембраны МК-40 от частоты переменного тока. Для всех ионных форм мы наблюдали увеличение молярной электропроводности, причем наибольшие величины были получены для однозарядного катиона натрия, меньшие для двухзарядного магния и минимальные для трёхзарядного катиона алюминия. Увеличение молярной электропроводности мы объясняем уменьшением амплитуды колебаний связей, образованных фиксированными ионами и противоионами. Они включают водородные связи и электростатические взаимодействия между зарядами. Уменьшение молярных электропроводностей противоионов в катионообменной мембраны, показанное на рис. 1, вызвано увеличением кулоновского взаимодействия между многозарядными катионами и фиксированными ионами.

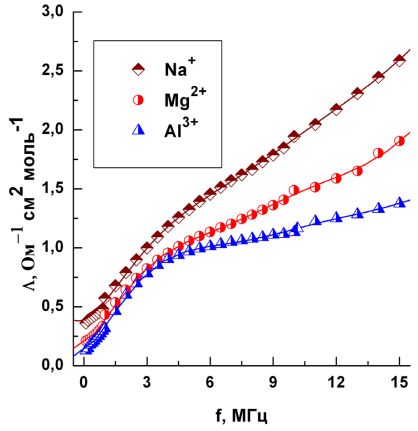


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 от частоты переменного тока для противоионов натрия, магния и алюминия

Основными выводами являются экспериментальное доказательство увеличения удельной и молярной электропроводности с увеличением частоты переменного тока в области радиочастот и необходимость однозначности указания частоты (длины волны) при исследовании кинетических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шапошник В. А., Карпенко-Ереб Л. В.* История кондуктометрического метода анализа // Ж. аналитической химии. 2014. Т. 69. № 3. С. 333—336.

2. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 628 с.

СРАВНЕНИЕ КОНТАКТНОГО И РАЗНОСТНО-КОНТАКТНОГО МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2015 Т. С. Бадесса, О. А. Козадерова, В. А. Шапошник, С. В. Рябцев, Я. В. Бабичева

Воронежский государственный университет
e-mail: v. a.shaposhnik@gmail.com, тел.: 8 (473) 208932, факс: 8 (473) 208610

Известны разностные и контактные методы измерения электропроводности мембран как их одной из главных стандартных характеристик [1]. Контактно — разностный метод представляет синтез этих методов [2]. Разностный метод позволяет проводить измерения электропроводности при высоких и средних концентрациях равновесного раствора, однако в этой области концентраций в ионообменную мембрану проникает необменно сорбированный электролит с высокими подвижностями ионов, что не позволяет получать характеристики самой мембраны. В связи с этим для измерения действительной электропроводности требуется применять контактный или контактно — разностный методы. Цель настоящего доклада выбор наиболее точного метода измерения электропроводности чистых мембран.

При проведении измерений контактным методом мембрану помещают между платиновыми плоскими электродами, погруженными в термостатируемый цилиндр, заполненный чистой водой для измерения её истинного электросопротивления или другим равновесным раствором в зависимости от поставленных задач исследования. Измерения были проведены LCR — метром (индуктивность-емкость- сопротивление) 3535 HIOKI. Объектами исследования были серийные отечественные гетерогенные высоко диссоциированные ионообменные мембраны марок МК-40 (катионообменные) и МА-41 (анионообменные), изготовленные из композитов активных ионообменных смол (2/3) и инертного наполнителя полиэтилена. Используемый прибор позволял измерять импеданс с области и автоматически рассчитывать электрические сопротивления без учета вклада ёмкостей и индуктивностей в комплексное сопротивление (импеданс).

Рис. 1 показывает экспоненциально убывающую зависимость электрического сопротивления от частоты переменного тока для мембраны МК-40 в форме ионов натрия. Верхняя кривая показывает электрическое сопротивление двух мембран, средняя одной, что соответствует контактному методу, нижняя разность между ними, соответствующее контактно- разностному методу [2]. Значимая разница между контактным и контактно-разностным методом была доказана сравнением двух средних (t – критерий) для всего интервала частот переменного тока. Обратим внимание на то, что меньшие величины электрического сопротивления, полученные контактно- разностным методом соответствую истинному сопротивлению мембраны, так как исключают межфазные электросопротивления, как, например, электрод — раствор — мембрана.

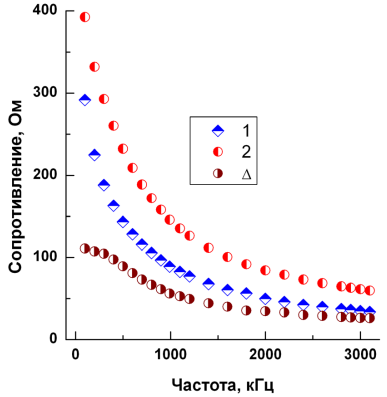


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления катионообменной мембраны МК-40 в форме ионов натрия от частоты переменного тока для одной мембраны (2), двух мембран (1) и их разности (Δ)

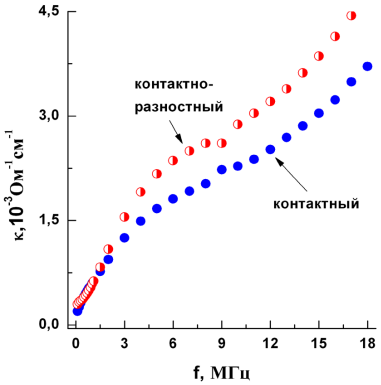


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в хлоридной форме от частоты переменного тока для контактно-разностного и контактного методов

Рис. 2. представляет зависимость удельного электросопротивления анионообменной мембраны МА-41 в хлоридной форме от частоты переменного тока, который показывает более высокую удельную электропроводность, измеренную контактно- разностным методом в сравнении с контактным методом. Аналогичные результаты были получены для мембран МК-40 и МА-41 в различных ионных формах.

Полученные результаты измерений позволяют сделать два вывода. Первый состоит в том, что сопротивления и электропроводности мембран являются функциями частоты переменного тока и для характеристики свойства мембран должна быть указана частота как условие однозначности. Второй вывод состоит в том, что более высокая удельная электропроводность и более низкое электрическое сопротивление мембраны при измерении контактно-разностным методом дают ему преимущества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

2. *Шапошник В. А. Емельянов Д. Е., Дробышева И. В.* Контактно-разностный метод измерения электропроводности мембран // Коллоидный журнал. 1984. Т. 46. № 4. С. 820—822.

3. *Дёрфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. — 267 с.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ЦИС-1,4 ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРЕ

© 2015 Т. Н. Шехавцова[1], В. Н. Папков[2], А. С. Паневин[2], Г. В. Шаталов[1]

[1]Воронежский государственный университет
e-mail: rabotaxim@mail.ru
[2]Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» им. акад. С. В. Лебедева
e-mail: vfniisk2007@yandex.ru

Низкомолекулярные полимеры с концевыми в макроцепи карбоксильными и гидроксильными группами находят применение в различных областях науки и техники, для изготовления адгезионных композиций, антикоррозионных покрытий, полимерно-битумных композиций и строительных герметиков.

В современной промышленности низкомолекулярные полимеры получают методами анионной и радикальной полимеризацией. Эти методы имеют ряд недостатков — это и использование дорогостоящих ингредиентов (как в случае анионной полимеризации — литийорганических катализаторов) и высокотоксичных тиолов. Процесс характеризуется низкой производительностью из-за большого времени проведения полимеризации.

Одним из перспективных методов получения низкомолекулярных полимеров с концевыми в макроцепи карбоксильными и гидроксильными группами является термоокислительная деструкция полимеров в растворе [1].

Разработанный способ синтеза низкомолекулярных полимеров имеет ряд преимуществ:

— высокая скорость процесса;

— широко доступная инициирующая система;

— использование в качестве исходного сырья некондиционных каучуков, которые не могут быть реализованы как товарная продукция.

Проведены исследования по разработке процесса деструкции с использованием цис-1,4 полибутадиена СКД-НД. Деструкция предполагает разрыв химических связей в макроцепях с образованием двух и более фрагментов с молекулярной массой в сумме, отвечающей массе исходных макромолекул. Термоокислительная деструкция под действием тепла и окислителей протекает по радикально-цепному механизму.

Деструкцию проводили в реакторе периодического действия, снабженного мешалкой, в растворе толуола, барботируя через него воздух, в присутствии инициатора — молекулярный комплекс азобисизобутиронитрила с N–метилпирролидоном при температуре 50—70 °С.

Контроль за динамикой процесса осуществляли, определяя характеристическую вязкость реакционной среды. На рис. 1 показана динамика изменения характеристической вязкости полимера во времени.

Изменение температуры от 50 до 70 °С ускоряет процесс деструкции в два раза. Дозировка инициирующей системы в диапазоне 0,5÷0,7 % масс. существенного влияния на скорость деструкции не оказывают.

При изучении процесса выявлено, что содержание карбоксильных групп составило 0,3÷1,0 % и гидроксильных групп 1,0÷2,2 % за восемь часов деструкции каучука СКД-НД. Температура процесса оказывает существенное влияние на процесс образования карбоксильных групп (рис. 2).

Данный процесс получения полимеров является периодическим. Промышленная реализация данного способа предполагает строгую последовательность технологических операций и четкость их выполнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев Ю. К. и др.* Синтез низкомолекулярных каучуков с функциональными группами методом термоокислительной деструкции. Тр. МНПК «Резиновая промышленность. СМТ». Москва, 2012. С. 45—46.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОЛИАНИЛИНА

© 2015 С. А. Шкирская, Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, И. В. Фалина

Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: shkirskaya@mail.ru, тел.: 8 (861) 2199573

В настоящее время электродиализ используется не только для применения в традиционной области обессоливания водных растворов, но и для концентрирования и разделения растворов электролитов. В реальных условиях работы электродиализного аппарата каждая мембрана находится под действием градиентов электрического и концентрационного полей. Вызываемые ими направленные потоки ионов и воды определяют эффективность электромембранного процесса [1]. Для улучшения эксплуатационных характеристик мембран их модифицируют добавками органической и неорганической природы. Одним из перспективных модификаторов, привлекающих внимание исследователей во всём мире, является полианилин. Однако большинство работ посвящено получению и исследованию физико-химических характеристик композитов на основе катио-

нообменных мембран и полианилина. В то же время эффективность процесса электролиза зависит от свойств мембранной пары. Поскольку функциональные группы в анионообменных мембранах менее устойчивы, чем в катионообменных образцах, и больше подвержены отравлению в процессе электродиализа, то транспортные и химические свойства этих мембран имеют существенное значение [2]. В связи с этим целью данной работы было исследование электротранспортных свойств композитов на основе анионообменных мембран и полианилина.

В рамках данной работы получены поверхностно-модифицированные композиты на основе отечественных анионообменных мембран МА-40 или МА-41 и полианилина (ПАн) и изучены их электротранспортные и структурные характеристики. Удельная электропроводность полученных композитов была изучена ртутно-контактным методом в растворах хлорида натрия в широком диапазоне концентраций. Было установлено, что модифицирование анионообменных мембран полианилином приводит к увеличению удельной электропроводности мембраны на 25—40 % по сравнению с исходным образцом. Такой эффект существенного увеличения электропроводности был достигнут впервые, что делает полученные образцы перспективными для применения в электромембранных процессах.

Метод мембранной вольтамперометрии был использован для изучения особенностей поведения мембран в условиях, приближенных к токовым режимам их реальной эксплуатации. Поляризационное поведение исходных (МА-40 и МА-41) и композитных мембран с полианилином было исследовано в 0.05 М растворе хлорида натрия. В результате проведенного исследования выявлена асимметрия значений плотности предельного тока и наклона омического участка поляризационной кривой, характеризующего проводимость электромембранной системы. Показано, что значения каждой из этих величин для каждого композита на 20—30 % выше при ориентации модифицированной поверхностью мембран к потоку противоионов по сравнению с обратной ориентацией. Асимметрия параметров вольтамперной кривой обусловлена разной морфологией поверхности мембран, на одной из которых сформирован слой полианилина.

Исследование интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворах хлорида натрия и соляной кислоты при различной ориентации композита к потоку электролита показало, что несмотря на наличие слоя полианилина на одной поверхности анионообменной мембраны, эффект асимметрии диффузионных характеристик для всех полученных образцов отсутствует. Следует отметить, что модифицирование анионообменных мембран полианилином приводит к увеличению диффузионной проницаемости на 25—30 % по сравнению с исходной мембраной. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с изменением структуры мембраны после синтеза полианилина.

Влияние модификатора на структуру и распределения воды по эффективным радиусам пор в мембране изучалось методом контактной эталонной порометрии. Анализ порометрических кривых показал, что полимеризация анилина в матрице гетерогенной анионообменной мембраны не изменяет наноструктуру полимера, однако приводит к образованию мезо- и макропор. При этом обнаружено увеличение объема пор в диапазоне радиусов от 35 до 100 нм, а также возрастание максимального влагосодержания на 20 %. Из полученных экспериментальных данных была оценена доля свободной воды в фазе мембраны. Установлено, что в композите МА-41/ПАн этот параметр увеличивается на 20 % по сравнению с исходной мембраной. Из анализа порометрической кривой следует, что модифицирование полианилином анионообменной мембраны приводит к увеличению гидрофильности композита за счет дополнительных положительно-заряженных азотсодержащих групп, что сопровождается увеличением объёма свободной воды. Следствием этого является более высокая электропроводность и диффузионная проницаемость композитных анионообменных мембран по сравнению с исходными мембранами.

Исследование электроосмотической проницаемости композитов показало, что модифицирование полианином приводит к небольшому увеличению чисел переноса воды через мембраны. Это возрастание составляет 10—15 % относительно исходной мембраны в диапазоне концентраций от 0,1 М до 0,5 М NaCl. При дальнейшем увеличении концентрации до 3 М различия в значениях чисел переноса воды для исходной и модифицированной мембраны не выходят за пределы погрешности эксперимента.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что применение в процессах электродиализа анионообменных мембран со слоем полианилина на одной поверхности может привести к уменьшению энергозатрат вследствие повышения проводимости электромембранной системы. Обнаруженное увеличение диффузионной проницаемости является негативным эффектом и может привести к разбавлению растворов в камере концентрирования электродиализатора. Однако известно, что наибольший вклад в эту характеристику вносит электроосмотический перенос воды с противоионами, который остаётся на уровне исходной мембраны в широком диапазоне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-00544_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Протасов К. В., Шкирская С. А., Березина Н. П., Заболоцкий В. И.* Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209—1218.

2. *Демина О. А., Березина Н П., Сата Т., Демин А. В.* Сравнение транспортно-структурных параметров анионообменных мембран отечественного и зарубежного производства. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002—1008.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-8чс В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2015 А. Ю. Шолохова, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева

Воронежский государственный университет
e-mail: shonastya@yandex.ru

При производстве ванилина важной стадией является извлечение целевого продукта из реакционных растворов, а также из образующихся в процессе синтеза сточных вод. Сорбция — один из перспективных способов извлечения данного замещенного бензальдегида. Изучение процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами и механизма взаимодействия сорбента с сорбатом является необходимым условием для развития соответствующих технологий. В работах [1—2] показана возможность использования низкоосновных анионообменников как сорбентов ванилина. Поглощению гидроксибензальдегидов высокоосновными анионообменниками посвящено малое число публикаций [3—4]. Целью данной работы является изучение кинетики сорбции ванилина высокоосновным анионообменником в статических условиях.

Для исследования поглощения ванилина в качестве сорбента выбран высокоосновный гелевый анионообменник АВ-17—8чс в гидроксильной форме. Кинетику сорбции гидроксибензальдегида изучали, используя метод ограниченного объема. Навеску сорбента 0.5000 г помещали в водный раствор ванилина (V=200 см^3) с заданной концентрацией и перемешивали. Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрически (спектрофотометр «СФ-2000») при длине волны 278 нм. По данным экспериментов строились зависимости F-τ, где $F=Q_\tau/Q_{max}$ — степень завершенности процесса; Q_τ — емкость сор-

бента в момент времени τ, ммоль/г; Q_{max} — емкость сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; τ — время эксперимента, мин.

В работе получены кинетические кривые сорбции ванилина высокоосновным анионообменником при концентрации исходного раствора сорбата 250 и 900 мг/дм^3. Установлено, что при концентрации ванилина 900 мг/дм^3 время достижения равновесия составляет 150 мин, при концентрации 250 мг/дм^3—185 мин.

Для определения лимитирующей стадии исследуемого процесса полученные кинетические кривые сорбции при различной концентрации альдегида во внешнем растворе представляли в координатах уравнений Бойда. Линейность зависимостей в координатах -ln(1-F)- τ свидетельствует о большем вкладе стадии внешней диффузии в скорость поглощения.

В работе исследовано влияние температуры на ход кинетических кривых сорбции ванилина (298, 308, 323±2К). Установлено, что с ростом температуры селективность к сорбату снижается, при этом время достижения равновесия уменьшается. Для подтверждения лимитирующей стадии поглощения ванилина рассчитана энергия активации процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронюк И. В., Елисеева Т. В., Ищенко К. Ю. и др*. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 260—265 .

2. *Родионова Д. О., Лобова Н. А., Воронюк И. В. и др*. Закономерности сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 511—518 с.

3. *Андреева Л. Г., Романчук М. А., Зубакова Л. Б. и др.* // Химико-фармацевтический журнал. 1972. № . 7. С. 44—47.

4. *Майгурова Н. И., Лобова Н. А., Воронюк И. В. и др*. Кинетика сорбции замещенного бензальдегида анионообменными мембранами и их гранульными аналогами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 4. С. 514—522.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭТАНАЛЯ И ПРОПАНАЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2015 И. В. Воронюк[1], А. М. Яцев[1], В. Н. Сундукова[1], Т. В. Елисеева[1], А. П. Поликарпов[2], А. А. Шункевич[2]

[1]Воронежский государственный университет
[2]Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь
e-mail: chem.vrn@mail.ru

Алифатические альдегиды относятся к токсичным органическим соединениям, присутствие которых в питьевых водах и водах хозяйственно-бытового назначения нежелательно. Ранее установлено, что очистка водных растворов от таких токсикантов возможна сорбционным методом с применением в качестве сорбентов низкоосновных анионообменников [1—2]. Основным механизмом поглощения альдегидов как неионизированных в растворе веществ, является хемосорбция, сопровождающаяся реакцией между первичными и вторичными аминогруппами сорбента и карбонильной группой сорбата [3]. Несмотря на высокие емкости гранульных низкоосновных анионообменников в статических условиях, одним из главных недостатков применения таких материалов является низкая скорость сорбции. Цель настоящей работы — определение возможности применения волокнистых ионообменных материалов для извлечения алифатических альдегидов (этаналя и пропаналя), выбор наиболее селективного сорбента.

В качестве ионообменных материалов в работе использованы образцы волокнистых сорбентов марки «ФИБАН», содержащие в своей структуре аминогруппы различной основности. Основные характеристики используемых ионообменных волокон представлены в таблице.

Таблица. Характеристики волокнистых материалов, использованных в работе [4]

Сорбент	Функциональная группа	Емкость по минеральным ионам, ммоль/г, не менее
ФИБАН АК-22	$–NH_2$, =NH, ≡N, — COOH	по аминогруппам 3.5 по –COOH группам — 1.0
ФИБАН А-1	$≡N^+–$	2.7
ФИБАН А-6	$≡N^+–$, ≡N	2.8
ФИБАН А-5	$–N(CH_3)_2$, =NH, — COOH	по аминогруппам — 4.2 по –COOH группам — 0.5

Возможность применения волокнистых сорбентов для извлечения алифатических альдегидов из водных растворов устанавливалась на основе сравнения их емкостей по этаналю и пропаналю (C_o=0.01 М), полученных в статических условиях при постоянном перемешивании раствора (200 об/мин), температуре 298±2 К.

Отмечено, что из представленного ряда ионообменных волокон наибольшей селективностью к альдегидам обладает сорбент ФИБАН АК-22. Этот факт может быть обусловлен тем, что в структуре данного сорбента присутствуют первичные аминогруппы, способные вступать в реакцию с карбонильной группой сорбата с образованием иминогрупп.

Также в работе осуществлено сравнение кинетических и емкостных характеристик гранульного и волокнистого сорбентов при поглощении этаналя и пропаналя. В качестве гранульного анионообменника выбран низкоосновный анионообменник Purolite A 830, имеющий в своей структуре функциональные первичные, вторичные и третичные аминогруппы (емкость по минеральным ионам не менее 7 ммоль/г). Отмечено, что емкость ионообменного материала в виде гранул по альдегидам выше волокнистого ФИБАН АК-22, однако время достижения равновесия в системе сорбент — раствор сорбата в случае применения последнего снижается в ~1.5 раза. Меньшее количество поглощенного альдегида, очевидно, обусловлено малым содержанием реакционноспособных первичных аминов в матрице анионообменного волокна.

В ходе исследований установлено, что применение волокнистых сорбентов для извлечения алифатических альдегидов из водных растворов является перспективным. Основное достоинство использования такого рода материалов — более высокая скорость поглощения сорбата по сравнению с гранульными аналогами. Однако в случае применения анионообменных волокон для сорбции карбонильных соединений определяющим фактором является высокое содержание в их структуре первичных аминогрупп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тулупов П. Е., Касперович А. И., Бычков Н. В. и др.* Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и прак-

тика сорбционных процессов. 1968. Вып. 2. С. 171—174.

2. *Перемыслова Е. С. и др.* Исследование сорбентов, селективных к ацетальдегиду // Ионный обмен и иониты: сб. статей / под ред. Г. В. Самсонова. Ленинград: Наука, 1970. С. 285—289.

3. *Воронюк И. В., Елисеева Т. В.* Исследование методом ИК-спектроскопии изменений структуры анионообменного материала со стирол-дивинилбензольной матрицей и первичными аминогруппами при сорбции метаналя и этаналя // Высокомолекулярные соединения. 2014. Т. 57. № 1. С. 55—61.

4. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. ФИБАН. Общая информация. Свойства. URL: http://ifoch.bas-net.by/research/fiban/ (дата обращения 14.07.2015).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Fruchart D. 69, 144
Roessner F. 428

А

Абашев Г. Г. 531
Абилов Ч. И. 395
Абрамова Е. Н. 155
Абрамова М. А. 372
Авдеев Я. Г. 50, 85, 96, 142
Агапов Б. Л. 227, 265
Агафонкина М. О. 95
Адиба А. Махммод 52
Адигамова М. В. 156
Азарапин Н. О. 327
Азарова Е. А. 186
Акберова Э. М. 426, 436, 480
Алекперова Т. М. 322
Алексеев А. Е. 60
Алексеев С. Г. 334
Алексеенко А. А. 53, 83, 170
Алехина О. В. 145
Алиев З. С. 36
Алиева М. Н. 536
Аллазов М. Р. 371, 395
Аллазова Н. М. 321
Алферова С. И. 281
Аминов Т. Г. 323
Амирасланов И. Р. 36
Андреев О. В. 395, 397
Андреев О. В. 396
Андреев П. О. 386
Андреева М. А. 513
Андреева Н. П. 95
Андреенко С. Ю. 158
Анисимов А. В. 325
Анисимов М. В. 433
Анисимова В. А. 151
Антипов С. С. 411
Арсентьев И. Н. 276
Артамонова М. Н. 442
Артамонова О. В. 160, 300
Артемова Е. С. 245
Аскурава А. С. 428
Аталян Э. В. 574
Афонин Г. В. 304
Афонин Н. Н. 162
Ачох А. Р. 430, 520

Б

Бабанлы М. Б. 36, 322, 331, 336, 337, 355, 366
Бабанлы Н. Б. 368
Бабичев С. В. 480
Бабичева Я. В. 581
Багин А. М. 298
Бадесса Т. С. 579, 581
Балабаев Н. В. 362
Балашов В. А. 539
Баранчиков А. Е. 271
Барбин Н. М. 334
Бардин И. В. 55
Баринов Н. Н. 465
Баринов С. М. 37
Баутин В. А. 55
Башлыкова О. Ю. 432
Бекчанов Д. Ж. 522
Беленко С. В. 305, 338
Беленов С. В. 170
Беленов С. В. 57, 110
Белоусова Н. А. 59
Бельчинская Л. И. 433
Белякова Н. В. 439
Бередина И. П. 104
Бережная А. Г. 60, 78, 79, 147
Березин С. С. 326, 343, 346
Березина О. Я. 317

Бернацкий П. Н. 62, 65, 68
Беспалова О. В. 129
Бирюков А. И. 302
Бирюков М. С. 72
Битюцкая Л. А. 198, 218, 227, 417, 459
Блощицына О. В. 129
Бобрешова О. В. 458, 529, 545, 561
Бобриков И. А. 170
Бобринская Г. А. 499
Бобринская Е. В. 98
Боброва Ю. И. 105
Бобылев А. Е. 435
Богатиков Е. В. 505
Богданова Л. М. 534
Богдашкина Н. В. 70
Божко О. Ю. 490
Бойков Н. И. 296
Бойнович Л. Г. 67
Бондарев А. Д. 276
Бондарева Л. П. 523
Борисков П. П. 293, 317
Бормонтов Е. Н. 218, 498
Бородина Е. В. 486
Бортник А. Г. 69
Борщ Н. А. 288
Бочаров К. В. 164
Брежнева Т. А. 508
Брыкова А. И. 486
Буданов А. В. 166
Булавина Е. В. 63
Бурашникова М. М. 467, 548
Бурдина Е. И. 133
Бурлов А. С. 150
Бурханова Т. М. 327, 330
Бут А. Ю. 436
Бутков А. П. 255, 257
Бутырская Е. В. 438, 439, 440, 465
Бушева Е. В. 323

В

Вагайцев Е. И. 281
Ваганов-Вилькинс А. А. 260
Васильев С. Г. 168, 318
Васильева В. И. 426, 454, 480
Васильева В. И. 436
Васильева С. Ю. 442
Вахнин Д. Д. 444
Введенский А. В. 74, 75, 76, 91, 98, 103, 104, 105, 258, 503
Веляев Ю. О. 446
Верютина М. А. 447
Вигдорович В. И. 62, 65, 67, 68, 102, 460, 571
Винокур Я. А. 380
Виситаева М. И. 395
Вовк А. И. 384
Возгорьков А. М. 76
Воищев В. С. 362, 433
Воищева О. В. 433
Войт А. В. 465
Волков А. С. 449
Волкова Е. А. 439
Волочаев В. А. 53, 83, 110, 170
Волочаев В. В. 57
Волошина Т. В. 237, 274
Волыхин Д. В. 172, 174, 209
Воронюк И. В. 538, 585, 586
Высочина Л. Л. 57

Г

Габов А. Л. 69, 144
Гавриков А. В. 342
Гагарин А. Н. 451, 562
Гайдук Н. В. 513
Галенко Е. О. 357
Гамбарова Г. Т. 394
Гапанович М. В. 164, 175, 177
Гасанлы Т. М. 355
Гасанлы Ш. М. 321
Гасанова З. Т. 331
Гваришвили Л. Д. 305
Гебретсадик В. Й. 110
Герасименко Ю. В. 179
Герасимов М. В. 70
Герасимчук В. В. 451, 562
Гераськина Е. В. 220
Гиль В. В. 452
Глазков С. С. 576
Глушков Г. И. 498

Годжаев М. М. 238
Голева Е. А. 454
Голощапов Д. Л. 182, 186, 300, 410
Голубина Е. Н. 207
Горбачева Е. Ю. 72
Горева А. В. 380
Горичев И. Г. 85
Горлов А. С. 125
Гранд Д. 483
Грачев Д. А. 359
Гревцева И. Г. 332, 422
Гречкина М. В. 76, 426
Григорьев В. П. 59
Григорян Г. С. 283
Гришин А. М. 183
Грищенко С. И. 465
Громяк И. Н. 456
Грошев Е. Н. 544
Груздева А. Н. 456
Грушевская С. Н. 73, 75
Грызлова Е. В. 518
Гудкова Ю. Н. 296
Гудошников С. А. 55
Гусейнов Ф. Н. 322
Гусейнова А. Г. 321
Гутерман В. Е. 53, 57, 83, 110, 170
Гущин М. С. 186

Д

Давыгора А. П. 188, 192
Давыдова И. М. 189
Дадаходжаев А. Т. 522
Дан В. П. 334
Даринский Б. М. 191, 553
Денисова Л. В. 418
Денисова Т. С. 458
Джардималиева Г. И. 534
Джафаров Я. И. 336, 337
Димитренко А. А. 215
Дмитрива А. В. 567
Добровольский Д. С. 188, 192
Доброхотова Ж. В. 342
Долгих И. И. 459
Долгоносов А. М. 349, 460
Домашевская Э. П. 186, 194, 232, 240, 308, 309, 315, 338, 359, 408, 411, 414
Дорошенко А. А. 74
Дрёмова Н. Н. 534
Дубровский О. И. 208, 232
Дуванова О. В. 485, 575
Дыбов В. А. 222

Е

Евдокимов П. В. 41
Евсикова Н. Ю. 472
Евстигнеева П. В. 460
Евтухова А. В. 380
Егорушина Е. А. 196
Ежова Ж. А. 351
Елисеев Д. С. 73, 75
Елисеева Т. В. 518, 538, 585, 586
Елохов А. М. 340, 360
Емельяненко А. М. 67
Емельяненко К. А. 67
Ермилова М. М. 225
Ермолаева А. А. 204
Ершов А. В. 359
Ершов П. М. 374
Есина М. Н. 460, 571
Ефимов Н. Н. 249, 342
Ефремов А. И. 362

Ж

Жданкина А. А. 196
Жиляева Н. А. 225
Жукалин Д. А. 198, 498

З

Заболоцкий В. И. 430, 436, 461, 514, 520, 572
Завражнов А. Ю. 326, 343, 346
Заенцева Т. И. 196
Зайцев С. В. 179
Зайцева Е. А. 349
Залавутдинов Р. Х. 70
Замуруев О. В. 384
Запрягаев С. А. 438, 439, 463, 465
Зарцын И. Д. 148
Захаров Н. А. 351, 353

Захаров Н. Д. 325
Захарова Т. В. 353
Зверева А. А. 145
Звягин А. А. 310
Звягин А. И. 199, 228
Зеленина Л. С. 201
Земскова Л. А. 465
Зломанов В. П. 38, 39
Золотухина Е. В. 546
Зорина А. В. 253
Зырянова К. С. 397
Зырянова С. В. 466
Зяблов А. Н. 485, 526, 575

И

Ибрагимова З. М. 402
Иванникова В. С. 467, 548
Иванов А. М. 230
Иванов П. А. 203
Иванова А. А. 209, 446
Иващенко О. А. 147
Игнахин В. С. 183
Иевлев В. М. 40, 41, 204
Измайлова Е. А. 438, 439
Изотов А. Д. 249, 271
Иконникова Е. В. 76
Ильяслы Т. М. 321, 368, 394, 536
Имамалиева С. З. 322, 355
Ипполитов Ю. А. 182
Исайчева Л. А. 52
Исмаилов З. И. 394, 536
Истомин А. А. 148

К

Кавецкая И. Е. 363
Казаринов И. А. 52, 481, 524
Казьмина М. А. 60, 78, 79, 565, 567
Калинин Ю. Е. 194, 315
Калиничев А. И. 469
Калмыков В. В. 471
Калужина С. А. 81, 106, 129, 134
Камалова Н. С. 472
Камалова Т. Г. 290
Канныкин С. В. 315
Карабанова И. А. 359
Карлос Э. А. Л. 459
Карпов С. И. 428, 486
Карпушин А. А. 438, 463
Касаткина И. В. 70, 82
Кашкаров В. М. 363
Кецко В. А. 206
Кизим Н. Ф. 207
Ким К. Б. 475, 527
Киракосян С. А. 83
Кирдянкин Д. И. 342
Киреева Н. В. 382
Киреева О. А. 85
Кириченко М. С. 208
Кирсанов А. Ю. 356
Киселев М. Р. 477
Кискин М. А. 342
Китаева Т. М. 73
Кичигин В. И. 87, 116, 117, 145
Климашина Е. С. 41
Клинских А. Ф. 196
Клюев В. А. 353, 477
Клюев В. Г. 172, 174, 199, 209, 228, 245
Князева Л. Г. 68, 89
Ковалева Т. А. 459
Коваленко А. В. 44
Коваль Е. М. 351
Ковба М. Л. 342
Кожухова Е. Ю. 479
Козадеров О. А. 76, 91
Козадерова О. А. 475, 527, 581
Козлов В. А. 576
Козловский В. В. 203
Кокатев А. Н. 168, 211, 286, 318
Колганов В. И. 480
Колтыгина К. Г. 240
Комаров Н. А. 363
Комиссарова Е. А. 531
Комлев В. С. 37
Комлев М. О. 357
Комов Д. Н. 481
Кондратьева О. Н. 213
Кононенко Н. А. 483, 513, 574, 583
Копосов Г. Д. 449
Коржов Е. Н. 444

Корнеева О. С. 490
Корниенко Т. С. 523
Коротеев П. С. 342
Коротков В. А. 153
Костров А. И. 93
Кострюков В. Ф. 215
Костюченко А. В. 204, 222
Костякова А. А. 67, 146
Косяков А. В. 343, 346
Котельникова Т. А. 216
Котина А. Ю. 62
Котова Д. Л. 442
Кочегаров Г. Г. 217
Коюда Д. А. 240, 325, 359
Кравченко Т. А. 63, 123, 136, 444, 487, 546
Крачак А. Н. 456
Кривоносова И. А. 485
Крижановская О. О. 486
Кронаст Ф. 414
Кружилин А. А. 95
Крыжанов М. В. 247
Крысанов В. А. 487
Крысанова Т. А. 442
Кудряшова Н. В. 153
Кудряшова О. С. 340, 360
Кузнецов В. А. 490, 506, 560
Кузнецов Д. С. 96
Кузнецов Н. Т. 351, 353
Кузнецов Ю. И. 95
Кузнецова Е. Г. 68, 89
Кузнецова Е. Ф. 144
Кузуб Л. И. 534
Кузьминых В. А. 491, 493, 495
Кузьминых М. М. 93
Кузьминых О. Г. 265
Кукуев В. И. 496
Кулешова Н. Е. 98
Куликов Д. Г. 498
Куликова Т. В. 218
Кулинцов П. И. 499
Кулинцов П. П. 499, 503
Кулова Т. Л. 109, 138
Кунахова Е. Н. 523
Курганский С. И. 220, 232, 288
Куренкова О. В. 558
Курочкина И. О. 129
Кутявина А. Д. 356
Куцова Д. С. 505
Кущев П. О. 506, 560
Кущев С. Б. 222

Л

Лавлинская М. С. 507
Лаврова Я. А. 224
Ларионов А. Н. 362, 433
Ларионова Н. Н. 362
Ларше К. 483
Латышев А. Н. 196, 255, 257
Лебедев А. В. 309
Лебедев К. А. 461, 520, 572
Лебедев П. В. 146
Легкая Д. А. 100
Леньшин А. С. 276, 363, 410
Лесничая В. А. 534
Леснов А. Е. 340
Лобанов М. В. 179
Логачев В. В. 315
Логачева В. А. 162
Логвинова Е. Е. 508
Логинов Д. П. 313
Лоза Н. В. 513, 514, 583
Лоза С. А. 513, 514
Лозинская Е. Ф. 447, 516
Лознецова Н. Н. 477
Ломаева С. Ф. 139, 141
Ломасов В. Н. 203
Луговская Л. А. 183
Лукин А. Н. 268, 269
Лукиянчук И. В. 156
Лукьянова О. А. 364
Лукьянчикова О. Н. 516
Лыткина А. А. 225
Любарь А. В. 544
Любимов Б. Я. 55
Лялина Н. В. 141
Лялина Н. В., ... 139
Лямичев А. В. 227
Лянгузов Н. В. 110, 151
Ляпунова А. М. 403

М

Магалянов А. В. 513, 514
Магеррамов А. Б. 238
Мазалова В. Л. 414
Мазаник А. В. 414
Мазанка Е. В. 513
Майгурова Н. И. 518
Майоров Д. В. 312
Майорова Т. Л. 199, 228
Макаров А. П. 102
Макаров А. С. 304
Макеева Т. В. 230
Максаева Л. Б. 127
Малкин А. И. 477
Малыхин М. Д. 426
Мамедов А. Н. 366
Мананников А. В. 179, 415
Мансимова Ш. Г. 368
Мануковская Д. В. 369
Манякин М. Д. 220, 232
Маратканова А. Н. 295
Маренкин С. Ф. 43
Марков В. Ф. 356, 435
Марченко О. В. 118
Маршаков А. И. 108, 127
Марыгина Ю. И. 125
Маскаева Л. Н. 356, 435
Матвеев В. А. 312
Мачнев Д. А. 103
Машадиева Л. Ф. 331, 336, 337, 368
Машин А. И. 359
Медведева Н. А. 69, 144, 531
Мельник Т. Н. 189
Мельников С. С. 430, 514, 520
Мельникова Л. Н. 52
Миляева И. А. 234
Минаков Д. А. 363
Минакова Т. А. 81
Минкин А. М. 116
Мирзоева Р. Дж. 331, 371, 395
Миронович А. Н. 526
Митракова Т. Н. 447, 516
Митриковская Л. В. 330
Митрофанов Ю. П. 304
Митрясова А. С. 372
Миттова В. О. 234, 262, 284
Миттова И. Я. 158, 201, 234, 251, 262, 281, 284, 298
Михайлюк Е. А. 236
Михина Е. В. 237
Мокшина Н. Я. 399
Молодцова Е. В. 188, 192
Монина Л. Н. 372, 373
Морозова В. П. 156
Морозова Н. Б. 104, 105
Москалу А. К. 390, 392
Музашвили А. С. 575
Мустафаева С. Н. 238
Мухамедиев М. Г. 522
Мушинский С. С. 116
Мясниченко В. С. 374

Н

Назарова Н. А. 513
Найдыш А. Ю. 523
Наумов А. В. 346
Нафикова Н. Г. 106, 129
Небавская К. А. 550
Недобежкина Л. А. 125
Ненашева Т. А. 108
Нестеров Д. Н. 220, 240, 359
Нечаев Г. Г. 241
Нечаев И. В. 74, 103, 191
Нечаева Л. С. 438, 439, 440
Никитина Н. В. 524
Никитина С. Ю. 526
Николайчук П. А. 377
Никоненко В. В. 44, 452, 466, 533, 550
Нитута А. Н. 243, 245
Нифталиев С. И. 475, 527
Новиков Г. Ф. 164, 175, 177, 534
Новикова С. А. 109
Новожилова А. В. 247
Новолокина Н. В. 411
Новомлинский И. Н. 110
Новоторцев В. М. 43, 323, 342

О

Овечкина Н. М. 273
Овсянников Р. 411, 414
Овчинников О. В. 196, 257, 332, 380, 422
Один И. Н. 175
Окишева О. С. 381
Орехова Н. В. 225
Орлов В. М. 247
Осауленко Р. Н. 183, 247

П

Паламарчук В. В. 357
Паланджянц Л. Ж. 119
Палатников М. Н. 369
Паневин А. С. 582
Пантелеева В. В. 93, 112
Папков В. Н. 582
Паринова Е. В. 240, 325, 338, 359, 406, 408, 414
Паршина А. В. 458, 529, 545, 561
Пахомов О. Н. 118
Пашкова О. Н. 249, 271
Пелипенко Д. И. 251
Первов В. С. 382, 420
Пергамент А. Л. 317
Перевозник О. А. 456
Перегудов Ю. С. 527
Перегудова А. С. 253
Пермякова М. А. 116
Петров А. А. 382, 420
Петрова М. В. 106
Петрова Т. П. 114
Петрович О. М. 384
Петрунин М. А. 127
Петухов И. В. 116, 117
Пешков С. В. 118
Письменская Н. Д. 452, 466, 550
Питкина С. Н. 531
Плеханова Е. В. 59
Подопригора А. В. 496
Подчувалова П. А. 390, 392
Пожидаева С. Д. 230
Поликарпов А. П. 586
Полковников А. А. 386
Полянский Л. Н. 444, 487
Пономарев С. А. 69
Попов А. Е. 313
Попов Д. А. 477
Попова А. А. 119, 120, 121
Попова А. В. 123, 136
Попова Д. С. 574
Попова Е. В. 255, 257
Попова И. А. 496
Порожный М. В. 533
Прахова Д. А. 183
Преображенская Е. В. 411
Прижимов А. С. 224, 338
Прихно И. А. 552
Прокопова Т. В. 236
Пронина Е. С. 298
Проскурина Е. Ю. 387, 403
Протасова И. В. 125
Прохоренков В. Д. 89
Прядченко В. В. 57
Пурсели Ж. 550
Путляев В. И. 41
Пушкарёва И. В. 451, 562
Пьянков Д. В. 69

Р

Рабенок Е. В. 175, 534
Рагимова А. Р. 536
Разумкова И. А. 389
Ракитин В. В. 164, 175
Рангулова А. Р. 69
Расулова К. Д. 366
Ребенок О. В. 243, 268
Рёсснер Ф. 537
Родина А. А. 548
Родионова Д. О. 538
Родионова Р. В. 539
Романов А. В. 258
Российская А. Д. 70
Рудаков О. Б. 526, 537, 544, 578
Руднев В. С. 156, 260
Руднев Е. В. 166
Румянцева Н. А. 338
Русаков В. С. 109

Русейкина А. В. 357, 390, 392
Рыбкина А. А. 127
Рыжкова Е. А. 545
Рябцев С. В. 308, 309, 310, 313, 581

С

Савельева Е. А. 153
Савенко В. И. 477
Саврасова Н. А. 472
Савченко О. И. 286, 318
Садчиков А. С. 408
Садыгов Ф. М. 355, 394
Садыхова С. Г. 395
Сакардина Е. А. 546
Салманов И. В. 262
Салтыков С. Н. 264
Сальникова Е. И. 395, 396, 397
Сальникова М. В. 518
Самедова У. Ф. 321
Самойлов А. М. 39, 265, 305
Самофалова Т. В. 268, 269
Самсонов А. А. 158, 251, 298
Самсонова Т. П. 203
Санина М. Ю. 129
Санникова Н. Ю. 399
Саныгин В. П. 249, 271
Сапишева А. А. 548
Сапронова Л. В. 131
Сарапулова В. В. 550
Сарыева Р. Х. 402
Сафронова Е. Ю. 458, 552, 561
Сафронова Т. В. 41
Свистунова А. С. 147
Сдобняков Н. Ю. 374
Селеменев В. Ф. 428, 440, 486, 491, 493, 495, 553
Семенов А. М. 553
Семенов В. Н. 245, 268, 269, 273
Семенова А. С. 274
Семенова Г. В. 387, 403
Семенчев А. Ф. 151
Семилетов А. М. 132
Сенцов М. Ю. 351
Сеньковский Б. В. 406, 408, 411
Серегин В. О. 451
Середин П. В. 182, 186, 276, 363, 408, 410
Сиваков В. А. 240
Сидоренко Е. Н. 151
Сидоренко О. Е. 554, 556
Сидоров Н. В. 369
Сизаск Е. А. 310
Силиванов М. О. 290
Синельников А. А. 227, 277, 313
Синецкая Д. А. 277
Синяева Л. А. 428
Сирицо С. И. 419
Систа Ф. 550
Ситников А. В. 315
Ситников В. Г. 194
Скибина Л. М. 110
Скибина Л. М. 133
Скрыпникова Е. А. 134
Скрябина Н. Е. 69, 144
Скундин А. М. 109, 138
Славинская Г. В. 558
Сладкопевцев Б. В. 158, 251, 281, 298
Слепцова О. В. 560
Сливкин А. И. 508, 564, 565, 567, 569
Смирнов Е. В. 471
Смирнов М. С. 332, 380, 422
Смирнова М. Н. 279
Соколенко А. И. 133
Соколов Д. Н. 374
Солдатов А. В. 414
Соловьева А. А. 281
Соловьёва А. В. 327, 330
Соловьева Н. Д. 72, 100
Солодуха А. М. 283
Солодухин Д. О. 234, 262, 284
Соляникова А. С. 123, 136
Соцкая Н. В. 131
Спесивцева А. П. 326
Спирин Д. Е. 194, 406
Спирин М. Г. 534
Стародубец Е. Е. 114
Стенина И. А. 138
Степанова А. С. 222
Степанова К. В. 286, 318
Стёпин Б. И. 396

Стогний А. И. 206
Столповская Н. В. 253
Стрельцов Е. А. 414
Стрибижева С. В. 284
Субакова И. Р. 117
Сукманова М. А. 288
Султанова С. Г. 336, 337
Сундукова В. Н. 586
Сунцов Ю. К. 45
Суханов П. Т. 399
Сушкова Т. П. 387, 403
Сушкова Ю. В. 284
Сыноров Ю. В. 265, 305
Сырков А. Г. 290
Сыров Ю. В. 188, 192, 292
Сырова В. И. 405
Сысун В. И. 293
Сысун И. В. 293
Сюгаев А. В. 139, 141, 295

Т

Табачкова Н. Ю. 57, 170
Тагиев Э. Р. 366
Такмакова Е. В. 243
Тамахрая Дж. 498
Тарасенко Е. В. 117
Тарасов И. С. 276
Тарасова О. С. 158
Татохин Е. А. 166
Терентьев Д. И. 334
Терехов В. А. 194, 220, 240, 325, 338, 359, 406, 408
Терлецкая М. А. 168
Терновая В. Е. 410
Теруков Е. И. 408
Титова Т. С. 561
Тихонина Н. А. 177
Ткачев А. Г. 351
Токмачёв М. Г. 451, 562
Томина Е. В. 201, 251, 296
Тонких А. А. 325
Топоров Ю. П. 353, 477
Торбов В. И. 534
Тореев А. С. 265
Трепак Н. М. 52
Третьяков Н. Н. 158, 298
Тринеева О. В. 564, 565, 567, 569
Тронов А. П. 302
Трунаева Е. С. 432, 479
Турищев С. Ю. 194, 232, 240, 308, 309, 325, 338, 359, 406, 408, 411, 412, 414
Тутов А. Е. 300
Тутов Е. А. 300, 415
Тучин А. В. 227, 417
Тюрин А. В. 342
Тюрин А. Г. 302
Тюрина М. В. 96, 142
Тягунин А. В. 449
Тяпкина В. А. 417

У

Узденова А. М. 44
Умаров И. Ш. 522
Ундалов Ю. К. 408
Урядников А. А. 67, 68, 460, 571
Усачев С. М. 537
Усов Н. А. 55
Усольцева Д. С. 338
Устюгова В. С. 424
Утин С. В. 572

Ф

Фалина И. В. 574, 583
Фарберович О. В. 414
Федорова Е. Н. 222
Федотов А. Г. 211
Федотов А. К. 414
Федотов А. Ю. 37
Федюкин А. В. 268
Фельдман Э. П. 189
Ферапонтов Н. Б. 451, 562
Филатов А. В. 249, 271
Филимонов В. Н. 418, 419
Флягина И. С. 420
Фоменко Ю. Л. 338
Фролов Е. И. 405

Х

Хальзова С. А. 575
Хамизов Р. Х. 47, 456

Харин А. Н. 338, 411
Харитонов Д. Ю. 186
Хмель С. Я. 406
Ховив А. М. 264
Холодков Н. С. 55
Хоник В. А. 304
Хорольская С. В. 179, 487
Хорохордин А. М. 544, 576, 578
Хорохордина Е. А. 578
Хорт А. М. 155
Хохлов В. Ю. 432, 479
Хохлова О. Н. 432, 479
Храмкова Т. С. 467
Хренова А. А. 69, 144
Хрипушин В. В. 471

Ц

Цыганкова Л. Е. 65, 67, 68, 145, 146, 460, 571
Цыплаков А. Н. 304

Ч

Чадина В. В. 72
Чайка М. Ю. 63, 123, 136
Чан Хай Данг 544, 578
Часновская И. А. 305
Чеканников А. А. 109
Чекулаев М. А. 96
Черненко К. К. 343, 346
Чернышев А. В. 194
Чернявина В. В. 147
Чернятина О. А. 224
Чиркунов А. А. 132
Чувенкова О. А. 232, 308, 309, 313, 325, 411
Чугунов Д. О. 146
Чулков Е. В. 36
Чупахина Е. А. 168, 318
Чуркин В. Д. 296

Ш

Шабунина Г. Г. 323
Шапник А. М. 114
Шапошник А. В. 310
Шапошник В. А. 440, 579, 581
Шаталов Г. В. 486, 507, 554, 556, 582
Шатских Т. С. 332, 380, 422
Шведова М. А. 160
Шебанов А. Н. 505
Шевцов Д. И. 116
Шевцов Д. С. 148
Шеин А. Б. 87, 93, 112
Шель Н. В. 62, 65, 68, 460, 571
Шельдешов Н. В. 461
Шемякина А. И. 424
Шестаков А. С. 554, 556
Шехавцова Т. Н. 582
Шикунова Н. С. 569
Шихалибейли Ш. Ш. 371
Шихалиев Х. С. 95
Шкирская С. А. 483, 583
Шкляева Е. В. 531
Шлык Д. Х. 465
Шолохова А. Ю. 585
Шпанько С. П. 150, 151
Шпекина В. И. 153
Шпыркова А. А. 461
Шульга А. М. 318
Шуляк Д. В. 312
Шункевич А. А. 586
Щербаков А. И. 70, 82
Щетилина Н. Н. 138

Э

Эпельфельд А. В. 70

Ю

Юраков Ю. А. 308, 313, 315
Юрченко В. М. 189
Юсибов Ю. А. 368

Я

Яковенко А. Г. 155
Яковлева Д. С. 317
Яковлева Н. М. 168, 211, 286, 318
Якубин А. А. 373
Ярославцев А. Б. 48, 109, 138, 225, 552
Ярославцев С. А. 109
Яцев А. М. 586

Научное издание

МАТЕРИАЛЫ VII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ
И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ —
ФАГРАН—2015»

(г. Воронеж, 10—13 ноября 2015 года)

Утверждено к печати оргкомитетом конференции
«ФАГРАН—2015»

Подписано в печать 26.10.2015. Формат 60 × 84/8.
Усл. печ. л. 69,75. Тираж 150 экз. Заказ 301.

ООО Издательско-полиграфический центр
«Научная книга»
394030, г. Воронеж, ул. Среднемосковская, 32б, оф. 3
Тел. +7 (473) 200-81-02, 200-81-04
http://www.n-kniga.ru. E-mail: zakaz@n-kniga.ru

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга».
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11б
Тел. +7 (473) 220-57-15
http://www.n-kniga.ru. E-mail: typ@n-kniga.ru