МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1608-8298

№1 2007

ISJAEE
ISSN 1608-8298
№ 1(45) 2007
Выходит ежемесячно
Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

Журнал зарегистрирован Международным центром ЮНЕСКО в 2000 г. (название: «Al'ternativnaâ ènergetika i ècologiâ», краткое название: «Al'tern. ènerg. ècol.»), ISSN 1608-8298.

Тематика журнала одобрена Международной ассоциацией водородной энергетики (МАВЭ).

Журнал включен в «Перечень периодических научных и научно-технических изданий, выпускаемых в РФ, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук» ВАК (редакция октябрь–декабрь 2006 г.).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Журнал включен в каталоги «Роспечать» (индекс 20487), Объединенный каталог «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы» (индекс 44525), каталог «Интерпочта».

Полные электронные версии статей представлены на сайте Российской электронной библиотеки http://elibrary.ru и на сайте http://isjaee.hydrogen.ru.

Журнал зарегистрирован в Комитете по делам печати (свидетельство ПИ № ФС77-21881).

ISJAEE

ISSN 1608-8298

№ 1(45) 2007

Monthly

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology

The journal is registered in UNESCO in ISSN International Centre in 2000. (key title: «Al'ternativnaâ ènergetika i ècologiâ», abbreviated key title: «Al'tern. ènerg. ècol.»), ISSN 1608-8298.

The subjects of the journal are approved by International Association for Hydrogen Energy (IAHE).

The journal has been included into the "List of scientific and technical periodicals in Russian Federation and recommended to publish main results of the doctoral dissertation" (Sc. Dr.) of All-Russian Certifying Commission (Revised, october–december 2006).

The journal has been included into "Rospechat'" catalogue (20487), and into Joined catalogue "Press of Russia. Russian and foreign newspapers and journals" (44525), «Interpochta» catalogue.

The journal has been included into the abstract journal and Data base VINITI. Information on the journal is annually published in the international reverence system of periodical of current issues "Ulrich's Periodicals Directory".

Full version of papers has been presented at Russian electronic library http://elibrary.ru and http://isjaee.hydrogen.ru.

The journal has been registered in Print committee (Certificate PI No FC77-21881).

СОДЕРЖАНИЕ

Тезисы докладов

Учредитель, издатель и редакция
Научно-технический центр «ТАТА»
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»
Тел.: 8 (83130) 63107, 97472
Факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
http://www.hydrogen.ru

Генеральный директор НТЦ «ТАТА» А. Л. Гусев
E-mail: gusev@hydrogen.ru
Полное наименование
Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»
Сокращенное наименование *«Альтернативная энергетика и экология»*
Аббревиатура журнала *АЭЭ*
Ежемесячный рецензируемый журнал

Статьи реферируются в ВИНИТИ, в Международном журнале «Письма в АЭЭ», рецензируются, аннотируются и депонируются.
Аннотации статей журнала представлены на сайте isjaee.hydrogen.ru

CONTENTS

Abstracts

Founder and publisher
«TATA» Scientific Technical Centre
607183, Russia, Nizhni Novgorod region, Sarov,
P.O.B. 687, STC «TATA»
Ph.: +7 (83130) 63107, 97472
Fax: +7 (83130) 63107
Cell phones: +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
http://www.hydrogen.ru

General manager of STC "TATA" A. L. Gusev
E-mail: gusev@hydrogen.ru

Full title
International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology
Short title *"Alternative Energy and Ecology"*
Abbreviation *ISJAEE*
Monthly reviewed journal

Papers are abstracted by VINITI, by International journal «Letters in ISJAEE» reviewed, annotated and deposited.
Annotation of papers are presented on web-site isjaee.hydrogen.ru

С Новым 2007 Годом!

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) из года в год приобретает все большую известность и популярность во многих странах мира.

Редколлегия журнала постоянно расширяется, что позволяет качественно улучшить содержание журнала и способствует сотрудничеству между учеными и инженерами мира.

Мы заняли активную и поступательную позицию в плане создания и развития направлений альтернативной энергетики и экологии, используя разнообразные формы общения: совещания, семинары, конференции, симпозиумы.

В 2006 г. по инициативе редколлегии журнала успешно прошел Первый Всемирный конгресс «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2006, посвященный 5-летию журнала ISJAEE.

Мы понимаем, что журнал еще не полностью отвечает современным требованиям качества, и в 2007 году редколлегия предпринимает шаги по совершенствованию журнала и привлечению новых читателей.

Мы продолжаем нашу традицию и представляем вашему вниманию выпуск журнала, посвященный жемчужине Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова — Факультету наук о материалах.

Желаю вам, уважаемые читатели, здоровья, успехов и счастья в Новом 2007 году!

Главный редактор А. Л. Гусев

Глубокоуважаемые коллеги!

Мы с большой благодарностью приняли предложение журнала АЭЭ рассказать о Факультете наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, о нашем факультете, который ректор МГУ назвал «жемчужиной» Московского университета.

Факультет год назад отмечал 15-летие своего возникновения и относится к числу «молодых» факультетов, которые, тем не менее, завоевали себе высокую научную и образовательную репутацию в России и за рубежом, несмотря на свои скромные размеры (ежегодный набор 25 человек). ФНМ МГУ — наш ответ существованию модных западных факультетов, которые наряду с химическим и физическим факультетами «куют» сейчас перспективные технологии научно-технического прогресса, в том числе наноматериалы и нанотехнологии.

Создание российского фундаментально-научного факультета в рамках крупнейшего классического университета связано с тем, что по своей сути ФНМ — междисциплинарный факультет, который дает своим студентам истинно университетскую свободу творческого выбора объектов и путей исследования, что, несомненно, приводит к подготовке уникальных специалистов в области современного материаловедения.

Подготовка талантливых молодых ученых требует особого образовательного подхода. Сейчас он называется инновационным, однако и рейтинговая система, и индивидуальный подход к студентам в «кузнице кадров» под названием ФНМ существовал всегда. Именно поэтому ФНМ легко включился (в числе немногих факультетов МГУ) в реализацию национального проекта «Образование» и достиг на этом поприще вполне весомых и интересных результатов: были разработаны инновационные образовательные программы по направлению «Химия, физика и механика материалов», открывающиеся с сентября 2007 г. (www.fnm.msu.ru), создан уникальный по своей приборной базе и возможностям центр коллективного пользования, который будет использоваться для развития системы дополнительного образования и уже сейчас доступен для научного сотрудничества внутри России и с зарубежными партнерами. ФНМ МГУ начал издавать информационный бюллетень «Нанометр», создал интернет-портал по нанотехнологиям www.nanometer.ru, объявил ежегодную премию по наноматериалам и нанотехнологиям имени члена-корреспондента РАН, профессора МГУ Николая Николаевича Олейникова, создает медиа-проекты и учебные видеофильмы в области науки о материалах.

Мы надеемся, что представленные в данном специальном выпуске материалы заинтересуют читателей и что самые молодые из них решат в будущем связать свое обучение и путь в науке с Факультетом наук о материалах, а те, кто постарше, найдут с нами прочные научные и образовательные контакты для осуществления перспективных программ развития нашей страны.

Декан ФНМ МГУ,
Академик РАН — Ю. Д. Третьяков

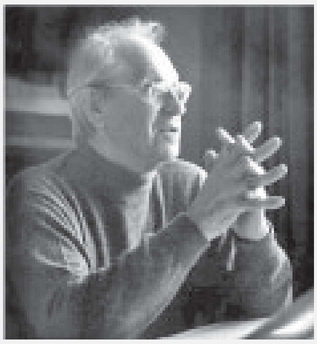
Зам. декана ФНМ МГУ
по учебной работе,
чл-корр. РАН, — Е. А. Гудилин

Зам. декана ФНМ МГУ
по общим вопросам,
доцент, к. х. н. — А. В. Лукашин

ПРОБЛЕМА РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Если бы меня спросили, какая область науки может обеспечить нам прорыв в будущее, я бы назвал нанотехнологии.

Р. Фейнман, физик, лауреат Нобелевской премии



Заведующий кафедрой неорганической химии, заведующий лабораторией неорганического материаловедения химического факультета МГУ, декан Факультета наук о материалах МГУ, академик РАН Ю. Д. Третьяков

Нанотехнологический бум, переживаемый в настоящее время международным и российским научным сообществом, формально во многом сродни буму, который пережило почти 20 лет назад это сообщество в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости. Напомню, что 18 октября 1986 г. публикация И. Беднорца и К. Мюллера в журнале «Zeitschrift fur physik» дала старт гонке, которая несколькими месяцами спустя позволила исследователям техасского университета под руководством профессора К. Чу создать керамические оксидные сверхпроводники с критической температурой, превышавшей точку кипения жидкого азота.

Впервые в мировой практике благодаря электронной почте информация об этом открытии распространилась с огромной скоростью, и потребовалось лишь 1–2 недели, чтобы исследователи многих стран воспроизвели, а в ряде случаев и превысили достижения группы Чу. В нашей стране это было впервые сделано совместно химиками и физиками Московского университета. Месяцем спустя были созданы первые образцы сверпроводящих пленок и покрытий, проволок и соленоидов, показавших, что высокотемпературная сверхпроводимость может стать технической реальностью. Тогда-то сверхпроводимость из научной проблемы превратилась в государственную. В нашей стране была образована государственная комиссия, которую возглавил премьер-министр Н. И. Рыжков, а 26 мая 1987 г. ученые и политики встретились вместе, чтобы, по сути дела, дать старт Государственной научно-технической программе по высокотемпературной сверхпроводимости. Значительное финансирование, которое с учетом инфляции в нынешних ценах составило около 500 млн. долларов/год, позволило существенно и достаточно быстро обновить приборный парк ведущих академических, отраслевых институтов и вузов и привлекло огромное число исследователей, многие из которых стремились преуспеть в создании новых поколений высокотемпературных сверхпроводников с более высокой критической температурой и особенно высокой критической плотностью тока, что в конечном счете предопределяло технические возможности использования сверхпроводящих материалов. Многие из этих исследователей располагали лишь дифрактометрами, печами и простейшими магнитными измерительными системами, функционировавшими при температурах жидкого азота, но и этого было достаточно, чтобы продвинуться вперед и достичь определенного успеха. Хочу особенно подчеркнуть последнее обстоятельство, поскольку квалифицированная активность в создании новых нанотехнологий и наноматериалов требует, несомненно, более дорогого синтетического и диагностического оборудования, включая чистые комнаты, электронные и атомно-силовые микроскопы, Фурье-, Рамановские, Оже-спектрометры и многое другое. Известно, что фронт работ в области высокотемпературных сверхпроводников в настоящее время значительно сузился, хотя и сейчас реализуются очень значимые по масштабам научно-технические проекты, связанные, в частности, с созданием сверхпроводящих моторов (Л. К. Ковалев), длинномерных сверхпроводников для сильноточной энергетики (Н. А. Черноплеков, А. Р. Кауль), электронных устройств и их компонентов, включая электромагнитные экраны, модуляторы, антенны, болометры для широкого диапазона излучений, а также измерительные устройства, использующие эффект Джозефсона. Естественно, возникает вопрос, не разделит ли нынешний нанотехнологический бум судьбу последовавшего за открытием ВТСП. Боюсь, что сейчас трудно дать однозначный ответ на этот вопрос, хотя знаю, что есть очень уважаемые лица, представляющие как научное, так и бизнес-сообщества, которые довольно скептически относятся к идее переустройства мира благодаря повсеместному внедрению нанотехнологий. Думаю, что если, как и в случае с ВТСП, оправдаются далеко не все оптимистические прогнозы, связанные с развитием нанотехнологий, то и тогда наша страна могла и должна была бы последовать примеру наиболее индустриально развитых стран, тем более что нынешний шанс использовать «нефтяные» и «газовые» деньги может и не повториться.

Но вернусь к теме, обозначенной в названии статьи. Прежде всего, было бы целесообразно определиться с содержанием понятия «нанотехнологии», впервые появившегося в литературе с легкой руки Н. Танигучи (Япония). В самом общем смысле нанотехнологии включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, то есть ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Важнейшей составной частью нанотехнологии являются наноматериалы, то есть материалы, необычные функциональные свойства которых определяются упорядоченной структурой их нанофрагментов размером от 1 до 100 нм.

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.), выделяют следующие типы наноматериалов:

– нанопористые структуры;
– наночастицы;
– нанотрубки и нановолокна;
– нанодисперсии (коллоиды);
– наноструктурированные поверхности и пленки;
– нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно, наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из 10^3–10^6 атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно, 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, последние также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные (нульмерные).

Наиболее важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффекта размерного квантования. С классической точки зрения, по мере уменьшения размеров частиц в системе должно происходить увеличение удельной поверхности, а свойства объемной фазы остаются неизменными. При этом влияние размеров частиц на термодинамику системы учитывается введением в выражение для свободной энергии дополнительного слагаемого γds, где γ — коэффициент поверхностного натяжения, не зависящий от размера, а s — площадь поверхности. Согласно уравнению Томпсона, по мере уменьшения размеров частиц происходит увеличение равновесного давления пара и растворимости, изменяются температуры плавления и других фазовых переходов. Ряд экстенсивных свойств системы, связанных с протеканием процессов на ее поверхности, таких как адсорбция и катализ, пропорциональны удельной поверхности. Значение удельной поверхности частиц резко возрастает по мере приближения их размера к атомарному, что связано со значительным увеличением числа атомов, составляющих поверхность частиц.

Вместе с тем многие свойства материалов (в том числе магнитные, оптические, электрические) являются следствием коллективных взаимодействий в твердом теле и не могут сохраняться при переходе от объемного к наноматериалу. В этом случае свойства веществ не могут быть объяснены только увеличением их удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов без учета квантоворазмерных эффектов. Примерами могут служить такие явления, как образование квантовых точек в случае, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с дебройлевской длиной волны электрона, изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов, переход ферромагнитных материалов в суперпарамагнитное состояние. Однако иногда размерный эффект проявляется даже в таких свойствах веществ, как их каталитическая активность или реакционная способность: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение удельной активности, т. е. активности, отнесенной к одному атому металла. Как правило, этот эффект особенно ярко выражен у кластеров. Следует отметить, что важнейшей компонентой нанотехнологий является химический синтез нанопродуктов. В связи с этим уместно напомнить, что Нобелевский лауреат Р. Хоффман (кстати, сам по образованию физик, проработавший некоторое время в Московском университете) в ответ на вопрос, что такое нанотехнология, остроумно заметил, что рад тому, что для химии люди нашли новое название. Теперь у них появился стимул изучать то, что они не желали учить в школе. По сути дела, химики занимались нанотехнологиями на протяжении двух с половиной столетий. Современная нанотехнология отличается тем, что она соединила талант химика-синтетика с мастерством инженера, и именно этот союз позволил создавать самые замысловатые структуры благодаря использованию как разнообразных темплатов, так и безтемплатных процессов, подобных Оствальдовскому вызреванию или использованию эффекта Киркиндаля.

Что можно сказать об истоках нанотехнологии и о фундаментальном вкладе российских исследователей в развитие нанотехнологий? Отправной точкой обычно считают легендарную лекцию Нобелевского лауреата Р. Фейнмана «Там внизу еще много места» («There's Planty of Room at the Bottom»), в которой он предлагал манипулировать отдельными атомами для создания очень малых объектов с необычными свойствами. Эта идея была реализована в дальнейшем благодаря созданию сканирующего туннельного микроскопа (Г. Биннинг, Г. Рорер, 1981) и атомно-силового микроскопа (Цюрихское отделение IBM, 1986). Однако многие фундаментальные исследования, без которых было бы немыслимо развитие современных нанотехнологий, проводились на протяжении десятилетий научными школами академиков В. А. Каргина, П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина и Нобелевского лауреата Ж. И. Алферова. Было бы несправедливо замалчивать пионерские работы В. Б. Алесковского по развитию методов «химической сборки», т. е. послойного (layer-by-layer) синтеза, заложившие начало успешно функционирующей и сейчас Санкт-Петербургской научной школы (С. И. Кольцов, А. А. Малыгин, И. В. Мурин, В. М. Смирнов, В. П. Толстой). Несомненным для своего времени достижением является создание и практическое внедрение в атомную энергетику оригинальных технологий получения ультрадисперсных (нано-) порошков, выполненное группой советских ученых под руководством И. Д. Морохова (И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977). Примерно к тому же времени относятся фундаментальные исследования научной школы академика И.В. Тананаева, впервые предложившего дополнить классические диаграммы «состав-структура-свойство» координатой дисперсности (Физико-химия ультрадисперсных систем / Под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука, 1987), а также оригинальные исследования академиков И. И. Моисеева и М. Н. Варгафтика по созданию так называемых «гигантских кластеров» палладия, ядро которых насчитывает около 600 атомов металла.

По целому ряду известных всем причин активность российских ученых в области нанотехнологий и наноматериалов, равно как и в других научных направлениях, значительно сократилась в последние десятилетия прошлого века. Парадокс заключается в том, что именно в этот период за рубежом, в первую очередь в США и в Японии, были сделаны важные открытия, включая создание объемных фотонных кристаллов с запрещенной оптической зоной (Яблонович, 1991), синтез углеродных нанотрубок (Ижима, 1991), а в дальнейшем и нанотрубок BN (Чопра, 1995), MoS_2 и WS_2 (Тенне, 1995), V_2O_5 (Ажайян, 1995), TiO_2 (Хойер, 1996). В этот же период были предприняты попытки создания молекулярных переключателей и измерения электропроводимости отдельных молекул, продемонстрирован полевой транзистор на углеродной нанотрубке, продолжены исследования по самосборке молекул на металлической поверхности. Примерно в то же время группа экспертов Национального Научного фонда (NSF) США сделала заключение о безусловной приоритетности исследований в области нанотехнологий и наноматериалов, а в 2000 г. в США была принята долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой. В соответствии с этой программой объем бюджетного финансирования нанотехнологических исследований в США уже в 2001 г. составил 420 млн. долларов, в 2004 г. вырос до 900 млн. долларов, а в дальнейшем вышел на стационарный уровень, немногим превышавший 1 млрд. долларов/год. В Японии и в странах Европейского Союза государственная поддержка нанотехнологических исследований немногим уступала США. Вместе с тем значительно возросла активность частного капитала. В 2002 г. число венчурных компаний, занимавшихся производством нанопродуктов, достигло в мире 320, причем среди них на производстве нанопорошков специализировалось 160 компаний, нанотрубок — 55, нанопористых материалов — 22, фуллеренов — 21, квантовых точек — 16, нановолокон — 9, нанокапсул — 8, нанопроволок — 6 и дендримеров — 5 компаний. Производство нанопорошков является довольно масштабным и связано с изготовлением катализаторов дожига выхлопных газов автомобилей (11,5 тыс. т), абразивов (9,4 тыс. т), материалов для магнитной записи (3,1 тыс. т) и солнцезащитных материалов (1,5 тыс. т). Согласно прогнозам, рынок нанопорошков, оцениваемый сейчас в 1 млрд. долларов, должен к 2010 г. возрасти до 11 млрд. долларов, тогда как мировой рынок нанотехнологий в целом к этому времени предположительно должен превысить 1 трлн. долларов США.

Акт об исследованиях и развитии нанотехнологий в XXI веке, подписанный президентом Бушем в 2003 г., предполагает фронтальное решение проблем нанотехнологии как в фундаментальном, так и в прикладном направлениях с выделением свыше тысячи направлений поиска, объединенных вокруг наноэлектроники, нанобиотехнологии, молекулярной электроники, наноэлектромеханики, наноэнергетики, оптоэлектроники, создания новых поколений функциональных и конструкционных наноматериалов, наноматериалов для медицины, машиностроения и робототехники, компьютерных технологий, экологии, аэронавтики, систем безопасности и борьбы с терроризмом. Созданная в США инфраструктура включает ведущие университеты, национальные лаборатории и производственные структуры, функционирующие в составе венчурных компаний. Число продуктов, произведенных в США, с помощью нанотехнологий, уже сейчас превысило 3 тысячи, а более половины патентодержателей составляют американские компании, университеты или частные лица. Даже Японии оказывается довольно трудно конкурировать с США и ей пришлось ограничить наноактивность более узким кругом решаемых задач. По числу нанотехнологических публикаций в международных журналах лидируют 6 стран, три из которых, представляющие запад (США, Германия, Франция), несколько опережают восток (Япония, Южная Корея, Китай), причем на второе место уже в 2004 г. безусловно вышел Китай, увеличивший за десятилетие число нанотехнологических публикаций в 21 раз и лишь немногим (на 25 %) уступивший США. Вместе с тем по числу полученных патентов Китай находится пока лишь на 20 месте. Ну, а что же Россия? Научному сообществу нашей страны сильно не повезло. Прежде всего потому что оно в целом потеряло для интенсивной творческой работы почти целое десятилетие, последовавшее после распада СССР и мучительных поисков путей элементарного физического выживания. Разумеется, это касалось не только развития нанотехнологий, но прежде всего, именно их, поскольку визуализация и контролируемое создание нанопродуктов требовало крайне дорогостоящего оборудования, которым наши исследователи в большинстве своем не располагали. Исключение составляли лишь те, кто сотрудничал с зарубежными коллегами, имевшими такое оборудование. В этой связи заслуживает одобрения инициатива РФФИ по поддержке международных грантов, позволивших эффективно использовать уникальное диагностическое оборудование научных центров ФРГ, Франции, Италии, Бельгии, Голландии, Японии, а в последнее время также и США. Достаточно вспомнить, что 8 лет назад в Москве не было ни одного функционирующего сквидмагнетометра, и молодым исследователям Московского университета пришлось (да и по сей день приходится) проводить измерения синтезированных ими магнитных нанокомпозитов в Иене (ФРГ). Тем более удивительно, что и в 90-е годы фундаментальные исследования, вносившие несомненный вклад в развитие нанотехнологий, не прекращались в России. Достаточно назвать научные группы, которые возглавляли Р. А. Андриевский, В. В. Болдырев, А. Л. Бучаченко, Р. З. Валиев, С. П. Губин, Б. В. Дерягин, А. Л. Ивановский, Ю. А. Котов, И. В. Мелихов, И. И. Минкин, А. Д. Помогайло, А. И. Русанов, И. П. Суздалев, А. Ю. Цивадзе и многие другие. В 1996 г. М. А. Ананяном был создан институт нанотехнологий, а в 2001 г. — концерн «Наноиндустрия».

Справедливости ради надо сказать, что после 2000 г. отечественные исследования в области нанотехнологий и наноматериалов заметно оживились. Этому способствовал ряд причин, среди которых немаловажным было плодотворное обсуждение этой проблемы в 2002 г. на заседании Президиума РАН, которому предшествовал постановочный научный доклад чл.-корр. И. В. Мелихова «Физико-химия наносистем – успехи и проблемы». В 2002 г. был создан Научный совет по наноматериалам при Президиуме РАН (председатель акад. Н. П. Лякишев), а в программе фундаментальных исследований РАН выделено (правда, довольно ограниченное) финансирование работ по разделу «Фундаментальные проблемы физикохимии наноматериалов». Примерно в это же время началось финансирование инициативных проектов РФФИ по нанотехнологиям и наноматериалам, а также по отраслевым программам Минобороны, Минатома (Росатома), Роскосмоса, Минпромэнерго, что по приближенным оценкам в сумме составляло 20–25 млн. долларов/год и в 30 раз уступало размерам государственной поддержки нанотехнологий в США. Тем не менее, некоторые академические, вузовские и отраслевые лаборатории были переориентированы на исследования в области нанотехнологий и наноматериалов, хотя большинство из них по-прежнему не располагало необходимым современным оборудованием. Достаточно сказать, что электронный микроскоп высокого разрешения HREM TECHNAI стоит около 4 млн. долларов, а чистая комната достаточно высокого класса — и того больше. Ситуация несколько улучшилась, когда в соответствии с Постановлением Правительства № 540 от 12.10.2004 г. в федеральную целевую научно-техническую программу (ФЦНТП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» были внесены существенные изменения, а в перечне приоритетов появилось направление «Индустрия наносистем и материалы», на поддержку которого было предусмотрено выделить из средств федерального бюджета в 2005 г. 2 млрд. руб. (около 70 млн. долларов), а в 2006 г. — 2,12 млрд. руб. (около 80 млн. долларов, с учетом изменения курса доллара). Рабочая группа экспертов, возглавляемая академиком М. В. Алфимовым, определила следующие приоритеты:

1) углеродные наноматериалы;
2) новые материалы и технологии для наноэлектроники, оптоэлектроники и спинтроники;
3) органические и гибридные наноматериалы;
4) полимеры и эластомеры;
5) кристаллические материалы со специальными свойствами;
6) мехатроника и микросистемная техника;
7) композиционные и керамические материалы;
8) мембраны и каталитические системы;
9) биосовместимые материалы;
10) нанодиагностика и зондовые методы.

Очевидно, что направление «Индустрия наносистем и материалы» объединяет две не вполне совместимые составляющие, из которых вторая включает многотоннажные продукты, такие как полимеры и эластомеры, композиты и керамику, кристаллические материалы на основе металлов и сплавов, а в определенной мере также мембраны и каталитические системы. Их технология, помимо всего прочего, базируется на использовании подходов макрокинетики, гидродинамики, тепло- и массопереноса, которые, как правило, не являются определяющими в процессе получения наноматериалов. Следовательно, указанное выше финансирование лишь частично относится к нанотехнологиям. Другая особенность, нередко вызывающая непонимание и недовольство научного сообщества, состоит в том, что оно воспринимает возможность получить финансовую поддержку в рамках ФЦНТП как конкурс на получение гранта, тогда как в действительности необходимо работать в рамках закона о госзакупках и скурпулезно выполнять требования заключенного контракта. Другое дело, насколько именно научные эксперты, а не чиновники определяют формулировку выставленных на торги лотов, которая нередко вызывает недоумение и даже подозрение в том, что она (эта формулировка) предопределяет победителя конкурса. Несомненный оптимизм вызывает то обстоятельство, что правительство Российской Федерации 6 июля 2006 г. утвердило концепцию ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», установив объем финансирования за счет федерального бюджета в объеме 134 млрд. руб. (примерно 5 млрд. долларов). Есть основания полагать, что в рамках этой суммы значительно возрастает господдержка приоритетного направления «Индустрия наносистем и материалы».

Напрашивается вопрос, насколько реально в России создание самостоятельной федеральной программы по нанотехнологиям и наноматериалам. Потребность в существовании такой программы была осознана научным сообществом давно, особенно после старта в США упомянутой выше «Национальной нанотехнологической инициативы». Но время шло, примеру США последовало около 50 стран, и среди них по-прежнему отсутствовала Россия. Многочисленные совещания и круглые столы, в том числе слушания в Госдуме и Совете Федерации, однозначно высказывались в пользу открытия национальной нанотехнологической программы, но, как сказал один уважаемый физик: «Чтобы дождаться открытия Нанопрограммы в России, надо быть бессмертным». Справедливости ради следует сказать, что Минобрнауки с участием представителей заинтересованных ведомств в 2005 г. была разработана концепция развития нанотехнологий в России, далее была подготовлена рамочная «Программа развития в РФ работ в области нанотехнологий и наноматериалов до 2015 года (национальная технологическая инициатива по развитию наноиндустрии)» и, наконец, составлен проект Федеральной целевой программы «Развитие исследовательской, инновационной и технологической инфраструктуры для наноиндустрии РФ на 2007–2009 годы». Реализация последней программы, по нашему мнению, была бы наиболее важным шагом, способным в достаточно короткий срок вооружить наше нанотехнологическое сообщество совершенно необходимым, но отсутствующим сейчас современным научным и технологическим оборудованием. Мы и так потеряли целое десятилетие, и только чудо может спасти то, что кажется безвозвратно утерянным. Но такие чудеса случались и в России, и за рубежом. Всякий раз они были связаны с появлением нового поколения исследователей в результате национального образовательного прорыва. Достаточно вспомнить о знаменитом атомном проекте, успешная реализация которого, казалось, поставила США вне всякой конкуренции впереди остального мира. Однако потребовалось менее 10 лет, чтобы наша страна сумела успешно реализовать собственный атомный проект и стать могучей ядерной державой. Исключительно важный вклад в этот успех внесли выпускники МГУ и рожденного в его стенах по инициативе Нобелевского лауреата П. Л. Капицы и академика С. А. Христиановича знаменитого Московского физтеха, впервые наиболее удачно соединившего фундаментальную и инженерную подготовку специалистов. Другой пример образовательного прорыва связан с космическим проектом. 12 апреля 1961 г., когда Ю. Гагарин первым побывал в космосе, стал днем поражения США, затративших 32 млрд. долларов на реализацию альтернативной программы «Апполон». И если через восемь с небольшим лет спустя Нейл Армстронг первым ступил на поверхность Луны, то в этом огромную роль сыграло решение бывшего в 1961 г. президентом США Джона Кеннеди кардинально перестроить подготовку специалистов-материаловедов в крупнейших американских университетах. Успешная реализация нанотехнологического проекта невозможна ни в одной стране, если ей не удастся подготовить или привлечь со стороны специалистов, хорошо владеющих одновременно знаниями в области математики, физики, химии, механики, биологии. Лишь междисциплинарная образовательная программа способна обеспечить нанотехнологический прорыв. Созданный в МГУ 15 лет назад факультет наук о материалах может служить своеобразной моделью междисциплинарного естественно-научного образования, обеспечивающего многоуровневую подготовку материаловедов-исследователей, включая бакалавров, специалистов, магистров в направлении «Химия, физика и механика материалов», кандидатов и докторов наук по специальностям «Химия твердого тела», «Физика конденсированного состояния» и «Неорганическая химия». В 2003 г. Министерством образования РФ в порядке эксперимента в технических университетах было открыто образовательное направление «Нанотехнология» с введением двух специальностей: «Наноэлектроника» и «Наноматериалы». В настоящее время подготовка по этим специальностям начата в таких вузах, как РХТУ им. Д. И. Менделеева, МГТУ им. Н. Э. Баумана, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, Санкт-Петербургском политехническом университете и других. Специальные образовательные программы по нанотехнологии разработаны и реализуются в ряде европейских стран, включая Германию, Данию, Швецию и Швейцарию. Вместе с тем ведущие американские университеты считают целесообразным вести подготовку специалистов по нанотехнологиям в рамках фундаментального материаловедения. В тесной связи с такой идеологией находится выраженное профессором Гарвардского университета Д. Вайтсайдом и полностью разделяемое автором представление о том, что при создании материалов с разнообразными свойствами наноразмерные фрагменты их структуры не всегда являются определяющим фактором. Для большинства материалов, особенно объемных, целесообразно рассматривать различные структуры от нанометровых до миллиметровых и понимать, что они тесно взаимосвязаны. В некоторых случаях определяющими являются фрагменты не нано-, а микрометровых размеров (например, фотонные кристаллы или клетки млекопитающих), и поэтому в общем случае речь идет не о наноматериалах, а о материалах с оптимальным размером фрагментов их структуры, определяющим функциональные или конструкционные свойства.

Итак, если мы сумеем сохранить то лучшее, что было заложено в отечественной системе университетского образования (прежде всего, его фундаментальность) и пополним последнее междисциплинарностью и способностью владеть современным синтетическим и диагностическим инструментарием, то появится надежда на возможность преодоления нашей страной нанотехнологического отставания.

Однако нельзя сбрасывать со счета, что нанотехнология, в отличие от обычных технологий, как справедливо отметил И. В. Мелихов, отличается повышенной «наукоемкостью» и затратностью, в ней резко снижена вероятность решения задач методом «проб и ошибок», который традиционно используется в прикладных разработках. Поэтому путь от лаборатории к наноиндустрии, несомненно, более сложен, чем при промышленном создании обычных продуктов. Если же учесть, что в России не удалось сохранить даже традиционные промышленные производства в тех объемах, которые существовали 15–20 лет назад, то ускоренное развитие наноиндустрии в нашей стране кажется утопией. Вряд ли на бизнес-сообщество может повлиять позиция главы правительства М. Фрадкова, породившего очередной незабываемый афоризм: «Если бизнес не пойдет в нанотехнологии, он пропустит все на свете и будет в лучшем случае в телогрейке работать на скважине, которой будут управлять и владеть наши друзья и партнеры». Есть основания сомневаться в том, что до тех пор, пока экстраприбыли будут обеспечиваться в нашей стране за счет нефтяного, газового и строительного бизнеса, кто-то предпочтет инвестировать средства в развитие инновационных производств типа наноиндустрии. В этом смысле ситуация за рубежом кажется несомненно более благоприятной. В США, Японии и Южной Корее частный бизнес инвестирует наноразработки в объеме, не уступающем бюджетной поддержке, причем за 5 лет — с 1999 по 2004 гг. размеры частных инвестиций в наноиндустрию выросли в 10 раз. Быть может, одобренное Правительством РФ 10.08.2006 г. создание венчурных компаний на основе государственно-частного партнерства станет шагом вперед в развитии наноиндустрии. Пока же мне известен только один случай поддержки нанотехнологий со стороны коммерческих структур. Коммерческий банк «Юриаструм-Банк» спонсировал проведение Всероссийских конкурсов молодежных проектов в области нанотехнологий и издание научно-популярной книги М. Рыбалкиной «Нанотехнология для всех». И хотя в этой книге специалист найдет немало проколов и промахов, она, несомненно, окажет и уже оказала положительное влияние на формирование общественного мнения о нанотехнологиях, особенно среди поколения молодых. Организованное молодыми же аналитическое агентство Nanotechnology News Network предлагает через открытые им сайты новейшую информацию по нанотехнологиям для российских (www.nanonewsnet.ru, www.nanonewsnet.com) читателей.

Российский опыт преодоления барьеров на пути от нанонауки к промышленному созданию и коммерческому сбыту нанопродуктов пока невелик. Одним из немногих примеров такой деятельности является концерн «Наноиндустрия» (генеральный директор М. А. Ананян), организовавший производство наноразмерных порошков на основе серпентитов — так называемых ремонтно-восстановительных составов (РВС), предназначенных для ремонта и восстановления до первоначальных параметров изношенных узлов и механизмов, работающих в режиме трения (двигатели внутреннего сгорания, металлорежущие станки, топливные насосы, турбокомпрессоры, все виды горношахтного и металлургического оборудования). Созданный по РВС-технологии модифицированный высокоуглеродный защитный слой на поверхности трения при эксплуатации приводит к снижению потребления энергии, показателей вибрации и шума, а у двигателей — также содержания CO и сажи в выхлопных газах. Другим коммерческим продуктом деятельности концерна являются коллоидные растворы наночастиц серебра, обладающие высокой антибактериальной активностью и придающие биоцидные свойства краскам, лакам, пастам, моющим и дезинфицирующим средствам. М. А. Ананян был также инициатором создания журнала «Нанотехника», ставшего, по-видимому, первым российским периодическим изданием по нанотехнологии. Следующим таким изданием оказался журнал «Наноструктурное материаловедение», печатающий материалы на русском или английском языках. Наконец, можно ожидать, что в ближайшее время стартуют журналы «Российские нанотехнологии» (гл. ред. акад. М. В. Алфимов) и «Российский электронный наножурнал», в которых в роли учредителя выступает «Федеральное агентство по науке и инновациям».

Среди проблем, связанных с развитием нанотехнологий, реализуемая в США программа «Национальная нанотехнологическая инициатива» считает приоритетным анализ социальных последствий так называемой нанотехнологической революции. Речь идет о доступе к благам, которые возникают в результате развития наноиндустрии, ее позитивном влияния на рынок труда и на прогресс медицины, а также о возможных негативных последствиях накопления нанопродуктов на здоровье человека и на окружающую его среду. Позитивные аспекты развития нанотехнологии уже сейчас широко рекламируются в печати и на телевидении. Для 120 млн. человек, ежегодно посещающих научные музеи США, в качестве пиар-акции предлагается экспозиция, посвященная развитию нанотехнологии. Передвижную выставку «Это — наномир» в 2004 г. увидели почти 800 тыс. посетителей, среди которых доминировали 8–13 летние дети. Разнообразные направления развития наномедицины включают биосенсорную нанодиагностику, наночастицы как средство доставки лекарств и новые формы лекарственных препаратов, создание нанороботов, наноинструментов и наноманипуляторов для медицинских целей и многое другое. Не меньшее внимание в США и в странах Европейского Союза уделяется изучению потенциального ущерба, который наноматериалы могут нанести здоровью человека и окружающей среде. Речь идет прежде всего о респираторных и легочных заболеваниях, включая рак легких. Любопытно, что в Белой книге, подготовленной под редакцией акад. В. Я. Шевченко по результатам Всероссийского опроса ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий, среди многочисленных направлений наноисследований, проводимых в России, отсутствует даже упоминание о возможных рисках и негативных социальных последствиях развития нанотехнологий и применения наноматериалов.

Есть ли у нас основания испытывать чувство удовлетворения нынешними темпами и состоянием нанотехнологических разработок в России? Как уже отмечалось в начале этой статьи, после 2000 г. отечественные исследования в области нанотехнологий заметно оживились, но все познается в сравнении. Напомню написанную известным ученым и некогда любимую детскую сказку «Алиса в стране чудес», персонажам которой, чтобы оставаться на месте, надо было быстро-быстро бежать, а чтобы продвигаться вперед — бежать еще быстрее. Боюсь, что по причинам, изложенным выше, нам этого сделать пока не удалось. Достаточно сказать, что информационный вклад российских ученых в нанотехнологическую науку за последние 5–6 лет заметно снизился и составляет сейчас 1,5 % против 6 % в 2000 г. Еще в большей степени это касается числа международных патентов, полученных россиянами, и особенно лицензионных выплат, которые в пересчете на 1 млн. жителей оказались в 100 раз меньше, чем в США. О скромности российского нанотехнологического вклада свидетельствует и наше участие в международных встречах-конференциях и конгрессах по нанотехнологии. Приведу в качестве примера Девятую Международную конференцию по нанонауке и технологии (9th International Conference on Nanoscience and Technology), проходившую с 30.07 по 5.08.2006 г. в Базеле (Швейцария). В этой конференции участвовало свыше 5 тыс. человек, включая четверых Нобелевских лауреатов. Из 600 с лишним устных докладов (а помимо них было еще 900 постеров), представленных на конференции учеными 30 стран, лишь 40 докладов имели российских соавторов, но и они в большинстве случаев представляли не российские, а зарубежные организации (феномен «утечки умов»). Лишь в 9 докладах в качестве соавторов фигурировали ученые, представлявшие российские университеты и академические институты, и лишь один доклад из 600 был сделан учеными РФ без иностранного участия (его авторы — сотрудники Института физики полупроводников из Новосибирска и Института микроэлектроники и информатики из Ярославля). Извечный сакраментальный для российского менталитета, во всяком случае со времен Н. Г. Чернышевского, вопрос «Что делать?» заставляет автора предложить перечень первостепенных действий, которые надо совершить, чтобы заметно продвинуться вперед:

1) осуществить отбор приоритетных направлений нанотехнологических разработок с учетом перспектив их дальнейшей коммерциализации, конкурентоспособности и востребованности, в первую очередь на внутреннем рынке, а также учитывая невозможность осуществления фронтального подхода, ориентированного на одновременное решение всех проблем нанотехнологии (как это делается в США);

2) в кратчайший срок оснастить отечественных исследователей новейшим (как правило, импортным) оборудованием, необходимым для синтеза и диагностики нанопродуктов, реализовав проект федерально-целевой программы «Развитие исследовательской и технологической инфраструктуры для наноиндустрии Российской Федерации» и предусмотренное в этом проекте создание национальной нанотехнологической сети, включая национальную лабораторию, научно-исследовательские центры и ЦКП;

3) создать целостную образовательную систему подготовки нового поколения исследователей, материаловедов и технологов, обладающих междисциплинарными фундаментальными знаниями и владеющих новейшим синтетическим и диагностическим оборудованием, используемым в нанотехнологиях (по приближенным оценкам, в ближайшее десятилетие миру потребуется не менее 2–3 млн. специалистов, а, следовательно, по самым скромным масштабам в России их должно быть не менее 30 тысяч);

4) организовать независимую сертификационную службу для выработки стандартов, метрологии и сертификации, способную объективно оценивать качество нанопродуктов;

5) создать и реализовать целостную систему подготовки всего российского общества к переменам, связанным с фронтальным развитием нанотехнологий и использованием нанопродуктов, включая соответствующие школьные курсы, музейные экспозиции, выпуск научно-популярной литературы, телевизионные передачи, фестивали науки и прочее;

6) разработать систему мер, обеспечивающих развитие нанобизнеса, в том числе устранение таможенных сборов на экспорт нанотехнологического оборудования и введение льгот для потребителей и производителей нанопродукции.

Разумеется, что мы и сейчас не стоим на месте. В конце мая сего года РАН впервые пополнила свои ряды новыми членами, избранными по специальности «наноматериалы и нанотехнологии» в результате серьезного конкурсного отбора с ограничением возраста. В конце июня сего года принято решение об учреждении Российской Ассоциации Наноиндустрии. В июле вышел первый номер информационного бюллетеня «Нанометр», издаваемого в МГУ. В августе объявлен конкурс лотам в рамках приоритетного направления «Индустрия наносистем и материалы». Как тут не вспомнить когда-то популярный роман-хронику В. Катаева «Время, вперед!», название которого, как никакое другое, выражает пафос нанотехнологической эпохи.

КАКАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА НУЖНА РОССИИ

Заведующий лабораторией гетерогенных процессов химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, профессор, доктор химических наук, председатель диссертационного совета Д.501.002.05 при МГУ

И. В. Мелихов

В последнее время широко обсуждается вопрос о российской национальной нанотехнологической программе. Такие национальные программы разработаны во многих странах, и уже имеется успешный опыт их реализации. В связи с этим представляется целесообразным высказать следующие соображения, относящиеся к общему подходу к национальной программе исследований в области наноматериалов и нанотехнологий в Российской Федерации.

В конце прошлого века мировое научное сообщество пришло к убеждению, что если получить вещества, состоящие из частиц нанометрового размера (нанодисперсные вещества) и научиться их использовать в технике и медицине, то можно преобразить нашу цивилизацию. Это убеждение привело к резкому возрастанию интереса к получению и использованию нанодисперсных веществ (нанотехнологии): нанодисперсные вещества стали получать и исследовать в разных лабораториях мира; появились десятки новых нанотехнологических журналов; регулярно проводятся многочисленные конференции и семинары, посвященные нанотехнологии, причем сейчас национальные конференции и симпозиумы проходят чуть ли не ежедневно, а конференции международного масштаба — один-два раза в неделю в различных странах мира. Число научных публикаций, непосредственно связанных с нанотехнологией, сейчас превысило 50 тысяч, хотя в 2000 г. их было не более 10 тысяч. Налицо «нанотехнологический бум», в котором участвуют свыше 50 экономически развитых стран.

Подобные всплески интереса к отдельным проблемам науки неоднократно происходили и раньше. Но «нанотехнологический бум» специфичен: его возникновению и расширению способствовали целевые бюджетные средства больших ведущих стран мира, причем годичные вклады финансирования государств в нанотехнологию со временем возрастали с выходом на более высокий стабильный уровень, наблюдающийся сейчас, например, в США. Объем бюджетного финансирования в 1998 году составлял около 120 млн. долл., в 2001 — 420 млн. долл., а в 2004 г. — 990 млн. долл. Сейчас он достиг стационарного уровня — немногим выше 1 млрд. долл./год.

Волна повышенного интереса к нанотехнологии прокатилась и по России. Собственно, в России интерес к нанодисперсным веществам и их использованию в науке, технике и медицине всегда был высок. На это указывают, например, работы школ В. А. Каргина, П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина и нобелевского лауреата Ж. И. Алферова, связанные с устойчивостью множеств частиц нанометрового размера и созданием малоразмерных полупроводниковых гетероструктур. В девяностые годы прошлого века в России были получены разнообразные наноматериалы с особыми свойствами и развита эволюционная теория образования нанодисперсных веществ. Однако начиная с 1990 г. фронт работ с наночастицами стал сокращаться. В соответствии с этим катастрофически уменьшился и информационный вклад России в нанотехнологическую науку.

После 2000 г. исследования наносистем несколько оживились. Многие лаборатории были перепрофилированы под нанотехнологическую тематику, а в вузах появились нанотехнологические кафедры. Начали работать специализированные семинары, публиковались обзоры и монографии о нанодисперсных веществах. В изучение нанодисперсных веществ сейчас вовлечены более 300 отечественных лабораторий и научных групп, в результате чего получены образцы не менее 200 наноматериалов и разработаны десятки нанотехнологических схем, среди которых есть и уникальные. Было организовано производство ряда нанодисперсных веществ, правда, в основном в условиях, подобранных чисто эмпирическим путем и потому существенно уступающих оптимальным. Работы поддерживались бюджетным финансированием через ФЦНТП, РФФИ, целевые программы РАН, Минпромэнерго и Росатом, федеральные программы «Национальная технологическая база», «Ультрадисперсные материалы», академическую программу «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем» и др., причем общий объем бюджетных затрат к 2006 г. составил, по нашим оценкам, около 6 млрд. руб.

В то же время это пока не привело к увеличению темпа и эффективности работ до уровня, соизмеримого, например, с США или Японией. В результате наш информационный вклад в нанотехнологическую науку к 2006 г. снизился примерно до 1,5 % от общемирового. На фоне резкого увеличения интенсивности нанотехнологических работ, стимулируемых бюджетным финансированием развитых стран, относительный вклад России не увеличился, а заметно сократился. Как видно, Россия не «вписалась» в «научный нанотехнологичекий бум». А это значит, что она не сможет вписаться и в «промышленный нанотехнологический бум», ради которого развитые страны финансируют работы по нанотехнологии. Поэтому возникает вопрос: стоит ли торопиться с нанотехнологическими работами? Ведь не исключено, что в прогнозах о роли нанотехнологий в будущем нашей цивилизации много преувеличений, а неторопливая работа при темпе финансирования, указанном выше, окажется достаточной для России. Преувеличения при любом прогнозе возможны, но фактом является то, что нанотехнология уже дала такие результаты, простое тиражирование которых может привести к существенному усовершенствованию, скажем, вычислительной или военной техники. Поэтому ответ на данный вопрос однозначен: участие России в «нанотехнологическом буме» необходимо и жизненно важно. Высокий темп бюджетного финансирования у развитых стран вызван не стремлением развивать всемирную нанотехнологию, а боязнью проиграть в обороне и конкурентной борьбе за рынки сбыта своей продукции. Именно поэтому нанотехнологические программы всех стран являются национальными, а не частями всемирной программы накоплений знаний. Судя по содержанию этих программ, ни одна из них не предполагает широкого обмена информацией между странами. Напротив, основная часть накапливаемой информации является «коммерческой тайной», а общедоступными становятся лишь второстепенные данные и самые общие сведения о наночастицах. Об этом свидетельствует, в частности, материал журнальных статей последнего времени, отражающих результаты выполнения указанных программ. Поэтому надежды на то, что мы сможем обеспечить свои нужды за счет результатов работ по программам других стран, нет абсолютно никакой. Нам нужна собственная программа, «асимметричный ответ», учитывающий специфику России, а следовательно, не повторяющий программы, скажем, США или Японии.

Американская программа ориентирована на одновременное решение всех проблем нанотехнологии. Для России же такой фронтальный подход нерентабелен по двум причинам. Во-первых, не вполне оправившаяся после кризиса российская наука не может достаточно быстро обеспечить необходимого фронта работ. Если судить по американской «Национальной нанотехнологической инициативе», то на этом фронте можно выделить не менее тысячи направлений поиска. Судя же по «Белой книге», подготовленной под редакцией академика В. Я. Шевченко, и тематике работ институтов РАН, российская наука способна обеспечить поиск лишь в 200–300 направлениях. Освоение же недостающих направлений потребует времени, которого при современном темпе развития нанотехнологии у нас нет и не будет. Во-вторых, при современном состоянии России широкий фронт работ не будет профинансирован в нужной мере. По американским меркам темп необходимого бюджетного финансирования при фронтальном поиске колеблется около 1 млрд. долл./год. В рамках российского бюджета это не такая большая сумма. Однако трудно ожидать, что ее выделит государство, которое тратит на науку 0,5 % ВВП при обычных для развитых стран 2–3 %.

По указанным причинам, быть может, целесообразно сосредоточиться на решении более узкого круга проблем. Даже в японской программе фронт поиска сужен до создания новых информационных технологий и наноматериалов, новых способов использования нанодисперсных веществ в медицине и охране окружающей среды. России же целесообразно сосредоточиться на решении только самых злободневных задач. Сейчас Россия представляет собой «сырьевую державу» с промышленностью, требующей инвестиций, и огромными хищнически используемыми природными богатствами. Поэтому целесообразно, в соответствии с призывом Президента РФ, ориентировать нанотехнологическую науку в первую очередь на продление жизни россиян, на решение демографических проблем, на совершенствование технологии добычи и переработки природного сырья, на модернизацию промышленности и укрепление обороны страны. По-видимому, целесообразно сосредоточиться на сравнительно небольшом числе материалов для техники военного и двойного назначения, высокоэффективных нанолекарств для лечения и профилактики заболеваний, наиболее распространенных в России. При этом, конечно, следует сделать акцент на оригинальные разработки российских ученых. Например, недавно ими установлено, что образование некоторых нанодисперсных веществ в тканях, пораженных раком, может приводить к гибели опухоли, если подействовать на нее очень слабым ультразвуком. Представляется целесообразным учесть этот и другие подобные факты в национальной программе. В рамках программы модернизации нашей промышленности целесообразно разрабатывать новые экологически чистые способы производства уникальных нанодисперсных веществ и изделий из них. Большую роль наносистемы могут оказать на развитие нефтепереработки и в решении экологических проблем.

Количество направлений работ по программе целесообразно определять с учетом требования, чтобы каждое направление поиска полноценно финансировалось. Нанотехнологические исследования отличаются повышенной «наукоемкостью» и затратностью. В каждом таком исследовании необходимо определять состояние тел, размер которых приближается к молекулярному, а это делает работу столь же сложной и затратной, как у фундаментальных исследований. В нанотехнологических работах резко снижается вероятность решения задач методом «проб и ошибок», который часто используется в прикладной науке. Фактически нанотехнология — это наука о решении прикладных задач путем накопления фундаментальных знаний о поведении наночастиц и формировании наносистем «снизу вверх» и «сверху вниз». Среди многих чиновников распространено мнение, что в России фундаментальные исследования нужно максимально сократить, так как имеется возможность брать фундаментальную информацию из литературы. Применительно к нанотехнологии такое мнение губительно. Из информации фундаментального характера, которая накапливается сейчас при выполнении нанотехнологических программ, в литературу попадает 10–20 %. Остальная часть сохраняется исследователями для внутреннего потребления. Поэтому не следует ожидать, что хотя бы по одному из направлений поиска мы сможем почерпнуть из литературы все необходимое для получения какого-либо нанопродукта. На каждом направлении полный объем необходимых исследований придется выполнять самостоятельно. По нашим оценкам, темп необходимого финансирования единичной нанотехнологической разработки должен соответствовать примерно 3 млн. долл./год. Поэтому, если работы будут производиться по всем 200–300 направлениям, к которым подготовлена наша наука, то финансирование Программы обойдется примерно в 30 млрд. руб./год. Создание же соответствующих производств и метрологических служб, обеспечивающих необходимую характеризацию нанопродуктов, обойдется еще дороже. Однако на такие затраты необходимо идти в интересах устойчивого стратегического развития России.

Учитывая изложенное выше, можно заключить, что России нужна «Национальная нанотехнологическая программа», которая обеспечила бы быстрое развитие работ по направлениям, ориентированным на решение наиболее актуальных проблем, при обеспечении по каждому из них темпа финансирования, установившегося в мировой практике.

УДК 539.2: 544.723

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НАНОСТРУКТУРАМИ

А. В. Вахрушев, А. М. Липанов, М. В. Суетин

Институт прикладной механики УрО РАН
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426006, Российская Федерация
Тел.: +7 (3412) 214583; факс: +7 (3412) 507959; e-mail: postmaster@ntm.udm.ru

Hydrogen molecules adsorption on fullerenes and carbon clasters, which partially have fullerenes structure, was simulated by method of molecular dynamics under different thermodynamic conditions. Isotherms and isobars of hydrogen adsorption were calculated.

Введение

Быстрое истощение источников углеводородного сырья и все возрастающие проблемы окружающей среды обусловили начало широкомасштабных исследований альтернативных видов топлив, одним из которых может быть водород. Для хранения водорода используются различные устройства — аккумуляторы водорода, конструкции которых, несмотря на постоянное совершенствование, до сих пор не позволяют достичь приемлемого для широкого промышленного применения весового содержания водорода. У используемых в настоящее время аккумуляторов содержание водорода не превышает 5–6 % (здесь и далее имеем ввиду весовое процентное содержание водорода — Wt). Промышленное хранение водорода в настоящий момент осуществляют в сжатом газообразном состоянии, в сжиженном виде, в виде гидридов или металлогидридных систем, в цеолитах [1].

С недавнего времени установлено, что перспективными объектами исследования для хранения водорода являются различные углеродные наноэлементы: нанотрубки, нановолокна, наноконусы и др., — обладающие уникальными свойствами по адсорбированию различных газов [2, 3]. Количество хранимого водорода в таких системах зависит от адсорбционных свойств наноструктур, давления и температуры окружающей среды. Главное их преимущество — возможность хранения водорода при низком давлении. Большинство теоретических и экспериментальных исследований адсорбции молекул водорода проведено на углеродных нанотрубках [2–11]. Исследования показали, что при температуре 77 K (температуре кипения азота) накопление водорода системой нанотрубок составляет 5–10 %. Например, в [7] при температуре 77 K и давлении 5 МПа Wt = 5 %, в [3] Wt = 5,5 %. Авторы [4], моделируя взаимодействия системы различных нанотрубок при температуре 77 K и давлении 15 МПа, получили Wt = 6,88 %. Результаты [8] для системы нанотрубок при температуре 80 K и давлении 10 МПа составляют Wt = 8,25 %. В работе [9] выполнено моделирование пространственного расположения нанотрубок с целью получения наилучшей структуры для повышения количества хранимого водорода. Показано, что расстояние между нанотрубками в большой степени влияет на количество адсорбированного водорода, которое достигает максимального значения, когда влияние соседних нанотрубок мало и адсорбцию водорода можно рассматривать как на одну изолированную нанотрубку. После оптимизации пространственной структуры системы нанотрубок при давлении 5 МПа и температуре 77 K весовое содержание составило 10 %. Эти данные соответствуют [7], где при таких же термодинамических параметрах для одной нанотрубки Wt = 10,5 %.

Подводя итог, можно сделать вывод, что изотерма адсорбции как для одиночной нанотрубки, так и системы нанотрубок при температуре 77 K и давлении 5–10 МПа достигает максимального показателя Wt = 10 %. Существование такой, достаточно большого Wt объясняется наличием двусторонней адсорбции и усилением потенциала взаимодействия атомов углерода с атомами молекул водорода внутри нанотрубки.

Доклад на Первом Всемирном конгрессе «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2006, 21–25 августа 2006 г., Волга, Россия.
Paper at the First International Congress “Alternative energy and ecology” WCAEE-2006, August 21–25, Volga, Russia.

Также проводятся исследования с другими формами углеродных наноэлементов, например, спиралевидными [10]. В данном случае был получен невысокий процент содержания водорода.

Таким образом, исследования показывают, что наноструктуры могут являться аккумуляторами для хранения водорода. Однако этот вопрос нуждается в дальнейшем детальном изучении. Кроме того, необходимо отметить, что некоторые теоретические результаты противоречат классическим физическим характеристикам водорода [7].

Следует отметить, что адсорбционные свойства фуллеренов и наноструктур, включающих фуллерены, изучены недостаточно. Весьма интересным является также исследование поглощения и выделения водорода сложными, комплексными наносистемами, содержащими различные виды наноэлементов. Поэтому целью настоящей работы являлось (в развитие работ авторов [12–14]) систематическое исследование влияния термодинамических параметров на процесс адсорбции молекулярного водорода указанными наносистемами.

В работе представлены результаты численного анализа методами молекулярной динамики процессов адсорбции водорода фуллеренами C_{20}, C_{60}, C_{80}, C_{180}, C_{240} и C_{540}; углеродными кластерами C_{46}, C_{167} и C_{505}, имеющими частично структуру фуллеренов C_{60}, C_{180} и C_{540} соответственно — при различных термодинамических условиях.

Постановка задачи

Расчеты были произведены при помощи пакета HyperChem7.5 при использовании силового поля Amber94 [15].

Моделирование взаимодействия наноструктуры с молекулами водорода выполним в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. В качестве примера на рис. 1 представлена такая расчетная ячейка, содержащая одиночный фуллерен.

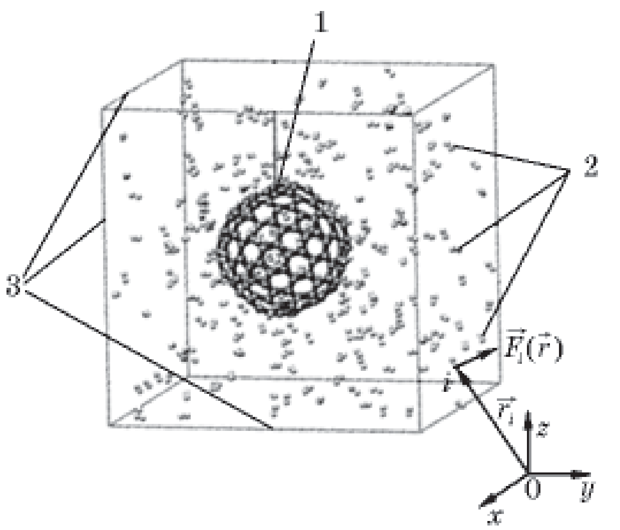


Рис. 1. Расчетная схема: 1 — фуллерен, 2 — молекулы водорода, 3 — ячейка с периодическими граничными условиями

Движение атомов в расчетной ячейке определяется системой дифференциальных уравнений:

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{d\,t^2} = \vec{F}_i(\vec{r}),\ i = 1, 2, ..., n, \qquad (1)$$

при начальных условиях:

$$t = 0, \vec{r}_i = \vec{r}_{i0}, \vec{V}_i = \vec{V}_{i0},\ \vec{r}_i \subset \Omega\ , \qquad (2)$$

где n — число атомов, составляющих наносистему; m_i — масса i-го атома; $\vec{r}_{i0}, \vec{r}_i$ — начальные и текущие радиус-векторы i-го атома, соответственно; $\vec{F}_i(\vec{r})$ — суммарная сила, действующая на i-ый атом со стороны других атомов; Ω — область, занимаемая наносистемой (3); $\vec{V}_{i0}, \vec{V}_i$ — начальная и текущая скорости i-го атома соответственно.

На границах расчетной области (3), (рис. 1, позиция 3) заданы периодические граничные условия Борна–Кармана [16]. Данные граничные условия можно пояснить следующим образом. Пространство разбивается на 27 равных ячеек. Ячейка, находящаяся в центре, является расчетной. При этом моделирование производится только в ней. Все остальные ячейки — образы, содержат тот же самый набор молекул, что и расчетная ячейка. Общее количество этих образов равно 26. Множество образов i-го атома, имеющего координату $\vec{r}_i$, задается следующим образом:

$$\vec{r}_{i,im(k_1,k_2,k_3)} = \vec{r}_i + a\cdot\vec{i}_j, \qquad k_1, k_2, k_3 = 1{,}3, \qquad (3)$$

где a — длина расчетной ячейки, k_1, k_2, k_3 — номера ячеек–образов по всем направлениям, $\vec{r}_{i,im(k_1,k_2,k_3)}$ — радиус-вектор образа i-го атома, $\vec{i}_j$ — вектор переноса.

$$\vec{i}_j = \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \end{pmatrix}, i_1, i_2, i_3 = -1, 0, 1,\ i_1 \ne i_2 \ne i_3 = 0\,. \qquad (4)$$

Таким образом, мы создаем все 26 образов i-го атома. При достижении атомом границы расчетной ячейки, он входит в ячейку с противоположной стороны:

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^{\,*} + a\cdot\vec{l}_j\ , \qquad (5)$$

где

$$\vec{l}_j = \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix}, l_1, l_2, l_3 = -1, 0, 1,$$

$$l_1 \ne l_2 = \pm1,\ l_2 \ne l_3 = \pm1,\ l_1 \ne l_3 = \pm1\ , \qquad (6)$$

$\vec{r}_i^{\,*}$ — радиус-вектор i-го атома на границе расчетной ячейки, $\vec{l}_j$ — вектор переноса.

Атом сохраняет параметры движения:

$$\vec{V}(\vec{r}_i) = \vec{V}(\vec{r}_i^{\,*} + a\cdot\vec{l}_j)\ . \qquad (7)$$

При использовании периодических граничных условий устраняется влияние граней. Это позволяет более точно описать взаимодействия, происходящие в расчетной области.

Силы $\vec{F}_i(\vec{r})$ в уравнении (1) определяются соотношением:

$$\vec{F}_i(\vec{r}) = -\frac{\partial E(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i},\ i = 1, 2, ..., n, \tag{8}$$

где $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n\}$; $E(\vec{r})$ — потенциал, зависящий от взаимного расположения всех атомов, описывающий связанные и несвязанные взаимодействия:

$$E(\vec{r}) = E_b + E_v + E_\varphi + E_{ej} + E_{LJ}\ , \tag{9}$$

где слагаемые отвечают следующим типам взаимодействий: E_b — изменение длины связи, E_v — изменение угла связи, E_φ — торсионные углы, E_{ej} — плоские группы, E_{LJ} — Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Потенциал, обусловленный изменением длины связи, имеет вид:

$$E_b = \sum_c K_r (b - b_0)^2, \tag{10}$$

где K_r — константа растяжения (сжатия) связи; b, b_0 — равновесная и текущая длины связи соответственно, c — число связей.

Потенциал изменения углов связи задается потенциалом:

$$E_v = \sum_{an} K_\theta (\theta - \theta_0)^2, \tag{11}$$

где K_θ — силовая константа изгиба; θ_0 — равновесная величина угла связи; θ — текущая величина угла связи; an — число углов.

Потенциал торсионных взаимодействий и плоских групп записывается в виде:

$$E_\varphi = \sum_{imp} \frac{H}{2}(1 + \cos(m\varphi - \varphi_0))\ , \tag{12}$$

где m — кратность торсионного барьера, φ_0 — сдвиг фазы, константы H — определяют высоты потенциальных барьеров двухгранных углов φ; imp — число двугранных углов или неправильных двугранных углов.

Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия атомов моделируется потенциалом Леннарда – Джонса:

$$E_{LJ} = \sum_{VW}\left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}}\right], \tag{13}$$

где A_{ij} и B_{ij} — параметры взаимодействия:

$$A_{ij} = \left(\frac{e_i^*}{2} + \frac{e_j^*}{2}\right)^{12} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \tag{14}$$

$$B_{ij} = 2\left(\frac{e_i^*}{2} + \frac{e_j^*}{2}\right)^{6} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \tag{15}$$

где $\frac{e_i^*}{2}$ — расстояние, при котором энергия взаимодействия равна половине минимальной энергии разделения двух атомов типа i; $\frac{e_j^*}{2}$ — расстояние, при котором энергия взаимодействия равна половине минимальной энергии разделения двух атомов типа j; ε_i — глубина потенциальной ямы для i-го атома; ε_j — глубина потенциальной ямы для j-го атома; R_{ij} — расстояние, на котором происходит взаимодействие; VW — количество Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Для моделируемой системы учитывались следующие типы несвязанных взаимодействий: Ван-

Таблица 1

Параметры взаимодействий

Тип взаимодействия	Параметр	Значение	Размерность
Изменение длины связи углерод-углерод	K_r	$3{,}262 \cdot 10^{-18}$	Дж/м^2
	b_0	$1{,}409 \cdot 10^{-10}$	м
Изменение длины связи водород-водород	K_r	$6{,}954 \cdot 10^{-18}$	Дж/м^2
	b_0	$7{,}42 \cdot 10^{-11}$	м
Изменение угла связи между атомами углерода	K_θ	$4{,}382 \cdot 10^{-19}$	Дж/радиан^2
	θ_0	120	градусы
Торсионное взаимодействие в фуллерене и нанотрубке	H	$2{,}017 \cdot 10^{-19}$	Дж
	m	2	
	φ_0	180,0	градусы
Взаимодействие плоских групп в фуллерене и нанотрубке	H	$1{,}53 \cdot 10^{-20}$	Дж
	m	2	
	φ_0	180,0	градусы
Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия атомов: параметры для атома углерода	ε_i	$5{,}9813 \cdot 10^{-22}$	Дж
	e_i^*	$3{,}8160 \cdot 10^{-10}$	м
Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия атомов: параметры для атома водорода	ε_i	$1{,}0919 \cdot 10^{-22}$	Дж
	e_i^*	$2{,}5740 \cdot 10^{-10}$	м

дер-Ваальсовые взаимодействия молекул водорода между собой; Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия молекул водорода с атомами углерода, входящими в фуллерен. Связанные взаимодействия рассматривались для атомов углерода в молекуле фуллерена путем учета изменения длины связи между атомами углерода, угла связи, торсионного угла и плоских групп. Значения параметров, использованных при моделировании, согласно [17, 18], представлены в табл. 1.

Для того чтобы сэкономить вычислительные ресурсы, несвязанные взаимодействия атомов молекул, находящихся на расстоянии, превышающем половину длины ребра расчетной ячейки, не учитывались. Возникающий при этом краевой эффект отсечения минимизировался путем ввода функции сдвига — *switch*, которая более плавно приводит взаимодействия к нулю. Функция сдвига — $switch\left(R_{ij}^2, R_{in}^2, R_{out}^2\right)$ использовалась при вычислении энергии [18]:

$$E_{sw} = E_{nsw} \cdot switch\left(R_{ij}^2, R_{in}^2, R_{out}^2\right), \tag{16}$$

где

$$switch\left(R_{ij}^2, R_{in}^2, R_{out}^2\right) = \begin{cases} 1, \; R_{ij}^2 < R_{in}^2, \\ 0, \; R_{ij}^2 > R_{out}^2, \\ \dfrac{\left(R_{out}^2 - R_{ij}^2\right)^2 \left(R_{out}^2 + 2R_{ij}^2 - 3R_{in}^2\right)}{\left(R_{out}^2 - R_{in}^2\right)^3}, \; R_{in}^2 < R_{ij}^2 < R_{out}^2, \end{cases} \tag{17}$$

где E_{sw} — потенциал взаимодействия с учетом действия процедуры отсечения; E_{nsw} — потенциал взаимодействия без учета действия процедуры отсечения; R_{in} — внутренний радиус отсечения; R_{out} — внешний радиус отсечения; R_{ij} — расстояние, на котором происходит взаимодействие. R_{in} меньше R_{out} на 4 А.

Пример расчета энергии взаимодействия несвязанных атомов при использовании различных способов: с отсечением, без отсечения и с отсечением с минимизацией краевого эффекта отсечения — реализацией функции сдвига — *switch* представлен на рис. 2.

Термодинамические параметры моделируемой системы (температура и давление) вычислялись по следующим формулам:

$$T = \frac{2}{3n \cdot k_Б} \sum_{i=1}^{n} \frac{m_i \vec{V}_i^2}{2}, \tag{18}$$

$$P = \frac{1}{3W}\left[2\sum_{i=1}^{n} \frac{m_i \vec{V}_i^2}{2} - \sum_{\substack{i,j \\ i<i}} (\vec{r}_{\hat{j}} - \vec{r}_i)\vec{F}_{i\hat{j}}\right], \tag{19}$$

где $k_Б$ — константа Больцмана; W — объем расчетной ячейки.

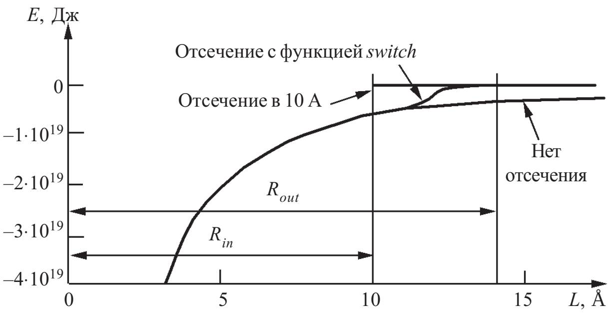


Рис. 2. Пример расчета энергии взаимодействия несвязанных атомов без отсечения, с отсечением и с отсечением с использованием функции *switch*

Здесь $\hat{j}$ означает, что наряду с j-ым атомом рассматриваются также все его образы в соседних ячейках и выбираются координаты того, который оказался ближе всего к i-му атому; $\vec{F}_{i\hat{j}}$ — сила, действующая на i-ый атом со стороны j-го [19–22].

Для удержания температуры на желаемом уровне в процессе расчетов выполнялось масштабирование скоростей атомов на каждом временном шаге путем умножения их первоначальных значений на величину λ:

$$\vec{V}_i = \vec{V}_{i-1}\lambda, \tag{20}$$

где при определении λ используется время температурной релаксации τ (0,1 пс) [18]:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{21}$$

Результаты расчетов

Рассмотрим основные закономерности адсорбирования водорода наноструктурами, выявленные при численном моделировании.

Поглощение и выделение водорода фуллеренами. В качестве объектов исследования выбраны различные типы фуллеренов: C_{20}, C_{60}, C_{80}, C_{180}, C_{240}, C_{540} и кластеров: C_{46}, C_{167} и C_{505}, которые отличаются друг от друга количеством содержащихся в них атомов углерода и, соответственно, размерами.

Влияние температуры на процесс адсорбции лучше всего проявляется, когда используется фуллерен, обладающий самой большой площадью поверхности — C_{540}. Адсорбция водорода была рассмотрена при двух температурах: в первом случае при 300 К, а во втором при 40 К. В первом случае явление адсорбции проявляется слабо — молекулы водорода обладали достаточной энергией, чтобы преодолеть силу притяжения фуллерена, а во втором — достаточно сильно: фуллерен был покрыт явно выраженным слоем адсорбированных молекул водорода. Такая же закономерность наблюдается и для фуллеренов меньших размеров, например, для фуллерена C_{180} (рис. 3). Здесь показан общий вид наносистемы фуллерен C_{180} (рис. 3,*а*), а также экваториальный разрез фуллерена C_{180} и всей системы (рис. 3,*б*) при температуре 40 К и давлении 3 МПа. Хорошо видно,

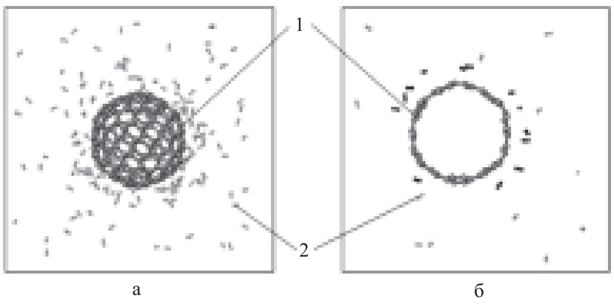


Рис. 3. Фуллерен C_{180} (1) и 200 молекул водорода (2) (а), поперечный разрез C_{180} (б)

что часть молекул группируется на наружной поверхности фуллерена на определенном, примерно одинаковом, расстоянии (адсорбированные молекулы показаны черным цветом). Следует указать, что внутрь фуллерена молекулы водорода не проникают (рис. 3,*б*). Всего при данных термодинамических условиях на поверхности фуллерена C_{180} адсорбировано 140 молекул водорода, что составляет 13 % содержания водорода.

В результате моделирования были определены характерные расстояния между участвующими во взаимодействии различными несвязанными атомами системы молекулы водорода — фуллерен. Для взаимодействия атом водорода – атом водорода это расстояние равно 2,4 Å а для взаимодействия атом водорода – атом углерода в фуллерене — 2,9 Å. Результаты моделирования хорошо соответствуют типичным параметрам потенциалов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, приведенным в [24–26]. Сравнение результатов моделирования с расчетами других авторов [24, 26] показано в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Ван-дер-Ваальсовы радиусы (Å) [24–25]

Элемент	Углерод	Водород
Магат, 1932	1,63	1,26
Полинг, 1939	1,85	1,2
Китайгородский, 1955	1,72	1,17
Китайгородский, 1971	1,80	1,17
Бонди, 1964	1,70	1,20
Зефиров, Зоркий, 1974	1,71	1,16

Таблица 3

Характерные параметры потенциалов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [26]

Взаимодействие несвязанных атомов	r_0, Å	r_{min}, Å	Ван-дер-Ваальсов радиус атома, Å
Водород – водород	2,4	2,0	Водород 1,0
Водород – углерод	2,9	2,4	Углерод 1,5
Углерод – углерод	3,4	3,0	

Площадь проекции S_{VdW} молекулы H_2, аппроксимированной эллипсом, вычисленная по рекомендованным в [23–25] значениям Ван-дер-Ваальсовых радиусов для молекулы водорода, составила 6,3 Å². При сверхкритических температурах согласно [27–28] происходит однослойная адсорбция. Тогда свободная для монослойной адсорбции площадь при аппроксимации фуллерена сферой равна:

$$S_{\Phi} = 4\pi\left(r + R_{VdW}\right)^2 = 343{,}5\ \text{Å}^2$$

где $r = 3{,}53$ Å — радиус фуллерена; $R_{VdW} = 1{,}7$ Å — Ван-дер-Ваальсовый радиус для молекул углерода, рекомендованный в [23–25].

Максимальное количество молекул водорода n_{max}, которое может быть адсорбировано на площадь S_{Φ}, вычисляется из отношения

$$n_{max} = \frac{S_{\Phi}}{S_{VdW}} = \frac{343{,}5}{6{,}3} \approx 55.$$

Данному количеству молекул соответствует 15,3 % содержания водорода, что является идеальным случаем адсорбции при условии отсутствия любых внешних температурных воздействий.

Осуществлено моделирование адсорбции водорода фуллереном C_{60} при $T = 40$ К и давлении 1 МПа (рис. 4, 5).

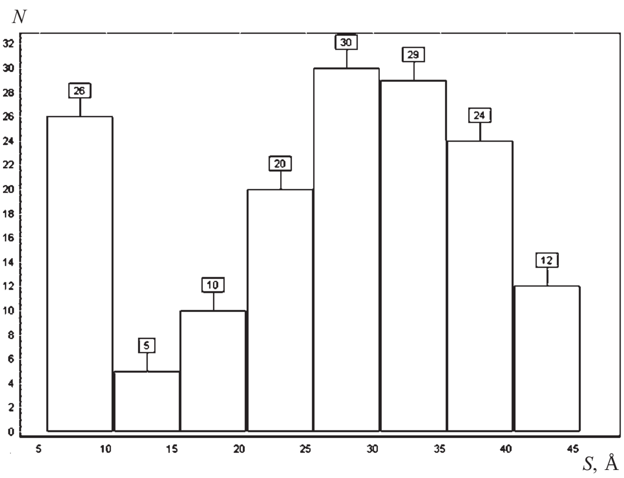


Рис. 4. Гистограмма радиального распределения молекул водорода N в зависимости от расстояния S от центра фуллерена C_{60} при $T = 40$ К и давлении 1 МПа

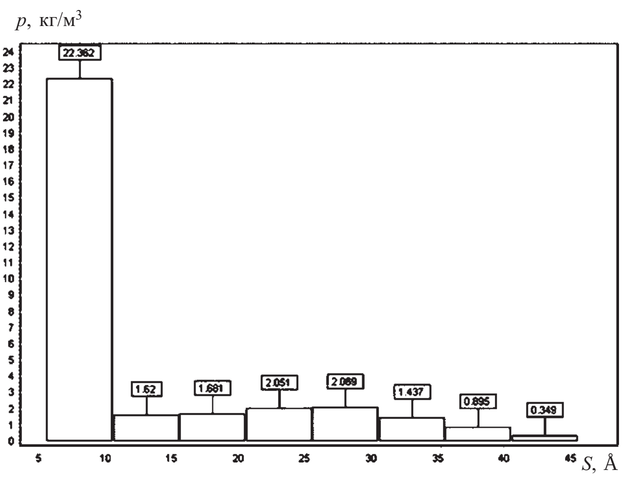


Рис. 5. Гистограмма радиального распределения плотности водорода p в зависимости от расстояния S от центра фуллерена C_{60} при $T = 40$ К и давлении 1 МПа

Рассмотрим рис. 4. Здесь в первом слое находится 26 молекул водорода. Определим эффективность использования фуллерена для хранения водорода путем представления того, что 26 молекул водорода находятся не только в первом слое толщиной 5 Å, но и занимают объем фуллерена. Для этого найдем плотность водорода для первого слоя в 5 Å от фуллерена и объема фуллерена:

$$W = \frac{4}{3}\pi\left(r + R_{VdW} + R\right)^3,$$

где $r = 3{,}53$ Å — радиус фуллерена; $r = 5$ Å — толщина слоя в 5 Å; W — сумма объемов фуллерена и стенки сферы толщиной 5 Å, прилегающей к фуллерену.

Масса всех адсорбированных молекул $m_\Sigma = m_0 2n$, где m_Σ — масса всех молекул водорода; m_0 — масса атома водорода ($1{,}67 \cdot 10^{-27}$кг); n — количество адсорбированных молекул водорода (26 в молекул в расчетном случае). Разделив общую массу m_Σ на сумму объемов W, получим плотность, которая изменится по сравнению с первоначальной незначительно и будет равна ~19,4 кг/м^3 (первоначально было ~22,4 кг/м^3). Отсюда виден явный выигрыш при использовании фуллеренов для хранения водорода, так как плотность водорода при данных условиях равна 3,03 кг/м^3. Таким же образом был проведен сравнительный анализ при различных термодинамических параметрах. Результаты показаны на рис. 6.

Из графиков видно, что наибольшее отношение плотности водорода в сумме объемов 5 Å слоя и фуллерена к плотности водорода при данных термодинамических условиях достигается при нормальном давлении и температуре 60 К и равно 15. С увеличением давления это отношение уменьшается. При увеличении температуры это отношение также уменьшается.

Данные моделирования процесса адсорбции молекул водорода фуллереном C_{60} при различных термодинамических условиях сведены в табл. 4.

Таблица 4

Количество адсорбированного водорода фуллереном C_{60}, %

P(МПа)/T(К)	60	77	100
0,1	1,17	0,611	0,056
0,5	2,02	1,22	0,33
1,0	3,11	1,74	0,66
2,0	5,44	2,28	1,27
3,0	7,66	3,03	1,5
4,0	9,06	4	2,22
5,0	10,89	4,94	2,5
6,0	12,72	5,66	2,88
7,0	13,27	6,16	3,3
8,0	13,43	6,36	3,44
9,0	13,52	6,48	3,56
10,0	13,61	6,6	3,63

Семейство адсорбционных изотерм показано на рис. 7, на котором явно видно, что максимальная адсорбция водорода может быть достигнута при $T = 60$ К и давлении 7 МПа, что составляет примерно 13,27 %. Дальнейшее увеличение давления не приводит к существенному увеличению количества адсорбированного водорода, т.к. угол наклона изотермы к оси давления резко уменьшается. Накопление водорода в диапазоне изменения давления от 0,1 до 6 МПа происходит равномерно с последующим выходом на «псевдоплато» насыщения. Максимальное количество адсорбированного водорода при $T = 60$ К равно ~13,61 %. Изотерма $T = 77$ К более пологая, чем изотерма $T = 60$ К, и накопление водорода происходит почти равномерно во всем диапазоне давлений 0,1–10 МПа. Изотерма $T = 100$ К в отличие от остальных изотерм растет более равномерно, достигая при 10 МПа 3,63 вес. %.

Рассматривая семейство адсорбционных изобар на рис. 8, видим, что температура является более важным фактором при хранении водорода, чем давление. Особенно это ясно видно, если сравнить разницу значений крайних изобар при

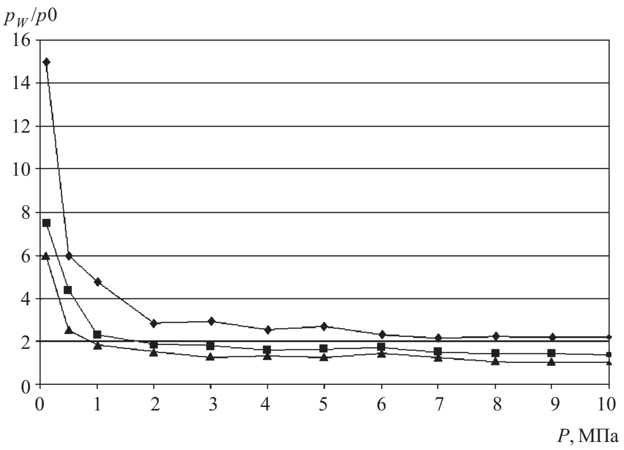


Рис. 6. Оценка эффективности использования водорода в качестве водородных адсорбентов при различных термодинамических условиях (p_w/p_0 — отношение плотности водорода в сумме объемов 5 Å слоя и фуллерена к плотности водорода при данных термодинамических условиях): ◆ — $T = 60$ К; ■ — $T = 77$ К; ▲ — $T = 100$ К

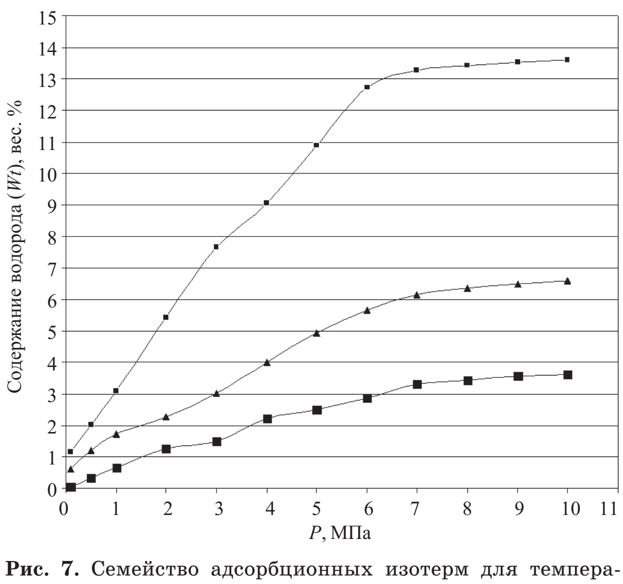


Рис. 7. Семейство адсорбционных изотерм для температур 40, 60, 77 и 100 К соответственно: ▪ — $T = 60$ К; ▲ — $T = 77$ К; ■ — $T = 100$ К

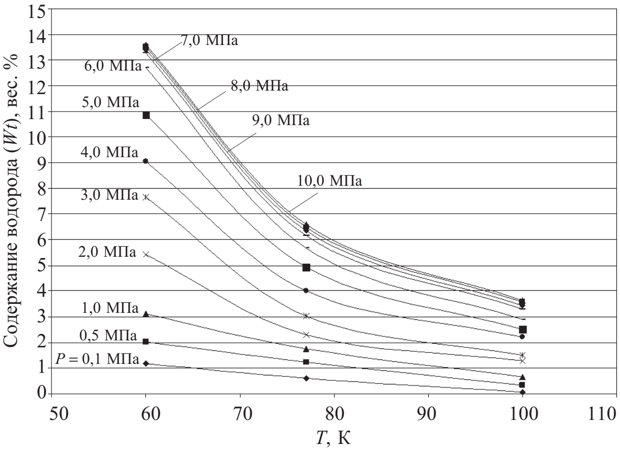


Рис. 8. Семейство адсорбционных изобар для давлений 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 МПа соответственно

различных температурах. При $T = 100$ K семейство изобар сливается в один небольшой отрезок, где разница между двумя крайними изобарами $P = 0{,}1$ МПа и $P = 10$ МПа составляет ~3,527 % (значения изобар 0,056 % и 3,63 % соответственно) и при $T = 60$ К, где разница между крайними изобарами составляет ~12,44 % (значения изобар 1,17 % и 13,61 % соответственно). При этом следует заметить, что изобары $P = 7$, 8, 9 и 10 МПа почти совпадают друг с другом, расходясь лишь при температуре 100 К. Следовательно, при низких температурах совсем не обязательно использовать высокие давления для получения больших значений адсорбции водорода. Для того, чтобы достичь показателя адсорбции в 13 %, вполне достаточно использовать давление, равное 7 МПа, а не 10 МПа.

Поглощение и выделение водорода углеродными кластерами на основе фуллеренов. Характеристики по хранению водорода фуллеренами значительно улучшаются, если раскрыть их оболочки (внести дефект в структуру) или использовать углеродные кластеры, имеющие частично структуру фуллеренов, для адсорбции водорода во внутреннее пространство. При этом следует учитывать, что пора полученной структуры представляет собой в большинстве случаев супермикропору, в которой из-за близости стенок потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами гораздо выше, чем с наружной стороны. На рис. 9 показаны углеродные кластеры C_{46}, C_{167} и C_{505} имеющие частично структуру фуллерена C_{60}, C_{180} и C_{540}, соответственно.

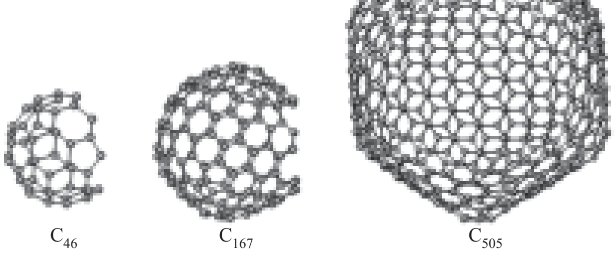


Рис. 9. Углеродные кластеры C_{46}, C_{167} и C_{505}, имеющие частично структуру фуллеренов C_{60}, C_{180} и C_{540}, соответственно

Во внутреннее пространство углеродный кластер C_{46} может принять только одну молекулу водорода, показанную темным цветом. Моделирование произведено при температуре 77 К при давлениях от 0,1 до 10 МПа. Заполнение супермикропоры происходит уже при давлении 0,1 МПа. При этом адсорбция увеличивается за счет использования поры на $Wt = 0{,}36$ %.

Внутренний объем кластера C_{167} позволяет ему адсорбировать 18 молекул водорода, увеличивая тем самым показатель адсорбции дополнительно на $Wt = 1{,}8$ % за счет использования внутреннего объема. Следует отметить, что супермикропора полностью заполняется уже при давлении 0,5 МПа. Моделирование произведено при температуре 77 К при давлениях от 0,1 до 10 МПа.

На внутреннюю поверхность стенки кластера C_{505} адсорбируется 59 молекул водорода при давлении 1 МПа и температуре 77 К. Поперечник молекулы C_{505} превышает 22 Å, поэтому можно говорить о наличии мезопоры. Здесь, в отличие от кластеров C_{46} и C_{167}, заполнение поры происходит не во всем ее объеме, а только на поверхности, увеличивая показатель адсорбции дополнительно на $Wt = 1{,}9$ %. Использование углеродных кластеров с мезопорами более выгодно при условии, что адсорбция происходит при достаточно высоком давлении. Только в этом случае поры полностью заполнятся. Если адсорбция происходит при низких давлениях, то здесь выгоднее использовать углеродные кластеры с супермикропорами, как это было показано на C_{46} и C_{167}.

Выводы

Проведенные расчеты позволили выявить влияние термодинамических параметров на процесс адсорбции молекул водорода фуллеренами. Определены термодинамические параметры, необходимые для устойчивого хранения водорода фуллеренами. Количество адсорбированного водорода при температуре 60 К и 10 МПа достигает величины 13,61 %, а при температуре кипения жидкого азота (77 К) и давлении 10 МПа достигает величины 6,6 %. Использование углеродных кластеров, по форме напоминающих фуллерены, имеет хорошие перспективы, так как для адсорбции открывается внутренняя поверхность кластеров, которая не используется у фуллеренов.

Работа поддержана комплексной программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 26 «Водородная энергетика», гос. контракт № 10002-251/П-26/117-383/290404-138, и грантом молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2005–2006 гг.

Список литературы

1. Maeland A. J. Hydrogen storage for automobile transport — survey and approbation. Institute of Energy Technology, 2000.

2. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.-M., Dettlaff-Weglikows-

ka U., Roth S., Stepanek I., Bernier P., Leonhardt A., Fink J. Hydrogen storage in carbon nanostructures // J. of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 654–658.

3. Züttel A., Nützenadel Ch., Sudan P., Mauron Ph., Emmenegger Ch., Rentsch S., Schlapbach L., Weidenkaff A., Kiyobayashi T. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures // Ibid. P. 676–682.

4. Seung Mi Lee, Kay Hyeok An, Young Hee Lee, Gotthard Seifert, Thomas Frauenheim Novel Mechanism of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes // J. of the Korean Physical Society. 2001. Vol. 38, No. 6. P. 686–691.

5. Shigeo Maruyama, Tatsuto Kimura Molecular dynamics simulation of hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes // 2000 ASME Int. Mechanical Engineering Congress and Exhibit. Orland, 2000.

6. Deepak Srivastava, Madhu Menon, Kyeungjae Cho Nanotechnology. Computational nanotechnology with carbon nanotubes and fullerenes // Computing in Science & Engineering American Institute of Physics. 2001. P. 42–55.

7. Qinyu Wang, J. Karl Johnson. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores // J. of Chemical physics. 1999. Vol. 110, No. 11. P. 577–586.

8. Ye Y. et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74, No. 16. P. 2307–2309.

9. Qinyu Wang, J. Karl Johnson. Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption // J. Phys. Chem. B. 1999. No. 103. P. 4809–4813.

10. Y. Furuya, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojima, Y. Hishikawa Interaction of hydrogen with carbon coils at low temperature // Carbon. 2004. No. 42. P. 331–335.

11. Svensson K., Bengtsson L., Bellman J., Hassel M., Persson M., Andersson S. Two-Dimensional Quantum Rotation of Adsorbed H_2 // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83, No. 1. P. 124–127.

12. Липанов А. М., Вахрушев А. В., Суетин М. В., Вахрушев А. А. Моделирование процессов поглощения и выделения водорода фуллеренами и фуллеритами // Химическая физика и мезоскопия. 2005. Т. 7, № 3. С. 309–318.

13. Вахрушев А. В., Суетин М. В. Численное исследование процессов поглощения, хранения и выделения водорода фуллеренами // Проблемы термогазодинамики и прочности механических систем. Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2005.

14. Суетин М. В. Численное исследование процессов поглощения, хранения и выделения водорода фуллеренами // Матем. моделирование и краевые задачи. Труды II Всерос. науч. конф. Самара, 2005. С. 234–237.

15. HyperChem Release 7 for Windows, HyperCube, Inc. 2002. P. 2170.

16. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике. М.: Наука, 1990.

17. JCC. 1986. Vol. 7. P. 230.

18. Veenstra et al. // JCC. 1992. Vol. 8. P. 963.

19. Романова Т. А., Краснов П. О., Качин С. В., Аврамов П. В. Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов: Справочное пособие. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002.

20. Tahir Cagin, Jianwei Che, Yue Qi, Yanhua Zhou, Ersan Demiralp, Guanghua Gao, William A. Goddard III Computational materials chemistry at the nanoscale // J. of Nanoparticle Research. 1999. No. 1. P. 51–69.

21. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. Part I. Thermo dynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. 1967. Vol. 159, No. 1. P. 98–103.

22. Берлин А. А., Балабаев Н. К. Имитация свойств твердых тел и жидкостей методами компьютерного моделирования // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 11. С. 85–92.

23. Цеханский Р. С., Скворцов В. Г. Строение атомов и химическая связь. Чебоксары, 1992.

24. Зефиров Ю. В., Зоркий П. М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15, № 1. С. 118–122.

25. Scott R. A., Scheraga H. A. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 45. P. 2091.

26. Ramachandran G. N., Sasisekharan V. // Adv. Prot. Chem. 1968. Vol. 23. P. 283.

27. Богданов А. А. О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 9. С. 139–142.

28. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984.

УДК 576.8, 581.13

БИОВОДОРОД: ВОЗМОЖНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ И БАКТЕРИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

С. А. Марков

Государственный университет им. Остина Пи, кафедра биологии
а/я 4718, Кларксвилл, штат Теннесси, 37044, США
Тел.: 1 (931) 221-7440; факс: 1 (931) 221-6323; E-mail: markovs@apsu.edu

The review surveys data on molecular hydrogen production by algae and bacteria available in literature and obtained by author with a view of practical application of this technology. The current knowledge about physiology and biochemistry of H_2 production by algae and bacteria was described and biological H_2-producing processes that could be used for a large-scale production of hydrogen already today were identified. Particular attention in the review is given to bioreactors for hydrogen production by algae and bacteria.

Введение

Микроскопические водоросли и бактерии выделяют молекулярный водород, используя для этого неорганические, например, воду, или органические вещества, например, сахар. Получение водорода из водорослей и бактерий очень заманчиво и может найти практическое применение в ближайшем будущем, однако в настоящее время все возможные способы производства водорода из микроорганизмов находятся на уровне экспериментальных разработок.

Целью настоящего обзора является описание наиболее перспективных способов получения водорода из водорослей и бактерий. Дополнительную информацию по разным аспектам биологического выделения водорода можно найти в последних обзорах по этой теме [1–4].

Получение водорода из воды с помощью фотосинтетических микроорганизмов

В определенных условиях микроскопические зеленые водоросли и цианобактерии могут выделять молекулярный водород в фотосинтетических реакциях, используя воду как источник электронов и солнечный свет как источник энергии. Получение водорода из воды водорослями и цианобактериями под действием солнечного света наиболее перспективно, так как запасы воды и солнечной энергии практически неистощимы и возобновляемы.

Как зеленые водоросли, так и цианобактерии используют фотосинтетический аппарат для выделения водорода. Фотосинтез — это комплекс биохимических реакций для превращения (конверсии) солнечной энергии в химическую энергию органических веществ, таких как углеводы. В процессе фотосинтеза электроны из воды переносятся на углекислый газ, который превращается в углеводы. В безвоздушных условиях (без углекислого газа, кислорода и азота) зеленые водоросли и цианобактерии переносят электроны на протоны и выделяют молекулярный водород.

Зеленые водоросли. Способность к выделению водорода зелеными водорослями была обнаружена Гаффроном и Рубиным [5] 65 лет назад. В течении долгого времени способность к выделению водорода зелеными водорослями рассматривалась как курьезный факт, не имеющий особой практической значимости: большинство водорослей выделяли водород в меньшем количестве, чем другие микроорганизмы. Наиболее изученной водорослью среди выделяющих водород является *Chlamydomonas reinhardtii*. Эта одноклеточная водоросль удваивает биомассу в течении 6 ч и не требует больших усилий для ее поддержания. *Chlamydomonas* широко используется в исследовательских лабораториях для изучения различных аспектов фотосинтеза в качестве модельной системы. Фермент гидрогеназа катали-

Статья поступила в редакцию 22.12.2006 г.   The article has entered in publishing office 22.12.2006

зирует производство водорода у зеленых водорослей согласно уравнению [6]:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

Молекулярный кислород вызывает инактивацию этого фермента в течении 2–3 мин. К тому же при наличии кислорода не происходит экспрессии гена, ответственного за гидрогеназу. Выделение водорода водорослями, таким образом, регистрируется только в бескислородных (анаэробных) условиях. Чтобы получить водород из зеленых водорослей, их клетки нужно поместить в атмосферу инертного газа, например, аргона, или в атмосферу молекулярного азота, или в условия частичного вакуума [7]. К тому же нужно постоянно удалять кислород, который выделяется водорослями в процессе фотосинтеза.

Проблема чувствительности гидрогеназы и ее генов к кислороду долгое время останавливала исследования в области выделения водорода зелеными водорослями. Недавно непрерывное выделение водорода *C. reinhardtii* было достигнуто путем удаления серы из среды выращивания, что вызвало обратимую инактивацию фотосинтетического выделения кислорода [8]. Ведутся работы по получению мутантов зеленых водорослей с нечувствительной или мало чувствительной к кислороду гидрогеназой [9]. Так, удалось получить мутант *C. reinhardtii* с гидрогеназой на 330 % менее чувствительной к кислороду. Последние достижения вызвали большой интерес в мире к зеленым водорослям, выделяющим водород. За короткое время было опубликовано большое количество статей [10–13] и был достигнут значительный прогресс в области выделения водорода зелеными водорослями, включая механизм процесса и способность манипулировать физиологией с целью повышения скорости и продолжительности выделения водорода. Гены, ответственные за производство водорода, были также определены [10, 12, 14]. *C. reinhardtii* выделяет водород со скоростью от 4,0 до 5,5 мл/ч на грамм сухой клеточной биомассы (см. табл.).

Исследования по изучению выделения водорода зелеными водорослями считаются в настоящеее время наиболее перспективными.

Цианобактерии. Образование водорода клетками цианобактерий было впервые показано в 1973 г. [15]. Цианобактерии по строению клеток и на молекулярном уровне являются типичными бактериями. Однако их кислородвыделяющий фотосинтез типичен для водорослей (да и выглядят они как водоросли), и поэтому цианобатерии также известны под именем синезеленых водорослей. Для поддержания культур цианобактерий требуется меньше питательных веществ по сравнению с зелеными водорослями; многие представители цианобактерий способны получать азот для построения клеточных компонентов из воздуха. Однако растут они намного медленее зеленых водорослей, таких как *Chlamydomonas.* Для выделения водорода цианобактерии используют два фермента: нитрогеназу и гидрогеназу.

Нитрогеназа катализирует следующую реакцию:

$$N_2 + 6e^- + 6H^+ + 16АТФ \rightarrow 2\ NH_4{}^+ +$$
$$+ 16АДФ + 16Ф_н + H_2,$$

где АТФ — аденозинтрифосфорная кислота, АДФ — аденозиндифосфосфорная кислота, $Ф_н$ — неорганический.

Основная функция этой реакции — ассимиляция молекулярного азота из воздуха; водород выделяется цианобактериями как сопутствующий продукт. Как и гидрогеназа, фермент нитрогеназа очень чувствителен к кислороду. У цианобактерий, которые используют этот фермент, нитрогеназа находится в специализированных клетках — гетероцистах. Нитрогеназа в гетероцистах защищена от ингибирующего воздействия кислорода. Гетероцисты имеют очень толстую оболочку, слабо пропускающую кислород, к тому же гетероцисты обладают активным дыханием (поглощением) и, в отличии от остальных клеток (вегетативных), не выделяют кислород. Описанные черты делают гетероцистные цианобактерии единственными организмами, способными выделять водород в присутствии молекулярного кислорода в воздушной атмосфере.

Другой фермент, ответственный за выделение водорода у цианобактерий, это так называемая обратимая (двухсторонняя) гидрогеназа, которая может катализировать также и поглощение водорода. Отдельные виды цианобактерий могут иметь как нитрогеназу, так и гидрогеназу. Способность цианобактерий к выделению водорода, катализируемая только гидрогеназой, изучена слабо. Большинство исследований посвящено выделению водорода с помощью нитрогеназы у содержащих гетероцисты цианобактерий. Многочисленные виды и штаммы цианобактерий были изучены на способность к выделению водорода [19]. Скорость производства водорода варьируется в пределах 10–40 мл/ч на грамм сухой клеточной биомассы (см. табл.). По сравнению с зелеными водорослями вода, однако, вовлечена в производство водорода у гетероцистных цианобактерий через серию промежуточных реакций. Другим недостатком H_2-выделяющих систем, ос-

Скорость выделения водорода водорослями и бактериями

Микроорганизм	Скорость выделения водорода, мл H_2/г сухой клеточной биомассы в час	Ссылка
Chlamydomonas reinhardtii	до 5,5	13
Anabaena variabilis	до 20	16
Enterobacter aerogenes	до 400	17
Rubrivivax gelatinosus	до 700	18

нованных на гетероцистных цианобактериях, является то, что они тратят много клеточной энергии на этот процесс. Около 40 % клеточной энергии, запасенной в виде АТФ, тратится на подержание нитрогеназы. Таким образом, катализируемое нитрогеназой выделение водорода — очень энергозависимый процесс. С этой точки зрения более перспективным было бы использование цианобактерий, не содержащих гетероцист, которые могут использовать для выделения водорода только гидрогеназу, не потребляя при этом огромного количества энергии. К тому же вода напрямую вовлечена в производство водорода у таких цианобактерий. Однако широкое использование безгетероцистных цианобактерий для выделения водорода упирается в ту же проблему чувствительности гидрогеназы к кислороду, описанную выше для зеленых водорослей.

Получение водорода путем конверсии угарного газа

Получение водорода путем конверсии угарного газа (CO) основано на уникальной реакции, найденной Уффеном [20] у фотосинтетической пурпурной бактерии. Пурпурные бактерии — это одноклеточные микроорганизмы своеобразной розовой или красной окраски, связанной с наличием у них пигментов фотосинтеза. Культуры штамма пурпурной бактерии, описанной Уффенном, выделяют водород в результате так называемой шифт-реакции (реакции конверсии) согласно уравнению:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Образование водорода в этом случае происходит из воды, что было показано в опытах с использованием ^3H_2O. В отличии от цианобактерий и водорослей пурпурные бактерии не используют для разложения воды солнечную энергию, и показанная выше реакция идет в темноте. Большим приемуществом по сравнению с подобной же химической реакцией, которая требует высоких температур и нескольких стадий, является то, что эта реакция происходит при комнатной температуре в одну стадию. Выделение водорода катализируется двумя ферментами: гидрогеназой и специфической CO-гидрогеназой, работающими вместе.

Многочисленные штаммы пурпурных бактерий, включая *Rubrivivax gelatinosus* CBS2, были выделены в чистую культуру в Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии в США и исследованы на выделение водорода. Скорости выделения водорода этими бактериями варьрируются от 140 до 700 мл/ч на грамм сухой клеточной биомассы (см. ссылку к табл.).

Ряд проблем существует на пути практического применения шифт-реакции. Одна из них — токсичность угарного газа. Наличие достаточного количества угарного газа при практическом применении этой реакции для массового получения водорода может стать другой проблемой. В настоящее время предполагаемым источником CO представляется газ, получаемый путем термальной газификации биомассы и содержащий большое количество угарного газа.

Получение водорода на основе брожении

Многие бактерии могут выделять водород в результате брожения, используя для этого органические соединения, например, сахара. Бактерии, выделяющие водород, найдены среди представителей 25 % родов бактерий, представленных в последнем издании определителя бактерий Берги [21]. Среди этих бактерий есть такие известные виды, как *Escherichia coli,* а также патогенные для человека бактерии, такие как *Salmonella.* Способность бактерий выделять водород известна еще с 19 века [22]. Гидрогеназа катализирует этот процесс. Скорости образования водорода бактериями, осуществляющими брожение (до 400 мл/ч на грамм сухой клеточной биомассы), намного выше по сравнению со скоростями образования водорода фотосинтетическими микроорганизмами (см. табл.). Однако эффективность образования водорода при брожении невысока — обычно 20–30 % энергии, заключенной в используемом органическом веществе. Наряду с выделением водорода при сбраживании сахаров происходит образование других продуктов, например, уксусной кислоты. В этих продуктах и остается остаток невысвобожденной энергии. К тому же стоимость органических веществ — исходных субстратов для выделения водорода, таких как сахара или крахмал, относительно высока, и количество их недостаточно.

Определенный интерес в прикладном плане представляют бактерии, способные расти в дешевых органических средах, включая ряд бытовых и сельскохозяйственных отходов. Можно, например, сочетать продукцию водорода с очисткой сточных вод. Сточные воды содержат большое количество органических веществ для брожения. Обычно конечный продукт такого брожения — метан, выделяемый архибактериями. Образование метана идет через стадию образования водорода. Теоретически можно остановить процесс на уровне водорода. Установки для образования метана уже действуют в ряде стран, включая США, Китай и Индию. Их можно будет использовать и для получения водорода. Проблема здесь — неэффективность сбраживания органического вещества сточных вод в водород. Только малая часть энергии, заключенной в органических веществах (см. выше), высвобождается при этом процессе по сравнению с 80–90 % энергии при образовании метана. Повышение выхода энергии при выделении водорода из сточных вод потребует больших исследовательских усилий. Другой проблемой при массовом производстве водорода может стать ограниченное количество сточных вод.

В качестве сырья для брожения можно также использовать целлюлозу. Ряд бактерий способен сбраживать это вещество, составляющее основу клеточных стенок растений. Целлюлоза — самое распространенное органическое вещество на планете. К сожалению, эффективное сбраживание целлюлозы представляет еще большую проблему по сравнению со сточными водами. В этом плане более выгодным кажется производство водорода в виде сопутствующего продукта при получении ряда высокоценных и требуемых в больших количествах веществ. Водород может быть получен, например, при производстве уксусной кислоты. Еще более перспективным может стать использование пурпурных фотосинтетических бактерий для получения водорода из органических соединений в результате так называемого фотоброжения. Некоторые органические соединения, такие как малат, могут разлагаться пурпурными бактериями в присутствии света с полным высвобождением энергии. Единственными продуктами такого метаболизма являются только H_2 и CO_2.

Потенциальная проблема, связанная с практическим использованием пурпурных бактерий, это использование ими энергетически неэффективного фермента — нитрогеназы (см. выше). Недавно был предложен еще один альтернативный способ получения водорода при совместном использовании водорослей и бактерий [23]. Предполагаемый процесс основан на использовании водорослей, выращиваемых в прудах для получения из них крахмала. Этот крахмал предполагается затем использовать для производства водорода при бактериальном брожении. Для этого процесса могут быть испытаны термостабильные бактерии, эффективность образования водорода при брожении которых может состовлять до 83 % энергии, заключенной в используемом органическом веществе. Приемуществом нового метода является применение солнечной энергии и воды (для выращивания водорослей) при производстве водорода. Предложенный альтернативный процесс не ингибируется кислородом (не использует чувствительную к кислороду гидрогеназу водорослей) и не представляет никакой опасности для людей (как в случае CO-шифт-реакции).

Биореакторы для получения водорода из микроорганизмов

Биореакторы считаются большинством исследователей абсолютно необходимыми для промышленного получения водорода из водорослей и бактерий, поэтому проектирование биореакторов началось с момента обнаружения выделения водорода этими организмами. Биореакторы — это приборы для оптимального культивирования и функционирования микроорганизмов (или выделения водорода микроорганизмами). Водоросли и бактерии, особенно фотосинтетические, в большом количестве можно выращивать в открытых водоемах. В таких условиях можно получать достаточное для выделения водорода количество организмов, однако очень трудно контролировать рост водорослей или бактерий. Водоемы могут, например, быть загрязнены другими микроорганизмами, не выделяющими водород.

Для получения водорода были испытаны несколько типов биореакторов. Эти биореакторы могут быть разделены на две группы на основе природы реакции выделения водорода: (1) фотобиореакторы с использованием цианобактерий и зеленых водорослей для фотовыделения водорода и (2) биореакторы, использующие темновые процессы брожения или конверсии угарного газа для выделения водорода бактериями.

Фотобиореакторы (до сих пор только лабораторные) в виде плоских закрытых бутылок использовали для зеленых водорослей [24]. Для цианобактерий наиболее практичны трубчатые фотобиореакторы [25, 26]. Так, фотобиореактор для выделения водорода из мутанта цианобактерии *Anabaena variabilis* PK84 состоит из прозрачной поливинилхлоридной трубки (42 м длиной, ∅7,9 мм), закрученной спиралью вокруг вертикального пластикового прозрачного цилиндра [25]. Это так называемый трубчатый спиральный фотобиореактор. Объем фотобиореактора 2 л, высота 0,4 м. Фотобиореактор пробулькивался под давлением смесью воздуха и углекислого газа (до 5 %) для снабжения цианобактерий углеродом и отделения водорода. Скорость выделения водорода в таком фотобиореакторе достигала 19 мл $H_2/м^2$ в час при освещении флуоресцентной лампой. Интенсивность освещения 3 Вт/м^2. Фотобиореактор был испытан также при естественном освещении и в естественных температурных условиях в теплице (Марков, не опубликовано). Интересно, что хотя освещение было важно для выделения водорода, дневные флуктуации в выделении водорода связаны больше с температурой, нежели с освещением. Другой трубчатый фотобиореактор, так называемый окологоризонтальный фотобиореактор, для выделения водорода из цианобактерий был построен на открытом воздухе на Гавайских островах [27]. Фотобиореактор располагался на поставленной под углом 10° платформе и состоял из 20 метровых пластиковых труб диаметром 3,8 см и общим объемом до 230 л. Фотобиореактор пробулькивался смесью воздуха и углекислого газа. Так как биореактор распологался под углом, пузырьки углекислого газа медленно поднимались по трубам, эффективно снабжая клетки цианобактерий углекислым газом (углеродом) и удаляя водород. Интересно, что подобные фотобиореакторы для выращивания водорослей и бактерий объемом до 10000 л строили в Советском Союзе в 80-х годах на базе Иститута биотехники в Москве и Узбекистане. Преимущество окологоризонтального фотобиореактора над спиральным заключается в том, чо первый не требует больших давлений для снабжения цианобактерий углекислым газом. Недостаток его в том, что фотобиореактору нужно много пространства (земли) для установки.

Традиционные ферментеры, так называемые биореакторы-баки, используемые, например, при пивоварении, обычно применяются для получения водорода в экспериментальных установках при использовании брожения. Биореакторы с полыми волокнами [18] были успешно испытаны для получения водорода бактериями при использовании шифт-реакции. Полые волокна сделаны из полупроницаемой мембраны. Небольшие молекулы и газы свободно проходят через мембрану полых волокон, клетки же, в связи с их размерами, не могут пройти через мембрану. Таким образом, биореакторы с полыми волокнами позволяют быстро отделять водород от клеточной суспензии. Бактериальные клетки растут на полых волокнах. Такие клетки называются иммобилизованными клетками. Многие водоросли и бактерии существуют в природе в иммобилизованном состоянии, на частичках почвы или в симбиозе с другими организмами. Считается, что иммобилизация повышает физиологические функции водорослей и бактерий. Биореактор, который успешно использовался для шифт-реакции, состоял из пластиковой колонки (AM-4OM -SD, Asahi Medical CO., Япония) с полыми волокнами 180 мкм диаметром. Объем колонки биореактора 48 мл, а общая площадь полых волокон 0,8 м^2. Большая разница между поверхностью и объемом биореактора позволяла построить компактную систему с высокой плотностью клеток внутри. Биореактор был построен так, что CO (10 % in N_2) и питательная среда с помощью насоса поступали из внутреннего пространства волокон наружу внутри колонки биореактора. Бактерии были иммобилизованы на внешней стороне полых волокон. Выделение водорода со средней скоростью 125 мл в час на грамм сухой клеточной биомассы (максимальная скорость 700 мл в час на грамм сухой клеточной биомассы) наблюдалась более 8 месяцев. Водород (20 % H_2 в атмосфере CO_2), полученный в биореакторе с полыми волокнами, можно было после удаления углекислого газа непосредственно использовать в топливных элементах.

Заключение

Биологическое производство водорода имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами получения водорода. Оно требует небольших водоемов или простых устройств — (фото)-биореакторов, которые могут быть простым прозрачным баком или пластиковыми трубками. Биореакторы, основанные на брожении или шифт-реакции, могут быть использованы уже сегодня. Другое преимущество биологического производства водорода — это низкие энергетические затраты, особенно при производстве из водорослей и бактерий, использующих солнечный свет как источник энергии. Технология получения водорода, основанная на солнечной энергии, может быть внедрена в практику, если найти путь эффективного использования солнечного света водорослями и бактериями. Потенциально фотосинтетические водоросли и бактерии могут превращать солнечную энергию в энергии водорода с 30–40 % эффективности [3]. Однако в настоящее время максимальная эффективность конверсии солнечной энергии в водород водорослями, описанная в литературе, была 24 % [28]. Тем не менее это намного больше эффективности конверсии солнечной энергии в другие биологические топлива, основанные на фотосинтезе, такие как биоэтанол и биодизель (в настоящее время меньше 4 %). В связи с этим Национальный научный совет США советует перегрупировать национальную исследовательскую программу по биологическим топливам с тем, чтобы больше времени и ресурсов уходило на фундаментальные исследования в области выделения водорода водорослями и бактериями, основанного на фотосинтезе.

Список литературы

1. Tamagnini P., Axelsson R., Lindberg P., Oxelfelt F., Wünschiers R., Lindblad P. Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria // Microbiology and Molecular Biology Rev. 2002. Vol. 66, No. 1. P. 1–20.

2. Kruse O., Rupprecht J., Mussgnug J. H., Dismukes G. C., Hankamer B. Photosynthesis: a blueprint for energy capture and biohydrogen production technologies // Photochemical and Photobiological Sci. 2005. Vol. 4. P. 957–969.

3. Prince R. C., Kheshgi H. S. The photobiological production of hydrogen : potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel // Critical Rev. in Microbiology. 2005. Vol. 31. P. 19–31.

4. Rupprecht J., Hankamer B., Mussgnug H., Ananyev G., Dismukes C., Kruse O. Perspectives and advances of biological H_2 production in microorganisms // Appl. Microbiology and Biotechnology. 2006. Vol. 72, No. 3. P. 442–449.

5. Gaffron H. Rubin J. Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae // J. of General Physiology. 1942. Vol. 26. P. 219–240.

6. Das D., Dutta T., Nath K., Kotay S. M., Das A. K., Veziroglu T. N. Role of Fe-hydrogenase in biological hydrogen production // Current Science. Vol. 90, N. 12. P. 1627–1637.

7. Markov S. A., Bazin M. J., Hall D. O. Hydrogen photoproduction and carbon dioxide uptake by immobilized *Anabaena variabilis* in a hollow-fiber photobioreactor // Enzyme and Microbial Technology. 1995. Vol. 17. P. 306–310.

8. Melis A., Zhang L., Forester M., Ghirardi M. L., Seibert M. Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* // Plant Physiology. 2000. Vol. 122. P. 127–135.

9. Seibert M., Flynn T., Benson D., Tracy E., Ghirardi M. Development of selection and screening procedures for rapid identification of H_2-producing algal mutants with increased O_2 tolerance/Ed. by O. R. Zaborsky // Biohydrogen. 1998. P. 227–234.

10. Forestier M., King P., Zhang L., Posewitz M., Schwarzer S., Happe T., Ghirardi M., Seibert M. Expression of two [Fe]-hydrogenases in *Chlamydomonas reinhardtii* under anaerobic conditions // European Journal of Biochemistry. 2003. Vol. 270. P. 2759–2758.

11. Melis A., Happe T. Trails of green alga hydrogen reserch — from Hans Gaffron to new frontiers// Photosynthesis research. 2004. Vol. 80. P. 401–409.

12. Posewitz M. C., King P. W., Smolinski S. L., Zhang L., Seibert M., Ghirardi M. Discovery of

two novel radical *s*-adenosylmethionine proteins required for the assembly of an active [Fe] hydrogenase // The Journal of Biological Chremistry. 2004. Vol. 279, No. 24. P. 25711–25720.

13. Ghirardi M. L., King P. W., Posewitz M. C., Maness P. C., Fedorov A., Kim K., Cohen J., Schulten K., Seibert M. Approaches to developing biological H_2-producing organisms and processes // Biochemical Society Transactions. 2005. Vol. 33. P. 70–72.

13. Markov S. A., Eivazova E. R., Greenwood J. Photostimulation of H_2 production in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* upon photoinhibition of its O_2-evolving system // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. P. 1314–1317.

14. Happe T., Kaminski A. Differential regulation of the Fe-hydrogenase during anaerobic adaptation in the green alga *Chlamydomonas reinhardti* // European Journal of Biochemistry. 2002. Vol. 269. P. 1022–1032.

15. Ощепков В. П., Никитина К. А., Гусев М. В., Красновский А. А. Выделение молекулярного водорода культурами синезеленых водорослей // ДАН СССР. 1973. Т. 213. С. 739–746.

16. Markov S. A. Bioreactors for hydrogen production/Ed. by O. R. Zaborsky // Biohydrogen. 1998. P. 393–390.

17. Tanisho S. Feasibility study of biological hydrogen production from sugar cane by fermentation // Hydrogen Energy Progress XI. Proc. 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 23–28 June 1996. Vol. 3. P. 2601–2606.

18. Markov S. A., Weaver P. F., Seibert M. Potential of using microorganisms in hollow-fiber bioreactors for hydrogen production // Ibid. P. 2619–2624.

19. Schütz K., Happe T., Troshina O., Lindblad O., Leitão E., Oliveira P., Tamagnini P. Cyanobacterial H_2 production — a comparative analysis // Planta. 2004. Vol. 218. P. 350–359.

20. Uffen R. L. Anaerobic growth of a *Rhodopseudomonas* species in the dark with carbon monoxide as sole carbon and energy substrate // Proc. of the National Academy of Sciences of the USA. 1976. Vol. 73. P. 3298–3302.

21. Tanisho S. Why and how much hydrogen bacteria evolve by fermentation // Hydrogen 2004. Abstracts 15th World Hydrogen Energy Conf., June 27–July 2, 2004, Yokohama, Japan. P. 112

22. Кондратьева Е. Н., Гоготов И. Н. Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов. М.: Наука, 1981.

23. Benemann J. R. A photobiological hydrogen production process // Presentation at National Hydrogen Association Meeting, Hollywood, CA, April 27, 2004. P. 1–14.

24. Schulz R., Schnackenberg J., Stangier K., Wünschiers R., Zinn T., Senger H. Light-dependent hydrogen production of the green alga/Ed. by O. R. Zaborsky // Biohydrogen. 1998. P. 243–251.

25. Markov S. A., Weaver P. F., Seibert M. Spiral tubular bioreactors for hydrogen production by photosynthetic microorganisms: design and operation // Appl. Biochemistry and Biotecnology. 1997. Vol. 63–65. P. 577–584.

26. Tredici M.R., Zittelli G. C., Benemann J. R. A tubular integral gas exchange photobioreactor for biological hydrogen production/Ed. by O. R. Zaborsky // Biohydrogen. 1998. P. 391–401.

27. Szyper J. P., Yoza B. A., Benemann J. R., Tredici M., Zaborsky O. R. Internal gas exchange photobioreactor/Ed. by O. R. Zaborsky // Ibid. P. 441–446.

28. Greenbaum E. Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting// Biophysical Journal. Vol. 54. P. 365–368.

УДК: 548.571; 539.216

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С БЫСТРОЗАКАЛЕННЫМИ СПЛАВАМИ НА БАЗЕ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ TiNiCu

Л. В. Спивак, Л. Н. Малинина, А. В. Шеляков*

Пермский государственный университет
ул. Букирева, 15, г. Пермь, 614990, Россия
E-mail: levspivak@permonline.ru

*Московский инженерно-физический институт (ГУ)
Каширское шоссе, 31, г. Москва, 115409, Россия
E-mail: alex-shel@mtu-net.ru

Researches of influence of hydrogen for a shear modulus fast quenched pseudo-alloys of a system Ti-N-Cu-Hf-Zr was carried out. The lowering of a shear modulus in alloys doped strong hydride generatrix metal by devices, can achieve 30 % and more. Strains of a creep at the presence of these devices is made active. The deformation response irrelevants immediately with a diminution of resistance of alloys of a shift strain is was shown.

Модуль сдвига металлов (G) опосредованно определяет силу межатомного взаимодействия. Изменение модуля сдвига при структурных переходах в области существования одной полиморфной модификации обычно невелики. В этом случае более заметны изменения, связанные с температурой измерения модуля сдвига. Естественно, что с приближением к температуре плавления, когда происходит ослабление сил межатомного взаимодействия, модуль сдвига уменьшается, и его значение стремится к нулю при приближении к температуре плавления металла.

Однако если в твердом теле происходит фазовая трансформация, связанная с заменой, полной или частичной, матричной фазы на новую полиморфную модификацию с собственным значением модуля сдвига, то в этом случае модуль сдвига сплава изменяется в соответствии с объемной долей возникающих фаз. Его изменение при такой фазовой трансформации может быть достаточно заметным. Часто при фазовых превращениях мартенситного типа начало изменение модуля фиксируется еще задолго до достижения температуры фазового перехода. Это так называемые предпереходные состояния [1].

В последнее время измерение модуля сдвига все чаще используется при исследовании взаимодействии водорода с металлами и сплавами *in situ* [2–4]. Это связано с тем, что водород, образуя твердые растворы или обогащенные водородом кластеры, обычно ослабляет силы межатомного взаимодействия атомов матрицы. Данное обстоятельство, с одной стороны, должно приводить к уменьшению модуля сдвига. С другой стороны, если снижение модуля сдвига способствует активизации фазовых переходов по сдвиговому механизму, возможно, в частности, облегчение при введении водорода образования новых высокомодульных фаз мартенситного типа. В результате интегральное значение модуля сдвига может при таких процессах увеличиваться. Поэтому, в общем случае, следует ожидать при измерении модуля сдвига суперпозицию двух этих крайних проявлений воздействия водорода на состояние сплава. Следовательно, получаемое в эксперименте изменение модуля сдвига всегда есть некая эффективная величина, отражающая развитие тех процессов, которые имеют место при взаимодействии водорода с данными металлами и сплавами.

Эти общие соображения нашли свое отражение в результатах исследования влияния водорода на сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученный методом спиннингования струи расплава и находящемся

Статья поступила в редакцию 29.12.2006 г. The article has entered in publishing office 29.12.2006

в трех структурных состояниях: рентгеновски аморфном, кристаллическом и аморфно-кристаллическом [4].

В первом случае с увеличением продолжительности насыщения сплава водородом наблюдается монотонное уменьшение модуля сдвига. Отсутствие в аморфном состоянии дальнего порядка способствует при насыщении сплава водородом его дальнейшей аморфизации и переходу сплава в так называемое квазижидкое состояние [5, 6]. (Аналогичная ситуация наблюдается и при насыщении водородом аморфных сплавов на основе железа.)

Во втором случае наблюдается монотонный рост модуля сдвига при насыщении сплава водородом, что обусловлено переходом B2-фазы в мартенситные высокомодульные фазы B19 и B19'.

Для аморфно-кристаллического состояния на первом этапе насыщения сплава водородом обычно наблюдается уменьшение модуля сдвига, а затем его увеличение. Такая последовательность изменения модуля сдвига связана, по-видимому, с тем, что для активизации мартенситного превращения в кристаллической компоненте сплава требуются бо́льшие концентрации водорода и, следовательно, бо́льшие времена насыщения сплава водородом, чем для проявления декогезивного действия водорода в аморфной компоненте сплава.

В ходе исследований было также установлено [7], что при совместном действии высокоградиентного силового поля и высокоинтенсивного диффузионного потока водорода в квазибинарных сплавах системы TiNi–TiCu наблюдается многократное ускорение прямого (ползучесть) механического последействия (γ) при нагрузках, много меньших макроскопического предела текучести. То есть тогда, когда под действием приложенной нагрузки происходит только упругая деформация и ползучесть в отсутствии водородно-силового воздействия отсутствует по определению. Такие значительные по величине деформационные эффекты ранее в аморфных сплавах других систем, в частности, в аморфных сплавах на основе железа, никеля, кобальта (см., например, [8]) ранее не наблюдались. Представляло интерес выяснить, насколько типичные для бинарной системы TiNi–TiCu закономерности влияния водорода на модуль сдвига и ползучесть, являются общими и для других квазибинарных систем, таких как TiNi + TiHf, TiNi + TiZr, TiNi + TiZrHf и т. п.

Результаты таких исследований и составили предмет настоящего сообщения.

Методика исследования

В данной работе быстрозакаленные сплавы TiNi + Me, где Me — Cu, Hf, Zr, получали в виде ленты толщиной 40–60 мкм методами спиннингования расплава со скоростью охлаждения 10^4–10^6 К/с.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-05 в α_1-кобальтовом излучении. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что при охлаждении со скоростью 10^4 К/с сплавы при затвердевании кристаллизовались, при скорости 10^6 К/с — находились в аморфном состоянии, а при скорости охлаждения около 10^5 К/с формировалась аморфно-кристаллическая структура.

Измерения модуля сдвига производили методом крутильных колебаний на частотах порядка 1 Гц. Период колебаний определяли с помощью системы фотодиодов и регистрирующего комплекса с точностью 0,01 %.

Введение водорода в образцы проводили непосредственно в устройстве для измерения периода колебаний или ползучести с помощью термостатируемой электролитической ячейки с использованием электролита на основе H_2SO_4. Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока i_c варьировалась в диапазоне 50–100 А/м^2.

Представленные на графиках данные являются результатом усреднения по 3–5 идентично обработанным образцам.

Экспериментальные результаты

При насыщении водородом сплавов базового состава ($Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) в зависимости от исходного состояния сплава возникают различные ситуации. Причем рентгеновски эти сплавы могут оставаться аморфными. Если подавляющая часть объема образца занята аморфной фазой, уменьшение модуля сдвига начинается сразу же после начала насыщения водородом. Зависимость $\Delta G/G(t_н)$, где $t_н$ — продолжительность насыщения сплава водородом, асимптотически приближается к максимальному для этих сплавов падения модуля сдвига ~14 %. При насыщении водородом в течение трех часов в данном режиме введения водорода образцы не разрушались. После завершения процессов насыщения сплава водородом и выдержке образцов на воздухе во всех случаях наблюдается тенденция к возврату величины модуля сдвига к исходному, перед насыщением водородом, значению.

Если в данном сплаве есть кристаллическая компонента, но она не фиксируется данным методом рентгеноструктурного анализа, то зависимость $\Delta G/G(t_н)$ немонотонна и проходит через минимум: наличие в сплаве аморфной компоненты ведет к снижение модуля сдвига, а кристаллической — к его увеличению. Максимальное уменьшение модуля сдвига для этих сплавов лежат в интервале 13–23 %. За счет присутствия в сплаве кристаллической компоненты к концу его насыщения водородом модуль сдвига увеличивается приблизительно на 10 % по сравнению с исходным, перед насыщением водородом, состоянием.

После вылеживания сплавов при комнатной температуре значение модуля сдвига становятся ближе к исходному состоянию.

Было исследовано влияние водорода на еще один сплав базового состава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. В отличие от предыдущих случаев, до введения водорода в нем рентгенографически фиксируется наличие как аморфной компоненты (гало), так и системы линий, свидетельствующих о присутствии в сплаве кристаллической компоненты: фаз B2 и B19. Введение водорода не меняет общей картины. Однако отмечается тенденция к перераспределению интенсивности рентгеновских рефлексов, которое можно трактовать как следствие фазового перехода B2 $\to$ B19. При наводороживании таких сплавов это обстоятельство отражается на ходе зависимости $\Delta G(t_н)$. Максимальная достижимая в этих сплавах относительная деформация ползучести достигает ~0,2.

Сплав $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$, в котором медь заменена на гафний, имеет на рентгенограмме (наряду с выраженным гало в интервале углов отражения $2\theta = 40{-}54°$), одиночный рефлекс при $2\theta = 72{,}5°$, отвечающий присутствию в сплаве небольшого количества кристаллической компоненты со структурой B2-фазы. Насыщение водородом приводит к уширению этого одиночного пика и уменьшению его интенсивности.

Характер изменения модуля сдвига позволяет считать, что кристаллическая фаза находится в приповерхностном слое, поскольку начало насыщения сплава водородом характеризуется увеличением модуля сдвига, которое через некоторое время наводороживания сменяется его монотонным уменьшением. Относительная деформации ползучести для образцов этого сплава не превышает 0,12. Отсутствует какая-либо корреляция в ходе зависимостей $\Delta G/G(t_н)$ и $\Delta\gamma/\gamma(t_н)$.

После наводороживании сплава приблизительно того же состава, что и предыдущий, но находящегося в рентгеноаморфном состоянии, впервые удалось наблюдать появление нового рентгеновского рефлекса: на фоне гало при $2\theta \approx 49°$ появился небольшой пик. Идентифицировать новую фазу по одиночному рефлексу не удалось. По крайней мере, ни B2-фаза, ни B19 (B19'), ни R-фаза не дают рентгеновских рефлексов на этих углах отражения.

В данном сплаве наблюдается катастрофическое, более 30 %, снижение модуля сдвига при его насыщении водородом. Надо отметить определенное соответствие между изменениями модуля сдвига при насыщении данного сплава водородом и развитием деформационного процесса. Дело в том, что и уменьшение модуля сдвига при взаимодействии с водородом аморфной компоненты сплава, и фазовая трансформация B2 $\to$ B19 при введении водорода в кристаллическую компоненту, — оба эти обстоятельства способствуют увеличению деформационного отклика в быстрозакаленных сплавах данных систем.

После разгрузки прошедших водородную обработку образцов фиксируется заметная остаточная деформация. Если бы все изменения были обусловлены только изменением модуля сдвига, то такая деформация была бы полностью обратимой. Этого не наблюдается ни при насыщении водородом сплавов, находящихся в рентгеноаморфном состоянии, ни сплавов полностью кристаллических.

Интересно сравнить поведение при насыщении водородом рентгеновски аморфных сплавов системы TiNiCu с такими же сплавами TiNiHf и TiNiZr, содержащих сильные гидридообразующие элементы. Замена меди на гафний или цирконий ведет к существенно большему уменьшению модуля сдвига при насыщении сплавов водородом. Оно может достигать 35 % и более.

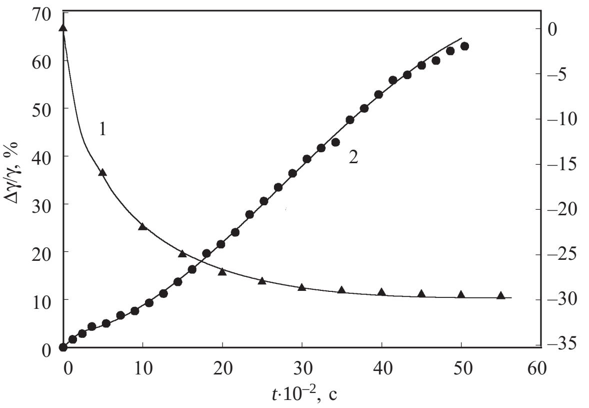


Рис. 1. Влияние продолжительности насыщения водородом ($i_c = 50$ А/м²) на изменение модуля сдвига (1) и относительную деформацию ползучести (2) в аморфном сплаве $Ti_{40}Ni_{50}Hf_{10}$

Так, например, в сплаве $Ti_{40}Ni_{50}Hf_{10}$ (рис. 1) ход кривых $\Delta G/G(t_н)$ свидетельствует о том, что материал сплава находится в аморфном состоянии. Обращает на себя внимание весьма значительное, более чем в два раза, уменьшение модуля сдвига по сравнению с квазибинарной системой TiNi–TiCu. Общим для всех образцов этой системы является увеличение модуля сдвига при вылеживании сплавов при 300 К и стремление его к значению модуля сдвига перед насыщением сплава водородом. Более того, изменения в $\Delta G/G$ фиксируются и через 80 ч после водородной обработки.

Для сплавов этой системы установлен существенно больший деформационный отклик, чем это наблюдается в сплавах системы TiNi–TiCu.

Несмотря на присутствие в сплаве такого сильного гидридообразующего элемента как гафний, на рентгенограммах образцов после насыщения водородом гидридная фаза не обнаруживается.

На рис. 2 показано влияние насыщения водородом на изменение модуля сдвига и деформацию ползучести при замене меди на цирконий (сплав $Ti_{40,7}Ni_{49,8}Zr_{9,5}$). Несмотря на относительно монотонный характер уменьшения модуля сдвига, темп его изменение заметно меньше, чем в сплавах с гафнием. Однако, как и в квазибинарной системе TiNi–TiHf, общее уменьшение модуля сдвига весьма заметно и достигает более 25 % (см. рис. 2). Сплав, как до, так и после насыщения водородом, остается рентгеновски аморфным. В большинстве случаев после вылеживания сплавов при комнатной температуре

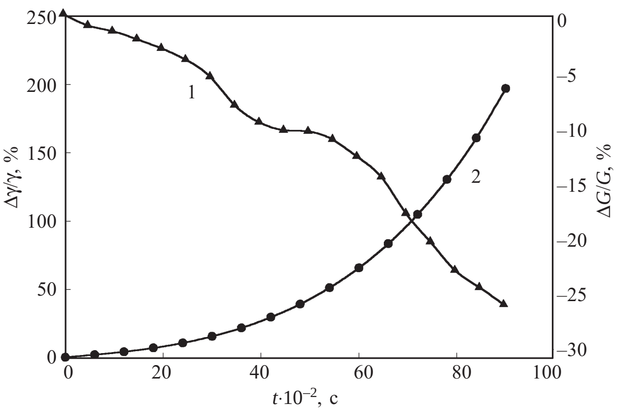


Рис. 2. Влияние продолжительности насыщения водородом ($i_c = 50$ А/м²) на изменение модуля сдвига (1) и относительную деформацию ползучести (2) в аморфном сплаве $Ti_{40,7}Ni_{49,8}Zr_{9,5}$

также наблюдается частичный возврат модуля сдвига к исходному, перед насыщением водородом, значению. А в некоторых случаях его величина даже возрастает по сравнению с состоянием, предшествующим наводороживанию.

Для этого сплава также характерна наибольшая деформация в режиме ползучести (см. рис. 2). Не наблюдается, и это подтверждается ранее проведенными исследованиями, видимой корреляции между изменениями модуля сдвига и электросопротивления.

Несмотря на присутствие в сплаве такого сильного гидридообразующего элемента как гафний, на рентгенограммах образцов после насыщения водородом гидридная фаза не обнаруживается.

Сплавы, содержащие около 10 % Zr, или Hf, или содержащие близкую к 10–12 % сумму этих элементов, характеризуются наибольшим снижением модуля сдвига при водородном воздействии (рис. 3). Несмотря на то, что они аттестуются как рентгеновски аморфные, изменения модуля сдвига при их насыщении водородом свидетельствует о присутствии в сплаве некоторого количества кристаллической фазы. Представленные данные интересны и тем, что демонстрируют отсутствие заметной корреляции между изменением модуля сдвига и деформационным откликом (см. рис. 3).

Как выяснилось, изменение электросопротивления в процессе насыщения водородом данной группы сплавов не связано каким-либо закономерным образом с составом этих сплавов.

В кристаллических быстрозакаленных сплавах квазибинарной системы TiNi–TiCu замена меди на гафний или цирконий приводит к повышению выше 500 К точки мартенситного превращения B2 → B19 (см., например, [9]). То есть такие сплавы должны содержать при 300 К весьма незначительное количество B2-фазы. Даже если рассматривать чисто кристаллическое состояние, то при насыщении таких сплавов водородом при 300 К деформационные эффекты, обусловленные фазовым переходом B2 → B19, из-за малой при комнатной температуре удельной доли фазы B2 в сплавах этого состава должны быть малы. Однако большинство исследованных композиций были рентгеноаморфными или содержали менее 20 % кристаллической фазы. Присутствие же в сплавах значительной, подавляющей доли аморфной компоненты при ее насыщении водородом не сопровождается, как свидетельствуют структурные исследования, трансформацией ее в кристаллическую фазу с последующим гипотетическим переходом B2 → B19.

Поэтому причину активизации ползучести при насыщении водородом сплавов этих систем следует искать в других механизмах. Уменьшение модуля сдвига, отмеченное во всех без исключения случаях введения водорода в эти сплавы, могло бы увеличить только долю упругой, обратимой, составляющей деформации при развитии деформационного процесса в условиях совместного действия силового поля и диффузионного потока водорода. Однако при разгрузке образца величина обратимой, упругой деформации оказалась близкой к ее величине при первоначальном нагружении материала перед его насыщением водородом. Показано, что определяющая часть наблюдаемой деформации является необратимой, пластической деформацией материала, возникающей в процессе водородно-силового воздействия. При этом следует заметить, что в других аморфных сплавах, не содержащих сильных гидридообразующих элементов, таких, например, как аморфные сплавы на базе железа, никеля или кобальта [8], деформационные эффекты в этих условиях эксперимента много меньше. Меньше в них и изменение электросопротивления.

Объяснение этим явлениям можно предложить, если допустить, что в матрице, содержащей сильные гидридообразующие элементы, в далеких от термодинамического равновесия условиях возможно возникновение гидридоподобных комплексов гидридообразующий металл – водород с локальной асимметрией в своей геометрии: наличие выделенной оси, ориентация которой задается геометрией комплекса, внешними и внутренними полями напряжений. При используемой в данной работе схеме измерения

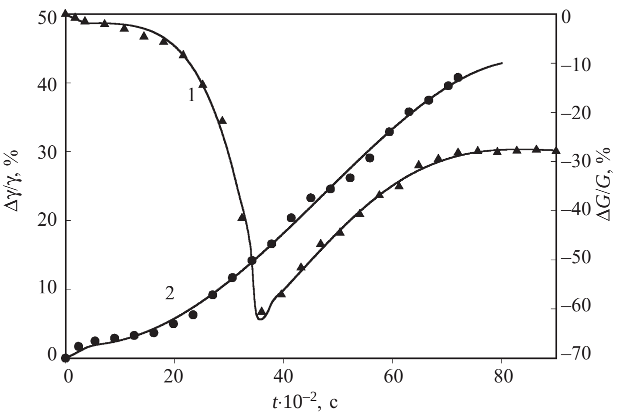


Рис. 3. Влияние продолжительности насыщения водородом ($i_c = 50$ А/м²) на изменение модуля сдвига (1) и относительную деформацию ползучести (2) в аморфном сплаве $Ti_{38,6}Ni_{49,4}Zr_{6,0}Hf_{6,0}$

модуля сдвига по изменению частоты свободных колебаний такой кластер достаточно легко переориентируется внешним полем напряжений. Это вносит свой вклад в уменьшение частоты колебаний измерительной системы. Как следствие, наряду с уменьшением модуля сдвига за счет ослабления водородом сил межатомного взаимодействия должно происходить дополнительное уменьшение частоты свободных колебаний за счет осцилляции гидридоподобных комплексов — кластеров. Поэтому полученное при измерениях изменение модуля сдвига, его уменьшение есть некоторая эффективная величина. Косвенным свидетельством этому является рост внутреннего трения при насыщении сплавов водородом и деформационные эффекты второго порядка малости. Причем, в пределе, колебания системы при длительном наводороживании могут стать апериодическими, что приводит к остановке измерений. Как только прекращается процесс введения водорода, постепенно восстанавливается гармонический характер колебаний, и через некоторое время частота крутильных колебаний приближается к значениям, близким к величинам, типичным для данного сплава перед его насыщением водородом.

В режиме ползучести возникновение и рост таких металл-водородных кластеров, их ориентация полем внешних напряжений создают сдвиговую компоненту, составляющую определенную часть накапливаемой в режиме ползучести деформации [10].

Отмеченная выше роль гидридообразующих элементов гафния и циркония в изменении модуля сдвига и росте деформационного отклика служит, как мы полагаем, определенным доказательством правомерности сделанных допущений.

Выводы

В двойных и тройных быстрозакаленных сплавах на базе TiNi, легированных негидридообразующим (Cu) и сильными гидридообразующими (Hf, Zr) элементами, находящимися в аморфном состоянии, создание сверхравновесной концентрации водорода сопровождается существенным, десятки процентов, уменьшением упругих постоянных материала. Показано, что характер изменения модуля сдвига в первую очередь определяется соотношением в сплаве аморфной и кристаллической составляющих.

Установлено, что наиболее сильное влияние на уменьшение модуля сдвига и величину деформационного отклика оказывает присутствие в сплаве сильных гидридообразующих элементов циркония и гафния.

Высказано предположение, что механизм активизации ползучести и снижения модуля сдвига связан с возникновением гидридоподобных кластеров металл-водород.

Все сплавы после завершения насыщением водородом проявляют в той или иной степени тенденцию к возврату упругих постоянных к значениям, присущим сплавам до их водородной обработки.

Показано, что квазибинарные сплавы системы Ti-Ni-Cu-Hf-Zr характеризуются общими закономерностями влияния водорода на изменение модуля сдвига и деформационный отклик при водородно-силовом воздействии.

Модуль сдвига является более чувствительным индикатором структурного состояния быстрозакаленных сплавов при их насыщении водородом, чем традиционные методы рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Кондратьев В. В., Муслов С. А., Пушин В. Г., Хачин В. Н. Структура и свойства B2-соединений титана. Предмартенситная устойчивость ОЦК(B2)-решетки // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 66, № 2. С. 359–369.

2. Спивак Л. В. Некоторые аспекты взаимодействия водорода со сплавами на основе никелида титана // Вестник Пермского университета. Серия Физика. 1994. Вып. 4. С. 171–189.

3. Спивак Л. В., Скрябина Н. Е., Хачин В. Н. Деформационные эффекты и водородная хрупкость сплавов на основе никелида титана // Физика металлов и металловедение. 1995. Т. 79, вып. 4. С. 138–147.

4. Скрябина Н. Е., Спивак Л. В. Шеляков А. В. Влияние водорода на модуль сдвига квазибинарных сплавов системы TiNi-TiCu // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 7. С. 25–29.

5. Скрябина Н. Е., Спивак Л. В. Природа деформационных эффектов при взаимодействии аморфных металлических сплавов с водородом и дейтерием // Изв. РАН. Сер. физическая. 2001. Т. 65, № 10. С. 1384–1392.

6. Spivak L. V., Skryabina N. E., Fruchart D., Cagnon L. The nature of deformation effect in metal-hydrogen systems // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 550–553.

7. Скрябина Н. Е., Спивак Л. В. Шеляков А. В. Влияние водорода на ползучесть и электросопротивление быстрозакаленных сплавов системы Ti-Ni-Cu-Hf-Zr // Вестник Пермского университета. Серия Физика. 2006. Вып. 1. С. 83–86.

8. Спивак Л. В., Хоник В. А., Скрябина Н. Е. Инициируемая введением водорода деформация аморфных сплавов // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19, вып. 17. С. 39–43.

9. Винтайкин Е. З., Голиков В. А., Носова Г. И., Шеляков А. В., Третьякова С. М., Мартенситные превращения в быстрозакаленной ленте никелида титана, легированного гафнием // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 90, № 4. С. 85–90.

10. Пещеренко М. П., Спивак Л. В. Ориентационно-упругие эффекты в системах металл-водород // Вестник Пермского университета. Серия Физика. 1999. Вып. 5. С. 24–29.

УДК 546.87.21.121

НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ВИСМУТА – МЕДИ, СОДЕРЖАЩИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕДЬ–ГАЛОГЕНИДНЫЕ СЛОИ

***Д. О. Чаркин*[1, 2], *И. Д. Харитонов*[2]**

[1] Химический факультет

[2] Факультет наук о материалах

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, стр. 1., г. Москва, 119992, Россия
Тел.: (495) 9393504; E-mail: charkin@inorg.chem.msu.ru

A novel series of layered Pb-Bi-Cu oxyhalides is reported. Their crystal structures are suggested to contain non-stoichiometric copper-halide layers with disordered copper sublattice. The boundaries of these relatively wide solid solutions are shown to be temperature-dependent. The family may be further enriched by complete substitution of lead by other cations, e.g. alkaline earths. At least some representatives are suggested to possess Cu^{+}-based ion conducting properties.

Введение

Медь-проводящие твердые электролиты представляют собой перспективное семейство, поскольку именно в этой группе соединений достигаются рекордные значения ионной проводимости порядка 1 См/см ([1], С. 229–315). Однако в аспекте возможностей применения имеются пока труднопреодолимые проблемы. Обладающие максимальной проводимостью смешанные иодид-хлориды рубидия – меди очень склонны к гидролизу, а устойчивые в этом отношении смешанные оксиды характеризуются низкими значениями проводимости [1].

Известные к настоящему моменту соединения обладают каркасными структурами. Альтернативой им могли бы стать соединения, структура которых содержит фрагменты более низкой размерности. В частности, высокая ионная проводимость или распределение катионов по нескольким слабо заселенным позициям присутствуют в структурах сложных оксохалькогенидов меди и серебра.

Структура оксосульфида LaOAgS (рис. 1) не содержит вакансий или четких каналов миграции, и природа высокой ионной проводимости до сих пор не ясна [2]. Изоструктурные соединения меди существуют, но ни в одной из посвященных им многочисленных публикаций (см. библиографию в [3]) наличие у них ионпроводящих свойств не отмечается.

Более широкие медь-халькогенидные слои обнаружены в соединениях $(Sr_2MnO_2)(Cu_{2n-\delta}S_n)$ ($n = 2$; 2.5; 3; 4; $\delta \approx 0{,}5$ [4]). Ионы меди здесь распределены по 3–4 позициям со степенью заполнения менее 50 %. Однако в отличие от α-$Cu_{2-x}S$, эти соединения не обнаруживают заметной ионной проводимости и обменивают ионы Cu^{+} лишь в электрохимических процессах [5]. Причина этого, возможно, кроется в достаточной степени ковалентности связей медь – халькоген. Это опять же указывает на большую перспективность галогенидных систем. Таким образом, в аспекте обсуждаемой проблемы представляют интерес устойчивые на воздухе соединения, структура которых содержит сильно разупорядоченные медь-галогенидные фрагменты.

В предыдущей работе [6] нами были проведены кристаллохимические аналогии между структурами оксохалькогенидов РЗЭ и оксогалогенидов висмута. Для последнего семейства характерны структурное разнообразие и ярко выраженная нестехиометрия металл-галогенидных фрагментов по ионам металла. Направленным синтезом были получены три новых оксогалоненида висмута – свинца – меди состава $Bi_{2-x}Pb_xCu_xO_2X_2$ (X — Cl, Br,

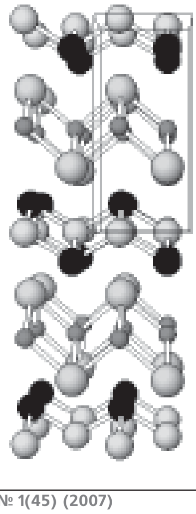


Рис. 1. Кристаллическая структура LaOAgS в шаровом представлении: La — крупные, Ag — мелкие темные шары; S — крупные, O — мелкие светлые шары.

I) со структурой типа LaOAgS и сильной нестехиометрией в позиции меди. Протяженность твердых растворов при 450 °C составила $x = 0{,}35$–$0{,}75$ для X = Cl, $x = 0{,}35$–$0{,}70$ для X = Br и $x = 0{,}40$–$0{,}55$ для X = I. Эти соединения получаются легко и воспроизводимо, устойчивы на воздухе в течение длительного времени, т. е. удовлетворяют по крайней мере части требований, сформулированных выше. Однако открытыми остаются вопросы о термической устойчивости полученных соединений, зависимости границ областей гомогенности от температуры, возможности получения других типов структур, содержащих те же или другие медь-галогенные фрагменты с дефектной подрешеткой атомов меди. Часть возможных вариантов новых структур была предложена нами в [6].

Настоящая работа является продолжением [6] и ставила целью исследование возможности расширения обнаруженного нами семейства сложных оксогалогенидов висмута – меди с дефектными слоистыми структурами. Изучали как поведение описанных твердых растворов при более высокой температуре синтеза, так и возможность образования новых соединений.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали оксид свинца PbO (желтый), оксогалогениды висмута BiOX (X = Cl, Br) и галогениды меди CuCl. BiOCl получали гидролизом $BiCl_3.2H_2O$ кипящей водой по методике [7]. BiOBr получали по оригинальной методике растворением Bi_2O_3 в концентрированной бромистоводородной кислоте до появления следов нерастворившейся твердой фазы, после чего к полученному раствору добавляли двукратное по отношению к растворенному количество Bi_2O_3, взвесь кипятили 1–1,5 ч, твердый остаток отделяли и многократно промывали водой. Галогениды меди (I) получали растворением $CuX_2{\cdot}2H_2O$ и металлической меди при нагревании в соответствующей галогеноводородной кислоте с последующим гидролизом полученного раствора большим избытком воды. Выпавший осадок многократно промывали водой, спиртом и абсолютированным бензолом, не допуская контакта влажного вещества с воздухом, после чего остаток бензола удаляли в вакууме. Полученные таким образом галогениды CuX могут храниться в плотно закрытой таре в течение нескольких месяцев, не подвергаясь окислению.

Смеси исходных веществ, взятых в заданных соотношениях, тщательно перетирали в агатовых ступках и отжигали в эвакуированных до остаточного давления 1–2 Па и запаянных кварцевых ампулах при 600 °C в течение 120 ч.

Рентгенофазовый анализ производили в фокусирующей камере-монохроматоре типа Гинье (FR-552 ENRAF-NONIUS, $CuK\alpha_1$-излучение). В качестве внутреннего стандарта использовали германий полупроводниковой чистоты.

Результаты и их обсуждение

Исследование твердых растворов $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2X_2$ (X = Cl, Br) и более сложных структур на их основе

Повышение температуры синтеза от 450 до 600 °C приводит к существенному изменению ширины областей гомогенности обоих твердых растворов со структурой дефектного LaOAgS. Для хлорида она сужается до $0{,}5 \le x \le 0{,}7$, при этом в области $x \approx 0{,}3$ образуется новая фаза, рентгенограмма которой очень близка к рентгенограмме $Pb_{0,5}Bi_{1,5}Cu_{0,5}O_2Cl_2$, но содержит дополнительные линии и индицируется в предположении примитивной тетрагональной ячейки с удвоенным параметром c. Область существования твердого раствора $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2Br_2$, напротив, расширяется до $x = 0$, т. е. включает и BiOBr. Параметры элементарных ячеек образцов, полученных при 450 и 600 °C, практически не отличаются.

Исследование возможности образования медьсодержащих твердых растворов на основе оксогалогенидов $PbBi_3O_4X_3$, структура которых (рис. 2,*а*) содержит двойные металл-галогенидные слои, оказалось успешным. Твердые растворы $Pb_{1+x}Bi_{3-x}Cu_xO_4X_3$ с предполагаемой структурой, показанной на рис. 2,*б*, образуются и в оксохлоридной, и в оксобромидной системах и устойчивы приблизительно до $x = 0{,}6$, что лишь ненамного меньше, чем для твердых растворов $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2X_2$. Параметры их элементарных ячеек приведены в табл. 1. Интересно, что в этом случае условия синтеза не приводят к изменению ширины области гомогенности, но повышение температуры от 450 до 600 °C позволяет сократить время синтеза от 10 до 5 суток. Отметим, что при 450 °C образуются и твердые растворы на основе $PbBi_3O_4I_3$, но выделить их в чистом виде не удается.

Поиск соединений с более широкими медь-галогенными слоями

Поиск вели в предположении, что эти слои обладают дефектной структурой, производной от CuCl, и имеют состав $[Cu_{n-\delta}X_{n+1}]$. Для $n = 3$ был получен достаточно протяженный твердый раствор $Pb_xBi_{2-x}Cu_{1+x}O_2Cl_3$ ($0{,}5 \le x \le 0{,}6$). Параметры тетрагональных элементарных ячеек для различных x составляют $a = 3{,}9430(3)$Å, $c = 21{,}648(5)$Å при $x = 0{,}5$ и $a = 3{,}9451(3)$Å, $c = 21{,}45(1)$Å при $x = 0{,}6$. Получить оксобромидный аналог этого соединения пока не удалось.

На найденном монокристалле была предпринята попытка рентгеноструктурного эксперимента с целью подтвердить предсказанную структуру. Найдено, что атомы свинца, висмута, кислорода и хлора занимают в структуре положения, соответствующие модели, но локализовать ато-

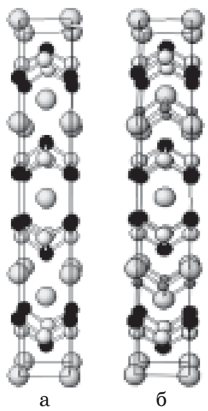
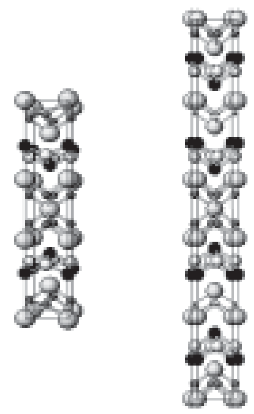

а б

Рис. 2. Кристаллические структуры $PbBi_3O_4X_3$ (а) и твердых растворов $Pb_{1+x}Bi_{3-x}Cu_xO_4Cl_3$ (б)

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $Pb_{1+x}Bi_{3-x}Cu_xO_4X_3$ (X = Cl, Br)

x	X = Cl			X = Br		
	a ± 0,001Å	*c* ± 0,01Å	*V* ± 0,1Å^3	*a* ± 0,001Å	*c* ± 0,01Å	*V* ± 0,1Å^3
0,0	3,927	27,12	418,2	3,966	28,83	453,5
0,1	3,933	27,45	424,6	3,968	29,26	460,7
0,2	3,935	27,74	429,5	3,973	29,54	466,7
0,3	3,939	28,15	436,8	3,977	29,84	472,0
0,4	3,944	28,28	439,9	3,982	30,04	476,3
0,5	3,943	28,65	445,4	3,987	30,27	481,2
0,6	3,948	28,97	451,5	3,987	30,43	483,7
0,7	3,947	29,05	452,6	Содержание основной фазы менее 60 %		



а *б*

Рис. 3. Модели кристаллических структур твердых растворов $Pb_xBi_{2-x}Cu_{1+x}O_2Cl_3$ (*а*) и $Pb_xBi_{4-x}Cu_{1+x}O_4Cl_5$ (*б*)

мы меди не удалось. Конечные значения R-факторов составили 13–15 %. На наш взгляд, это свидетельствует в пользу гипотезы о разупорядочении позиций меди в структуре, хотя для ее окончательного подтверждения необходимы дальнейшие, возможно, низкотемпературные исследования. Идеализированная модель структуры этого твердого раствора представлена на рис. 3,*а*.

Удачной оказалась и попытка синтеза соединения со структурой срастания между $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2Cl_2$ и $Pb_xBi_{2-x}Cu_{1+x}O_2Cl_3$ (рис. 3,*б*). Твердый раствор состава $Pb_xBi_{4-x}Cu_{1+x}O_4Cl_5$ существует в узком диапазоне составов $0,7 \le x \le 0,8$. Значения параметров тетрагональной объемноцентрированной решетки при $x = 0,6$ составили $a = 3,9171(3)$Å и $c = 36,373(1)$Å. Учитывая состав соединений с более простыми структурами, можно предположить, что ионы Cu^+ преимущественно заполняют пустоты в «тройных» галогенных слоях. Как и в предыдущем случае, оксобромидный аналог этого твердого раствора нами не обнаружен. Все полученные вещества устойчивы при хранении на воздухе в течение достаточно длительного времени.

Соединения свинца обладают достаточно высокой токсичностью и летучестью, поэтому нами был предпринят поиск аналогов, содержащих вместо свинца катионы щелочноземельных металлов, в частности, стронция. Замена Pb^{2+} на Sr^{2+} в слоистых оксогалогенидах висмута возможна и, как правило, не приводит к изменению типа структуры [8, 9]. Найдено, что существуют аналоги твердых растворов всех трех описанных выше типов, но при хранении на воздухе они достаточно быстро окисляются, окрашиваясь в черный цвет (что связано с появлением Cu^{2+}). Причина этого, по-видимому, в более высокой гигроскопичности соединений щелочноземельных металлов, которая отмечалась для соединений с более простыми структурами.

Резюмируя, можно сказать, что направленный синтез новых оксогалогенидов висмута – меди, содержащих слои с разупорядоченной подрешеткой ионов меди, удовлетворяют сформулированным выше требованиям усточивости на воздухе и наличия разупорядоченной подрешетки ионов меди. Дальнейшие перспективы развития этого семейства видятся в замене токсичного и летучего Pb^{2+} на $0,5(Bi^{3+} + M^+)$, M — щелочной металл (Na или K). Исследования этой возможности и ионпроводящих свойств планируются нами в дальнейшем.

Список литературы

1. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. С.-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2000.

2. Wilmer D., Jorgensen J. D., Wuensch B. J. Two-dimensional silver fast-ion conduction in (LaO)AgS // Solid State Ionics. 2000. Vol. 136–137. P. 961–966.

3. Hiramatsu H., Ueda K., Kamiya T. et al. Synthesis of single-phase layered oxychalcogenide $La_2CdO_2Se_2$: crystal structure, optical and electrical properties // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2946–2950.

4. Gál Z. A., Rutt O. J., Smura C. F. et al. Structural chemistry and metamagnetism of an homologous series of layered manganese oxysulfides // J. Amer. Chem. Soc. 2000. Vol. 128. P. 8530–8540.

5. Rutt O. J., Williams G. R., Clarke S. J. Reversible lithium insertion and copper extrusion in layered oxysulfides // Chem. Commun. 2006. Vol. 27. P. 2869–2871.

6. Charkin D. O., Moskvin D. N., Berdonosov P. S. et al. Synthesis of novel LaOAgS-type cation-deficient bismuth oxyhalides // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 413. P. 40–45.

7. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра. М.: Мир, 1985.

8. Charkin D. O., Dytyatiev O. A., Dolgikh V. A., Lightfoot P. A novel family of layered bismuth compounds. Part II. The crystal structures of $Pb_{0.6}Bi_{1.4}Rb_{0.6}O_2X_2$, X = Cl, Br, I // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 173. P. 83–90.

9. Долгих В. А., Холодковская Л. Н. Кристаллохимия слоистых оксогалогенидов и оксохалькогенидов металлов (фазы Силлена) // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 5. С. 970–985.

УДК 546.47-31

БЫСТРЫЙ МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ОКСИДА ЦИНКА В СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ

А. С. Шапорев[1,2]*, В. В. Закоржевский*[1]*, О. С. Полежаева*[2]*, В. К. Иванов*[1,2]*, А. Е. Баранчиков*[1,2]

[1] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
факультет наук о материалах,
Ленинские горы, 1, Москва, 119992, Россия
Тел.: (495) 939-10-83; факс: (495) 939-09-98; E-mail: van@inorg.chem.msu.ru

[2] Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия
Тел.: (495) 236-20-44; факс: (495) 954-12-79; E-mail:shaporev@igic.ras.ru

Novel method of highly dispersed zinc oxide powders synthesis with high photocatalytic activity via fast microwave thermolysis of zinc nitrate mixtures with inert salt matrices was proposed. The dependence of micromorphology of obtained powders on mixture composition and synthesis duration was studied. Also the relationship between the synthesis conditions and photocatalytic activity of thus synthesized ZnO was established.

Введение

Микроволновой синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. Особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом открывают широкие возможности использования микроволновой обработки для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемой микроструктурой, в частности, нанокристаллических порошков [1]. К числу уникальных возможностей микроволновой обработки, которые невозможно реализовать при обычной термической обработке веществ, можно отнести следующие: проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества и, соответственно, равномерное его нагревание, высокая скорость и низкая инерционность нагревания, возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ, возможность реализации самоограничивающегося нагревания и т. д. [2, 3]. Таким образом, микроволновая обработка является чрезвычайно перспективной для синтеза функциональных материалов.

В настоящей работе нами впервые исследована возможность твердофазного синтеза высокодисперсных порошков ZnO термолизом солей в условиях микроволнового нагрева. Как известно, оксид цинка является многофункциональным прямозонным полупроводником с уникальными электрофизическими характеристиками, вызывающим наибольший интерес в качестве перспективного материала для создания светодиодов и порошковых лазеров, излучающих в УФ-диапазоне. Помимо этого, в настоящее время интенсивно исследуется возможность использования материалов на основе оксида цинка в качестве фотокатализаторов, при этом ZnO рассматривается в качестве менее дорогостоящей альтернативы хорошо изученному диоксиду титана. Важной сферой применения фотокатализаторов является окисление ароматических органических соединений, поскольку подобная методика значительно экономичнее применяемых в настоящее время озонирования [4], разложения с использованием перекиси водорода, с использованием перманганата калия, хлорирования, электрохимического окисления [5], окисления кислородом в сверхкритических условиях [6] и др.

Основными факторами, определяющими фотокаталитическую активность неорганических материалов, являются величина удельной поверхности и время жизни фотогенерируемых свободных носителей заряда [7, 8]. Использование микроволновой обработки позволяет получать хорошо закристаллизованные порошки оксидных материалов с низкой дефектностью [9], однако вследствие значительного ускорения процессов диффузии при прямом синтезе ZnO термолизом нитрата цинка в микроволновом поле наблюдается формирование порошков с крайне низкой удельной поверхностью. В связи с этим, для предотвращения роста частиц в процессе синтеза и получения высокодисперсных порошков оксида цинка в данной работе впервые предложен метод синтеза ZnO с использованием в качестве инертных солевых матриц хлоридов щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Синтез оксида цинка проводили по следующей схеме. Раствор $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х. ч.) (10 мл раствора, содержащего известное количество нитрата цинка) приливали в алундовый тигель емкостью 95 мл, содержащий 45 г матрицы (в качестве матрицы использовали NaCl, KCl, CsCl). Тигель помещали в микроволновую печь (Samsung MR-1712, рабочая частота 2,45 ГГц, мощность 750 Вт) и обрабатывали в течение 1,5–10 мин. Далее матрицу растворяли в дистиллированной воде и центрифугированием отделяли ZnO, промывали его дистиллированной водой, а затем сушили в сушильном шкафу при 60 °C в течение 4 ч. Ряд образцов после микроволновой обработки дополнительно выдерживали в муфельной печи в течение 4 ч при 700 °C, после чего выделяли ZnO по описанной выше методике.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$-излучение, $\lambda = 1{,}54056$Å) в интервале 10–60° (2θ) с шагом 0,1°2θ и экспозицией 2 с на точку. Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS. Параметры тонкой кристаллической структуры полученных порошков определяли методом рентгенографического анализа. Для определения значений общих уширений проводили математическое описание дифракционных максимумов (100), (002) и (102) ZnO функцией Лоренца, после чего производили расчет размеров областей когерентного рассеяния по формуле Селякова – Шерера (1)

$$D,\text{ нм} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}, \tag{1}$$

где K — фактор формы частиц (принимался равным 1), λ — длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} — физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ — положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 5 %.

Для определения размеров частиц применяли метод растровой электронной микроскопии. Использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP с использованием увеличений ×5000–200000, ускоряющего напряжения 1–10 кВ. Для предотвращения накопления статического заряда на поверхность образцов напыляли углерод. Измерения удельной поверхности синтезированных порошков оксида цинка проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке «Сорбтометр-М». В качестве стандартного образца использовали порошок Al_2O_3 с известной поверхностью (73 м^2/г). Перед измерением образцы подвергали выдержке в сушильном отделении прибора при температуре 105 °C в течение 60 мин для десорбции газов с поверхности порошков. Величину удельной поверхности определяли по интегральной адсорбции азота.

Фотокаталитическую активность синтезированных порошков оксида цинка измеряли в реакции фотодеградации метилового оранжевого. Выбор метилового оранжевого в качестве модельного объекта был обусловлен тем, что он принадлежит к классу азокрасителей, которые достаточно широко используются в промышленности (в частности, в текстильной) и присутствуют в промышленных стоках. Измерения фотокаталитической активности проводили следующим образом. 60 мг фотокатализатора смешивали с 21 мл раствора метилового оранжевого (концентрация 13 мг/л) в кварцевом реакторе, после чего перемешивали на магнитной мешалке в течение часа для установления равновесия адсорбции-десорбции. Затем реактор помещали в фотолизную камеру ФК-12М и суспензию подвергали воздействию УФ-излучения при постоянном перемешивании. Перед проведением эксперимента УФ-лампу прогревали в течение 30 минут для стабилизации ее спектральных характеристик. Каждые 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 минут отбирали аликвоты (2 мл), которые затем центрифугировали для отделения раствора метилового оранжевого. Концентрацию красителя определяли с использованием с помощью спектрофотометра СФ-2000 по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 461{,}0$ нм. Концентрацию рассчитывали по закону Бугера – Ламберта – Бера

$$c = \frac{\lg T(\lambda)}{kl}, \tag{2}$$

где c — концентрация красителя, l — длина оптического пути, T — пропускание света с длиной волны λ.

Затем из зависимостей концентрации от времени рассчитывали константы скорости реакции фотодеградации (нулевого и первого порядка, в зависимости от вида кривой), и использовали данные константы в качестве количественной характеристики фотокаталитической активности образцов.

Обсуждение результатов

В процессе микроволновой обработки смесей нитрата цинка с инертными солевыми матрицами отчетливо выделяются две стадии. На первой стадии (протекавшей в течение 1–2,5 мин) наблюдалось интенсивное испарение воды, при этом температура смеси оставалась практически постоянной и составляла ~100 °C. Затем наблюдался рост температуры, и на второй стадии (при 450–600 °C) происходило разложение нитрата цинка с выделением значительных количеств оксида азота (NO_2), при этом процесс газовыделения завершался приблизительно через 5 мин после начала эксперимента. Типичная кривая зависимости температуры от продолжительности обработки показана на рис. 1. Полученные дан-

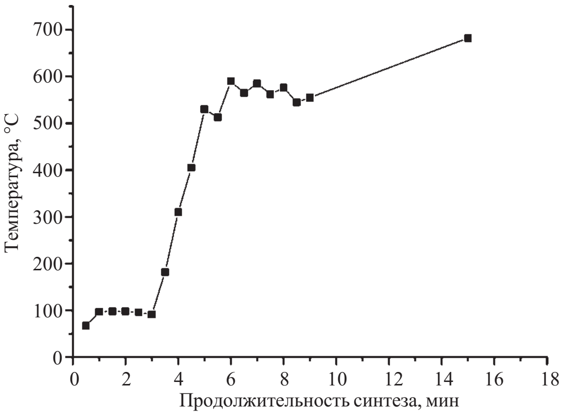


Рис. 1. Зависимость температуры реакционной смеси от продолжительности микроволновой обработки при синтезе ZnO в солевых матрицах

ные свидетельствуют о том, что после достаточно резкого (со скоростью ~250 °С/мин) роста температура стабилизировалась, и устанавливалось равновесие между подводом и отводом тепла.

Характер протекания синтеза при использовании различных солей в качестве матриц существенно различается. Как известно, температура плавления в ряду NaCl–KCl–CsCl уменьшается с 800 до 640 °С. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что в ходе микроволновой обработки реакционной смеси ее температура достигает 650–700 °С; таким образом, использование в качестве солевой матрицы относительно легкоплавкого хлорида цезия представляется нецелесообразным. Действительно, в экспериментах с использованием в качестве матрицы CsCl наблюдалось плавление соли и формирование достаточно крупных частиц ZnO. Следует отметить, что по данным рентгенофазового анализа все полученные в результате микроволновой обработки образцы представляют собой хорошо закристаллизованный однофазный оксид цинка.

Размеры ОКР оксида цинка при использовании в качестве матрицы хлорида калия составляют 130 нм, в то время как при использовании хлорида натрия в аналогичных условиях размер ОКР составляет 110 нм. Таким образом, использование более тугоплавкой соли (NaCl) позволяет получить более дисперсные порошки. Несколько больший размер ОКР оксида цинка, синтезированного в присутствии KCl, может быть объяснен тем, что температура плавления данной соли лишь немногим выше температуры реакционной смеси. При возникновении локальных перегревов («горячих точек») в микроволновом поле возможно локальное образование расплава KCl. В связи с этим для проведения дальнейших экспериментов в качестве солевой матрицы был выбран NaCl.

Нами было исследовано влияние концентрации нитрата цинка в исходной реакционной смеси на микроморфологию получаемых порошков, при этом содержание нитрата цинка в смесях составляло 1; 2,5; 5; 10 и 20 масс. %. Продолжительность синтеза во всех случаях составляла 4 мин. По данным РГА увеличение содержания $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ от 1 до 10 масс. % приводит к увеличению размеров ОКР получаемого ZnO от 80 до 115 нм.

Измерения величины удельной поверхности порошков методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) свидетельствуют о том, что с увеличением содержания $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ в реакционной смеси от 1 до 10 масс. % наблюдается снижение величины удельной поверхности оксида цинка от 4,5 до 1,2 м^2/г. По данным растровой электронной микроскопии, ZnO кристаллизуется в виде частиц с достаточно широким распределением по размерам (0,3–10 мкм), при этом уменьшение содержания нитрата цинка в смеси приводит к закономерному уменьшению среднего размера частиц. Для исследования влияния проведения продолжительной выдержки при температурах, близких к температуре син-

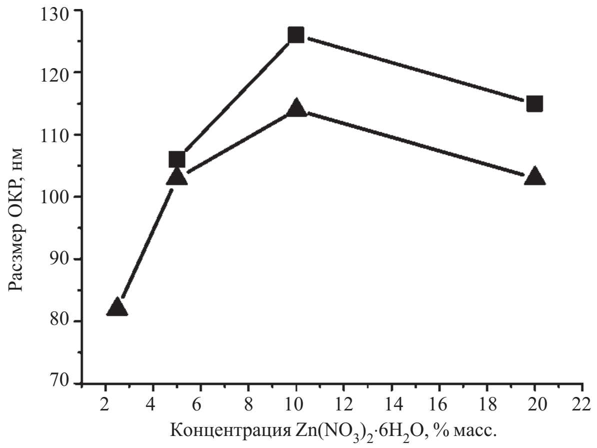


Рис. 2. Зависимость размеров ОКР от содержания нитрата цинка в реакционной смеси для порошков, синтезированных микроволновой обработкой в течение 4 мин (▲) и микроволновой обработкой с последующим отжигом при 700 °С (■)

теза, ряд образцов после микроволновой обработки дополнительно выдерживали при 700 °С в течение 4 ч в муфельной печи. Проведенные анализы полученных образцов свидетельствуют о том, что подобный отжиг не приводит к существенному изменению микроморфологии получаемых порошков по данным РЭМ, однако приводит к увеличению размеров ОКР оксида цинка на 10–15 нм.

С целью выявления влияния продолжительности микроволнового синтеза на микроморфологию получаемого оксида цинка была проведена обработка смесей, содержащих 10 масс.% $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и 90 масс. % NaCl, в течение 1,5–10 мин. Полученные результаты (рис. 3) позволяют заключить, что при снижении продолжительности обработки с 10 до 1,5 мин происходит формирование более дисперсных порошков ZnO. При этом по данным РГА размер ОКР получаемого оксида существенно уменьшается, а по данным БЭТ удельная площадь поверхности закономерно растет от 0,5 до 5 м^2/г.

Интересной особенностью микроволнового синтеза оксида цинка в солевых матрицах является формирование микротрубок ZnO, имеющих гексагональную огранку. Так, по данным растровой электронной микроскопии, все синтезированные порошки состоят из микротрубок

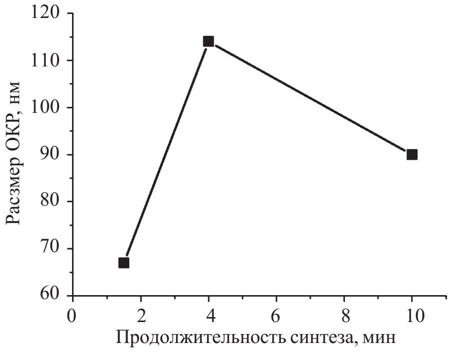


Рис. 3. Зависимость размеров ОКР синтезируемого ZnO от продолжительности микроволновой обработки (массовое содержание нитрата цинка в реакционной смеси 10 %)

(рис. 4) с характерным диаметром от 0,1 до 5 мкм и длиной от 0,3 до 10 мкм, при этом их размеры в существенной степени зависят от условий синтеза. Также необходимо отметить, что в ходе синтеза происходит заметная эрозия стенок микротрубок ZnO с разрушением крупных трубок и образованием более мелких. Данный эффект, в частности, может быть обусловлен плавлением NaCl в «горячих точках» с формированием микроэвтектик.

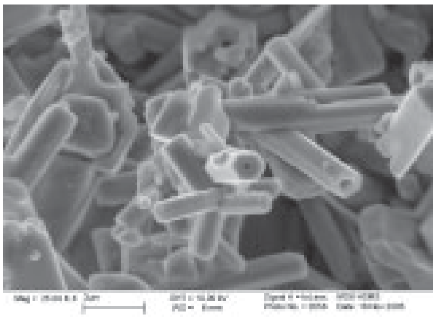


Рис. 4. Типичная микрофотография микротрубок ZnO, полученных микроволновым синтезом в солевых матрицах

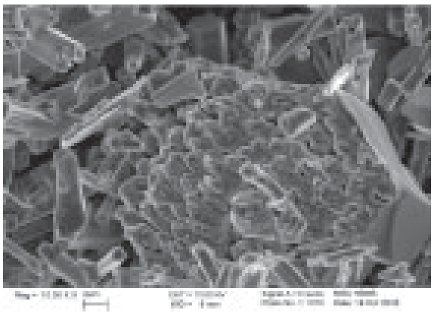


Рис. 5. Эрозия крупной частицы ZnO с образованием более мелких

Проведенные исследования фотокаталитических свойств полученных образцов позволяют утверждать, что полученные образцы обладают значимой фотокаталитической активностью несмотря на относительно низкую величину удельной поверхности. Данный факт, очевидно, объясняется крайне высокой степенью кристалличности и низкой дефектностью ZnO. Примечательна зависимость фотокаталитической активности порошков ZnO от продолжительности их обработки в микроволновом поле (рис. 6).

Как видно из приведенного графика, фотокаталитическая активность порошков практически линейно убывает при увеличении продолжительности синтеза. Данный факт может быть обусловлен как увеличением размера частиц при более длительной обработке, так и увеличением дефектности образцов. Таким образом, полученные данные указывают на то, что для получения эффективных фотокатализаторов микроволновым термолизом солей цинка в солевых матрицах необходимо проводить процесс в течение достаточно короткого времени (до 5 мин).

Выводы

В настоящей работе предложен новый метод синтеза оксида цинка быстрым микроволновым пиролизом нитрата цинка в инертных солевых

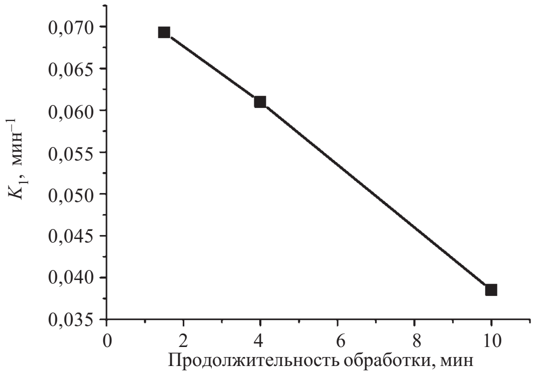


Рис. 6. Зависимость фотокаталитической активности ZnO от продолжительности микроволновой обработки

матрицах, исследована зависимость микроморфологии получаемых продуктов от типа матрицы, продолжительности синтеза, а также содержания нитрата цинка в исходной солевой смеси и изучена фотокаталитическая активность полученных образцов. Установлено, что продолжительность обработки является ключевым фактором, определяющим фотокаталитическую активность получаемого ZnO; таким образом, использование микроволнового нагрева, позволяющего проводить синтез за достаточно короткое время, представляется перспективным для синтеза хорошо закристаллизованных высокодисперсных порошков ZnO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-33042).

Список литературы

1. Stein D. E. Microwave Processing of Materials. Washington D.C.: National Academy Press, 1994.

2. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. М.: Мир, 1991.

3. Clark D. E., Folz D. C., Oda S. J., Silberglit R. Microwaves: theory and application in Material Processing // Ceramic Transc. 1995. Vol. 59. P. 24–28.

4. Yin Y., Allen H. E. In situ chemical treatment. Technology Evaluation Report. Pittsburgh, PA, USA: Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, 1999.

5. Comninellis O. Electrochemical oxidation of organic pollutants for waste water treatment // Stud. Envir. Sci. 1994. Vol. 59. P. 77–102.

6. Lee B. N., Lou J. C., Yen P. C. Catalytic wet oxidation of 2,4-dichlorophenolic solutions: activity of the manganese–cerium composite catalyst and biodegradability of the effluent stream // Water Environ. Res.: A Res. Publ. Water Environ. Fed. 2002. Vol. 74. P. 28–32.

7. Salmi M., Tkachenko N., Lamminmäki R.-J. et al. Femtosecond to nanosecond spectroscopy of transition metal-doped TiO_2 particles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2005. Vol. 175. P. 8–14.

8. Damm C., Völtzke D., Abicht H.-P., Israel G. Influence of the properties of TiO_2 particles on a photocatalytic acrylate polymerization // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2005. Vol. 174. P. 171–179.

9. Shankar K. S., Raychaudhuri A. K. Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances // Materials Science and Engineering: C. 2005. Vol. 25. P. 738–751.

УДК 546.824-31

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ОКСИДА ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

П. Е. Хохлов, А. С. Синицкий, Ю. Д. Третьяков

Факультет наук о материалах
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские Горы, 1, Москва, 119992, Россия

We report the kinetics study of dehydration of titania prepared by sol-gel method using titanium (IV) ethoxide and butoxide as precursors.

В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают нанокристаллические оксидные материалы, которые характеризуются уникальными свойствами и широкими областями применения. К таким соединениям относится диоксид титана TiO_2: будучи химически стабильным, нетоксичным и относительно недорогим материалом, он широко используются для создания газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т. д. [1]. Кроме того, диоксид титана обладает уникальными фотокаталитическими свойствами [2, 3], а благодаря высокому значению коэффициента преломления и низкой абсорбции в видимом диапазоне спектра является наиболее перспективным материалом для фотонных кристаллов [4, 5].

Для получения нанокристаллических оксидных материалов в последнее время широко применяются так называемые методы «мягкой химии» (mild chemistry) [6]. При этом высокие требования к чистоте оксидных материалов привели к использованию в качестве их прекурсоров различных органических соединений. В настоящее время наибольшее распространение получил так называемый «золь-гель метод», основанный на гидролизе алкоголятов металлов. Поскольку продукты гидролиза представляют собой гидратированные оксидные фазы, важным этапом синтеза требуемого оксидного материала является дегидратация. В связи с этим, цель настоящей работы — исследование кинетики и оценка энергетических параметров процесса дегидратации диоксида титана, полученного методом гидролиза распространенных алкоголятов титана: этилата $Ti(OC_2H_5)_4$ и бутилата $Ti(OC_4H_9)_4$.

Синтез образцов оксида титана осуществляли методом гидролиза алкоголятов титана: этилата $Ti(OC_2H_5)_4$ и бутилата $Ti(OC_4H_9)_4$ (Fluka). Соответствующий алкоголят титана и воду смешивали в мольном соотношении 1:10 и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч. Протекающие при этом превращения можно выразить суммарным уравнением

$$Ti(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4ROH,$$

где $R = -C_2H_5$ или $-C_4H_9$. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали в эксикаторе в течение нескольких недель.

Полученные образцы диоксида титана исследовали методами рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического (ДТА) анализов и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Термический анализ (ТГА и ДТА) проводили с использованием термоанализатора Perkin Elmer Pyris. Съемку проводили в политермическом режиме со скоростями нагрева $\beta = 2{,}5$, 5 и 7,5 °/мин в интервале температур 20–1000 °С на воздухе в платиновых тиглях. Масса навески составляла 20–30 мг, чувствительность метода ±0,04 мг. РЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе Leo Supra 50 VP, используя ускоряющее напряжение 5 кВ. РФА осуществляли в камере Гинье FR-552 в отфильтрованном Cu-Kα-излучении.

Согласно результатам РФА, все синтезированные образцы оксида титана находились в рентгеноаморфном состоянии. Полученные образцы оксида титана отжигали в интервале температур 100–900 °С с шагом 100 °С с изотермической выдержкой 1 ч и исследовали методом РФА. Согласно полученным результатам, образование кристаллического анатаза становится заметным при $t > 400$ °С, при температуре ~600 °С наблюдается сосуществование кристаллических анатаза и рутила, а полиморфный переход «анатаз → рутил» полностью завершается при 800 °С (рис. 1). Согласно результатам ДТА, все указанные полиморфные переходы не сопровождаются ярко выраженными тепловыми эффектами.

Согласно результатам ТГА, процесс дегидратации TiO_2, синтезированного методом гидролиза алкоголятов титана, практически полностью завершается в интервале температур 600–700 °С вне зависимости от использованного прекурсора.

Энергию активации E_a процесса дегидратации TiO_2 расчитывали с использованием метода Мержанова (метод квазиизотемических разрезов) [7]. Использование метода Мержанова иллюстрируется зависимостями, полученными при обработке экспериментальных данных ТГА оксида титана, синтезированного методом гидролиза $Ti(OBu)_4$ (рис. 2). Идея метода расчета E_a базируется на безаприорном подходе к обработке массива политермических данных и заключается в том, что на основании экспериментально

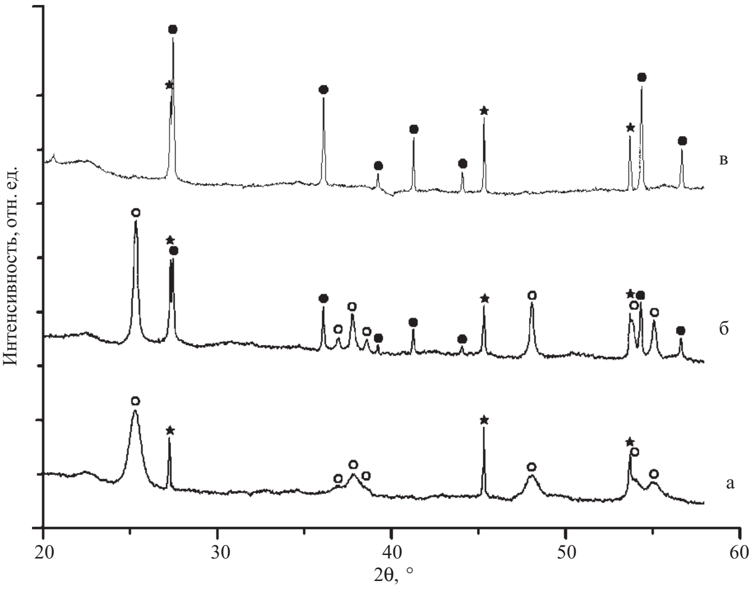


Рис. 1. Рентгенограммы образцов диоксида титана, полученных методом гидролиза $Ti(OEt)_4$. Отжиг проводился при температурах 400 °С (а), 600 °С (б) и 800 °С (в) в течение 1 ч: ○ — линии анатаза; ● — линии рутила; ★ — линии стандарта (Ge)

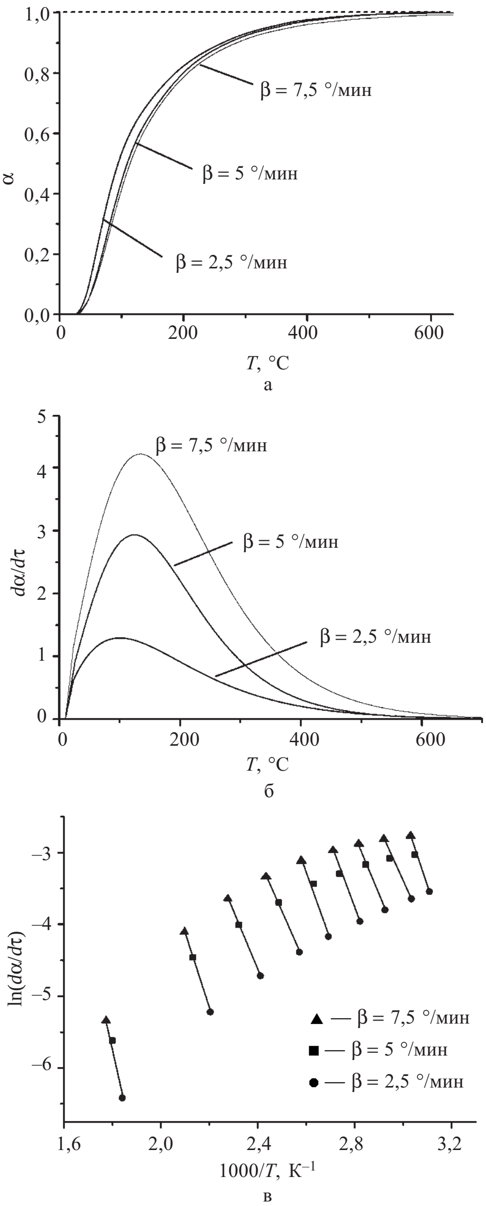


Рис. 2. Этапы обработки результатов политермического ТГА оксида титана, синтезированного путем гидролиза бутилата титана, по методу Мержанова: а — зависимость степени превращения α от температуры при различных скоростях нагрева; б — зависимость скорости дегидратации оксида титана от температуры при различных скоростях нагрева; в — зависимость $\ln(d\alpha/d\tau) = f(1/T)$ для различного уровня дегидратации оксида титана

получаемых кривых «масса вещества – температура» при различных скоростях политермического нагрева (при проведении этого эксперимента используется не менее 3 скоростей нагрева, рис. 2,*а*), в интервале степеней превращения $0 < \alpha < 1$, определяются температуры, соответствующие одинаковым значением α при фиксированных скоростях нагрева $\beta_i = \mathrm{const}$. Затем с помощью аналитического или графического дифференцирования строятся зависимость скорости изучаемого процесса $d\alpha/d\tau$ от температуры при различных скоростях нагрева (рис. 2,*б*).

Эти операции позволяют графически или аналитически найти массивы данных, необходимые для построения графиков $\ln(d\alpha/d\tau) - 1/T$ при фиксированных значениях степени превращения α (рис. 2,*в*) и, как следствие, определить значения энергий активации исследуемого процесса из приведенного соотношения:

$$E_\mathrm{a} = -R\frac{\Delta \ln(d\alpha/d\tau)}{\Delta(1/T)},$$

полученного простейшими преобразованиями уравнения Аррениуса.

На рис. 3 представлены расчетные значения энергий активации процесса дегидратации оксида титана с различной предысторией. Следует отметить, что характер изменения значений E_a при возрастании α в обоих случаях одинаков: в интервале $0{,}1 \le \alpha \le 0{,}7$ величина E_a практически не изменяется и составляет (с учетом экспериментальной и расчетной погрешностей) ~63–83 кДж/моль — в случае оксида титана, полученного гидролизом $Ti(OEt)_4$, и ~55–70 кДж/моль — в случае оксида титана, полученного гидролизом $Ti(OBu)_4$. При дальнейшем увеличении α величина E_a заметно возрастает и достигает ~85–108 и 77–96 кДж/моль соответственно.

Наблюдаемое увеличение значений E_a при $\alpha \to 1$, возможно, связано с различным характером связи «вода – оксид титана» при относительно низкой и повышенной температурах. Действительно, механизм удержания воды порошком аморфного TiO_2 до высоких температур носит, по-видимому, двойственный характер. В первом случае причиной этого процесса является развитая поверхность в высокодисперсных системах. В этом случае связь в системе «вода – твердая оксидная фаза» носит физико-химический характер (адсорбция, капиллярная конденсация и т. д.). Вторая причина — «встраивание» воды в структуру гидрофильного оксида. В этом случае в указанной выше системе, по-видимому, проявляется химический характер связи, и величина ее энергии заметно возрастает [8, 9]. Очевидно, что на начальном этапе нагрева преобладающим будет являться процесс потери воды, связанной по

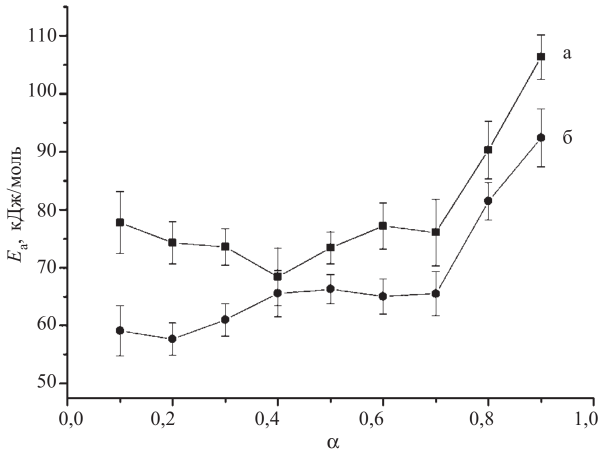


Рис. 3. Расчетные значения энергий активации процессов дегидратации оксида титана с различной предысторией: а — гидролиз $Ti(OEt)_4$; б — гидролиз $Ti(OBu)_4$

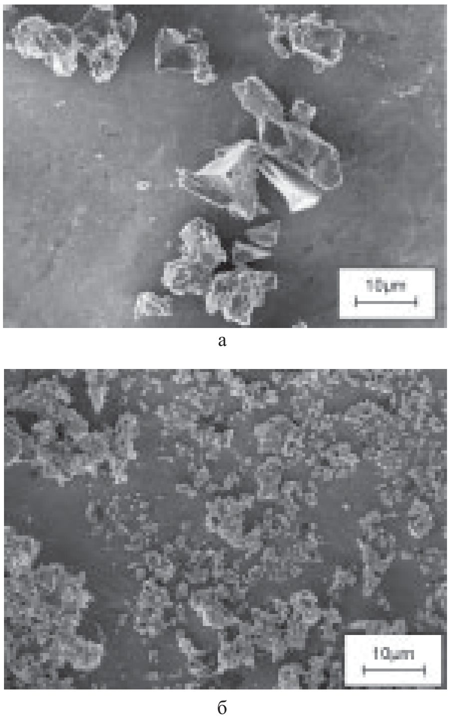


Рис. 4. Микрофотографии образцов оксида титана, синтезированных методом гидролиза (а) $Ti(OEt)_4$ и (б) $Ti(OBu)_4$

первому механизму, тогда как при более высоких температурах будет преимущественно происходить удаление воды, связанной по второму механизму.

Кроме того, результаты расчетов, согласно которым процесс дегидратации TiO_2, полученного методом гидролиза $Ti(OEt)_4$, характеризуется несколько бульшими значениями энергии активации по сравнению с $E_а$ аналогичного процесса для оксида титана, синтезированного методом гидролиза $Ti(OBu)_4$, хорошо согласуется с результатами электронной микроскопии (рис. 4).

Действительно, согласно результатам РЭМ, микроструктура порошков TiO_2, синтезированного методом гидролиза $Ti(OEt)_4$ и $Ti(OBu)_4$ различна (рис. 4). В первом случае (рис. 4,*а*) наблюдаются значительно более крупные частицы, термическое удаление воды из которых затруднено по сравнению с мелкодисперсными частицами порошка TiO_2, синтезированного методом гидролиза $Ti(OBu)_4$, наблюдаемыми во втором случае (рис. 4,*б*).

Результаты проведенных расчетов $E_а$ изучаемых процессов приведены в таблице.

Расчетные значения $E_а$ процессов дегидратации оксида титана с различной химической предысторией

Предыстория TiO_2 / Диапазон α	Гидролиз $Ti(OEt)_4$, кДж/моль	Гидролиз $Ti(OBu)_4$, кДж/моль
0,1–0,7	63–83	55–70
0,8–0,9	85–108	77–96

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-03-32778а и 04-03-39010-ГФЕН2004а). Авторы работы выражают благодарность А. В. Григорьевой за проведение термического анализа и А. В. Гаршеву за исследование образцов методом РЭМ.

Список литературы

1. Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // Дис. ... к-та хим. наук. МГУ. Москва, 2004.
2. Rajeswar K. Materials aspects of photoelectro-chemical energy conversion // J. Appl. Electrochem. 1985. Vol. 15. P. 1–22.
3. Jung K. Y., Park S. B., Ihm S. K. Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size // Appl. Catalysis. A. 2002. Vol. 224. P. 229–237.
4. Wijnhoven J. E. G. J., Vos W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania // Science. 1998. Vol. 281. P. 802–804.
5. Holland B. T., Blanford C. F., Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids // Science. 1998. Vol. 281. P. 538–540.
6. Голубко Н. В. Физико-химические характеристики реакций, лежащих в основе золь-гель метода получения диоксида титана и сложных титанатов // Автореф. дис. ... к-та хим. наук. НИФХИ. Москва, 1998.
7. Merzhanov A. G., Barzykin V. V., Shteinberg A. S., Gontkovskaya V. I. Methodological principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating // Thermochim. Acta. 1977. Vol. 21. P. 301–332.
8. Синицкий А. С., Кецко В. А., Пентин И. В., Муравьева Г. П., Ильинский А. Л., Олейников Н. Н. Дегидратация гидрофильных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах // Журнал неорг. химии. 2003. Вып. 48(3). С. 484–488.
9. Синицкий А. С., Кецко В. А., Муравьева Г. П., Олейников Н. Н. Особенности процессов дегидратации гидрофильных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах // Журнал неорг. химии. 2004. Вып. 49(6). С. 1001–1005.

УДК:546.711.620.18

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ МАНГАНИТА $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ С ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЕЙ ПЕНТОКСИДА ВАНАДИЯ

Е. А. Померанцева[1], М. Г. Козлова[1], Д. А. Семененко[1], Т. С. Ящук[1], Е. А. Гудилин[1,2], Ю. Д. Третьяков[1,2]

[1] Факультет наук о материалах

[2] Химический факультет

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские Горы, 1, Москва, 119992, Россия

Впервые получена протонированная форма нитевидных кристаллов фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой. Н-форма вискеров характеризуется образованием лабильных связей Mn–OH, повышенным значением средней степени окисления марганца и анизотропным сжатием решетки перпендикулярно направлению структурных туннелей. Одновременно существенно изменяется микроморфология вискеров, в частности, происходит расщепление на нановолокна толщиной 20–50 нм, которые в силу особенностей своего строения обладают оптимальной комбинацией механических свойств и электрохимических характеристик. Впервые получен композитный материал на основе ксерогеля пентоксида ванадия и вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$. Показано, что эффективность данного гибкого катодного материала в прототипах химических источников тока выше, чем для промышленно производимых гальванических элементов.

Введение

Большое разнообразие марганецсодержащих материалов определяется способностью марганца находиться в смешанных степенях окисления и образовывать сложные каркасные структуры, состоящие из октаэдров MnO_6 и катионов, размещающихся в пустотах каркаса [1–4]. В частности, из-за ярко выраженных катионобменных свойств сложные оксиды марганца перспективны для создания новых суперионных проводников и катодных материалов; при этом важнейшим направлением исследования является изучение структуры и свойств протонированных форм оксидов марганца [1–4]. Нитевидные кристаллы представляют собой один из наиболее перспективных классов кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств.

Ксерогели пентоксида ванадия с упорядоченной слоистой структурой являются одним из наиболее интересных типов объектов исследования в современной неорганической химии [5]. Материалы на основе ксерогелей оксида ванадия (V) (гидратированных форм полиизованадиевых кислот) и нанотубулярные формы оксида ванадия [6] вызывают значительный интерес вследствие наличия уникальных физических, а также необычных физико-химических и реологических свойств, обуславливающих возможность применения химически модифицированных ксерогелей как перспективных катодных материалов для литиевых источников тока, химических сенсоров, электрохромных материалов и катализаторов [7]. Однако в ряде случаев эксплуатация подобного перспективного материала ограничивается во многом его низкой механической прочностью.

В данной работе разработана оригинальная методика получения и исследования структуры и свойств протонированной формы нитевидных кристаллов фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, а также впервые продемонстрирована возможность практического применения данных вискеров в качестве электрохимически активных армирующих волокон для получения гибкого катодного материала на основе ксерогелей пентоксида ванадия.

Экспериментальная часть

Для роста исходных нитевидных кристаллов использовали разработанную нами ранее методику [8] изотермического испарения хлоридных флюсов (KCl) при 950 °С на воздухе. Для протонирования полученных нитевидных кристаллов проводили их обработку 0,01М–10М растворами окисляющих кислот (H_2SO_4, HNO_3), а также концентрированной азотной кислотой. Продолжительность выдерживания в конц. HNO_3 составляла 3–9 дней при комнатной температуре или 2–5 ч при 60–70 °С при одновременной обработке ультразвуком. Полученную взвесь протонированных нановискеров центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали при ~50 °С.

Коллоидные растворы оксида ванадия(V) для получения пленок композита V_2O_5-$Ba_6Mn_{24}O_{48}$ были получены ионным обменом — поликонденсацией VO_3^- в водном растворе ванадата натрия при подкислении. Образующиеся при этом полимерные формы имеют наилучшее упорядочение [9]. Для этого пропускали 0,25 М раствор ванадата натрия через колонку с катионитом (Amberlite IR112). Выходящий из колонки раствор окрашивался в желтый цвет. В течение последующих 3–4 ч под действием ультразвука вязкость раствора существенно возрастала за счет происходящей конденсации ванадиевой формы $V_2O_5 \cdot nH_2O$, и коллоидный раствор приобретал темно-красный цвет.

Армирование материала осуществлялось за счет введения нитевидных кристаллов состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$. Смешивание вискеров с коллоидным раствором геля V_2O_5 nH_2O производили в течение 2 ч с периодическим воздействием (3 раза по 25 мин) ультразвука для лучшей гомогенизации волокон и коллоидного раствора.

Пленки композита получали путем высушивания в сушильном шкафу при ~50 °С в течение 8 ч 40 мл геля в полистирольной кювете. Толщина образующихся при этом пленок составляет ~30–40 мкм. Ряд образцов был получен с применением сублимационной сушки (нагрев после замораживания в жидком азоте от -50 °С до комнатной температуры при $p = \sim 133 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 2 суток).

ИК-спектроскопические исследования образцов проводили с использованием фурье-спектрометра Perkin Elmer в диапазоне 350–7000 см$^{-1}$. Для этого 1 мг образца смешивали с сухим KBr квалификации «чистый для спектрального анализа» и прессовали в таблетки толщиной 0,1–0,2 мм.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенном рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5–25 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до ×150000.

Данные оптической микроскопии были получены на металлографическом микроскопе Eclipse 600pol (Nikon).

Термическую стабильность образцов определяли с помощью термоанализатора PYRIS Diamond (PerkinElmer) на воздухе в режиме линейно-политермического нагрева со скоростью 5 °С/мин в платиновых тиглях при массе навесок от 5 до 15 мг.

Для рентгенофазового анализа и определения параметров решетки использовали дифрактометр Huber (излучение $CuK_{\alpha1}$, геометрия на прохождение, разрешение 2Θ 0,005°, позиционный датчик, диапазон съемки 3–100 град.) и фокусирующую камеру Гинье FR-552 ($Cu_{K\alpha1}$, германий в качестве внутреннего стандарта). Расчет параметров решетки проводили с помощью пакета стандартных программ.

Электрохимические свойства при интеркаляции H^+ были исследованы с помощью потенциостата PS-7M (Elins) в потенциостатическом режиме для ячейки, состоящей из цинкового порошкового анода, целлюлозной мембраны и исследуемого катодного материала. Электролитом служил 5 М раствор KOH в ДМСО с небольшим содержанием воды. Содержание графита в непленочных образцах катодного материала составляло 20 %. Масса навески катодного материала варьировалась в интервале 10–50 мг. Потенциостат подключали параллельно нагрузке $R = 110$ Ом. Данные были приведены согласно обобщенному закону Ома $e = U(1 + r/R)$, где e — разность потенциалов источника, R — сопротивление нагрузки, r — сопротивление источника, U — разность потенциалов на нагрузке.

Результаты и их обсуждение

Получение нитевидных кристаллов манганитов $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой по методике [8] приводит к формированию как «псевдомонокристаллических» игольчатых сростков с толщиной до 5–10 микрон, так и отдельных вискеров с меньшей толщиной (до 1 микрона). Свободно растущие вискеры фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ образованы сросшимися, ориентированными в одном и том же направлении нановолокнами, плотная упаковка которых определяет габитус игл. В ряде случаев удалось также обнаружить очень тонкие отдельно растущие «непакетированные» гибкие иглы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ длиной до 1 см и диаметром 0,1–1 микрон с соотношением длины к толщине, достигающим 10^4–10^5 [8]. Они в основном образуются на поверхности хлоридного флюса, постепенно трансформируясь в пленку «войлока» толщиной 1–2 мм с хаотически переплетенными волокнами. Такой слой не является жестким и может быть легко механически отделен от ростовой таблетки после полного испарения расплава хлоридов.

Формирование протонированной формы вискеров при кислотной обработке (рис. 1) водными растворами азотной кислоты при комнатной температуре происходит достаточно медленно и через 3–5 дней может быть зафиксировано визуально в силу образования над осадком исходных вискеров коллоидного раствора, состоящего из нановолокон, толщина которых составляет 20–40 нм и длина — до 100–200 микрон. Было установлено, что образование H-формы возможно лишь для окисляющих кислот, не образующих с компонентами вискеров нерастворимых соединений. В частности, по этим показателям малоэффективным было использование серной кислоты, а соляная кислота достаточно быстро приводила к полному разрушению вискеров за счет восстановления хлорид-ионов марганцем в степени окисления +4. Обработка концентрированной азотной кислотой является наилучшим способом получения Н-формы вискеров. За счет ионного обмена происходило выщелачивание Ba^{2+} и, в силу электронейтральности, аналогичное количество протонов входило в структурные туннели вискеров. Вымывание Ba^{2+} подтверждалось с помощью качественной реакции с сульфат-ионами. Конечный продукт воздействия азотной кислоты на вискеры туннельных манганитов являлся Н-формой рассмотренных фаз и характеризовался измененной термической стабильностью, параметрами решетки и морфологией (рис. 1, 2). По данным рентгеноспектрального микроанализа содержание бария в протонированных образцах понижается до Mn : Ba = 84,4(7) ат. % : 15,5(7) ат. %, ~ 6 : 1 по сравнению с исходным значением Mn : Ba = 4 : 1.

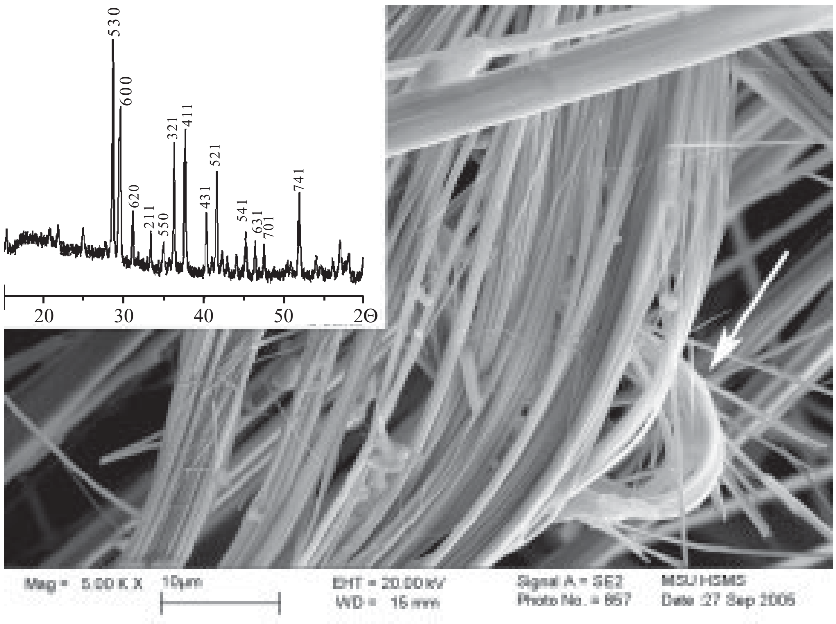


Рис. 1. Внешний вид Н-формы деламинированных нитевидных кристаллов манганитов $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученных при обработке исходных кристаллов концентрированной азотной кислотой при 25 °С в течение 7 дней. На вставке — данные рентгеновской дифракции для данного образца

Рентгенофазовый анализ Н-формы образца показывает, что сохраняются все основные рефлексы [10], характерные для данной композитной структуры ([530], [600], [620], [411], [321]) (рис.1, вставка), а также не происходит заметной аморфизации материала. Параметры решетки для образцов фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученных выдерживанием в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре в течение 3 дней, составляют a = 18,064(3) Å, c = 2,832(5) Å, т. е. существенным образом (на ~0,15 Å) меняется a исходной фазы (с 18,195(1) до 18,064(3)–18,032(1) Å), в то время как c остается практически неизменным (2,838(1)–2,831(1) Å). Такое значительное изменение a связано не только с удалением из структуры ионов бария с большим ионным радиусом, но и с увеличением средней степени окисления марганца в узлах решетки от 3,5 до 3,8–3,9 (по данными йодометрического титрования) вследствие диспропорционирования Mn(III) на Mn(IV) и Mn(II) с переходом части «каркасных» атомов марганца в виде Mn^{2+} в раствор кислоты. Аналогичное явление наблюдается при экстракции ионов щелочных металлов из голландита и литий-марганцевой шпинели оксида марганца, где диспропорционирование Mn(III) связано с окислительным типом экстракции [11].

Н-форма проявляет меньшую термическую стабильность по сравнению с исходным образцом (рис. 2). Потеря ~0,5 масс. % при температурах до 600 °С может быть связана с удалением лабильных протонов в виде воды. Так, в случае Н-формы оксида марганца типа шпинели потеря протона в виде воды происходит в интервале температур 160–240 °С [12]. Частичный набор массы при 800–900 °С скорее всего обусловлен наличием вакансий кислорода в структуре Н-формы вискеров, концентрация которых увеличивается при испарении структурной воды и уменьшается около 800 °С за счет вхождения в структуру дополнительных атомов кислорода. Около 900 °С, возможно, удаляется в виде воды (~1 масс. %) основная часть химически связанных протонов, а последняя стадия термолиза, связанная с резкой потерей массы (~2,5 масс. %), свидетельствует о выделении

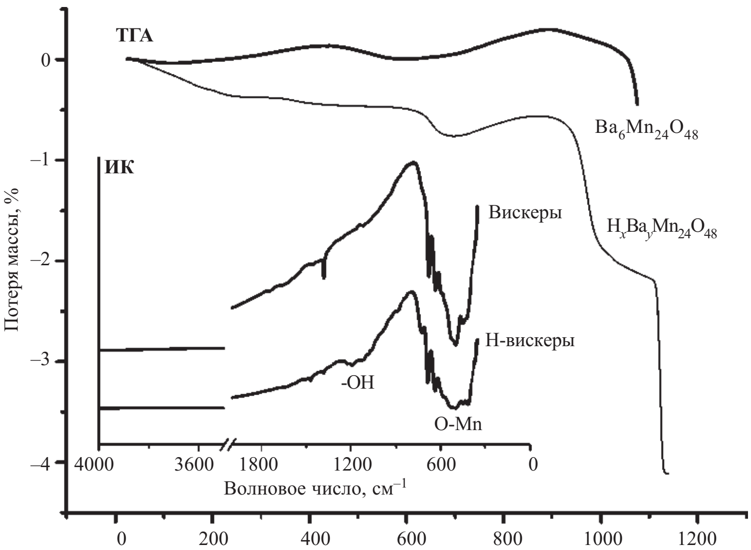


Рис. 2. Данные термического анализа фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ (потеря массы к 1150 °С не завершена) и образца этой же фазы, выдержанного в HNO_3 в течение 9 дней. На вставке — изменения ИК-спектра протонированного образца по сравнению с исходным образцом

кислорода при образовании $BaMnO_3$ и гаусманита Mn_3O_4. Для исходной фазы, не подвергавшейся кислотной обработке, такой распад наблюдается на ~200 °C выше в силу большей концентрации бария, который стабилизирует Mn(IV) в структуре.

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 2, вставка) образцы не содержат адсорбированной или гидратной воды. Колебания 750–400 см$^{-1}$ соответствуют решеточным колебаниям Mn-O [13], наблюдавшимся также для голландита и тодорокита. Некоторое смещение положения и слабое изменение интенсивностей колебаний решеточных Mn-O происходит вследствие изменения локальной структуры, которое может быть связано с образованием Mn-вакансий в вискерах при диспропорционировании Mn(III) в кислой среде. Колебания ~1100 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям решеточных -OH-групп.

Химическое модифицирование вискеров при кислотной обработке приводит одновременно к существенному морфологическому модифицированию — деламинированию вискеров с образованием нановолокон толщиной 20–40 нм (рис. 3). Причинами данного явления могут быть возникновение внутренних напряжений в силу изменения параметров решетки при вхождении протонов в структурные туннели, присутствие эффекта травления вискеров в районе микроструктурных дефектов (границ контакта волокон, составляющих псевдомонокристаллический вискер), а также диспропорционирование в кислой среде Mn(III). Рентгеновский анализ протонированной формы показывает, что сжатие кристаллической структуры происходит анизотропно, перпендикулярно направлению туннелей, и, соответственно, направлению роста вискеров, что и приводит к продольному расщеплению. На рисунке 3 показана возможная схема расщепления вискеров под действием кислоты. Таким образом, кислотная обработка приводит к появлению наноразмерных нитевидных кристаллов вследствие деламинирования исходных вискеров.

При взаимодействии туннельного манганита бария с кислотой возможны несколько механизмов протонирования: окислительная или восстановительная интеркаляция, а также ионный обмен, который не должен приводить к изменению средней степени окисления марганца. Согласно полученным данным при взаимодействии как вискеров, так и порошкообразной формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с кислотой раствор обогащается ионами бария, а на поздних стадиях выщелачивания изменяет свою окраску. При этом, по данным ИК (рис. 2, вставка), протоны, вошедшие в структуру, не обладают кислотным характером и, скорее всего, фиксируются внутри структурных туннелей в силу образования связей Mn-O–H, что хорошо согласуется с литературными данными [12, 13]. Существенное повышение средней степени окисления марганца позволяет исключить из рассмотрения восстановительную интеркаляцию, при которой избыточные по отношению к стехиометрическому соотношению H^+ и Ba^{2+} протоны могли бы входить в структуру и протонировать марганец-кислородные полиэдры, что приводило бы к существенному понижению степени окисления марганца. Наиболее вероятен другой сценарий протекания процесса, при котором происходит диспропорционирование Mn(III) на Mn(IV), остающийся в стенках туннелей, и Mn^{2+}, переходящий в раствор. Таким образом, в стенках туннелей фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ формируются дефекты, представляющие собой отсутствующий атом марганца и часть его координационного кислорода, при этом также искажается ближайшее

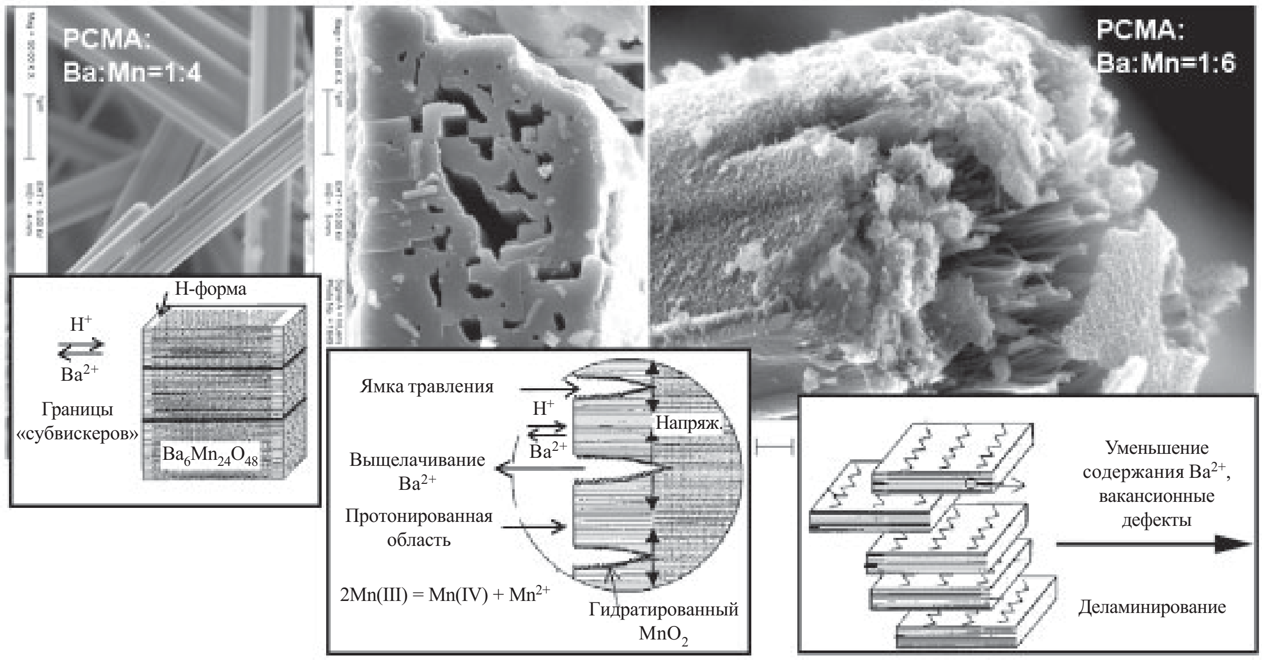


Рис. 3. Схема процесса деламинирования нитевидных кристаллов при выдерживании их в концентрированной азотной кислоте

координационное окружение ионов марганца, располагающихся вокруг такого дефекта:

$$Ba_6Mn_{24}O_{48} + 18H^+ = \left(Ba_3\lozenge_3\right)\left\{Mn_{18}\nabla_6\right\}\left[O_{36}\square_6\left(OH\right)_6\right] + $$
$$+ 3Ba^{2+} + 6Mn^{2+} + 6H_2O,$$

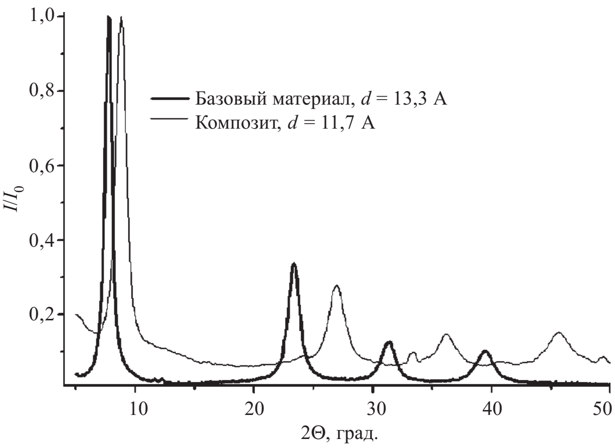
где ◊ — незанятые позиции в подрешетке Ba, образовавшиеся в результате ионного обмена (протонирования), ∇ — дефекты (вакансии) в подрешетке марганца, □(OH) — вакансия в кислородной подрешетке, взаимодействующая с гидроксил-ионами, образовавшимися при протонировании октаэдров MnO_6 и диспропорционировании Mn(III).

Согласно литературным данным [14], протоны связей Mn-OH обладают достаточно большой лабильностью, что приводит к возникновению ионной проводимости в ряде туннельных оксидов марганца. Электрохимическая активность и уникальные механические свойства позволили использовать протонированную форму вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в качестве армирующего материала для создания композитного катодного материала на основе ксерогеля на основе пентоксида ванадия.

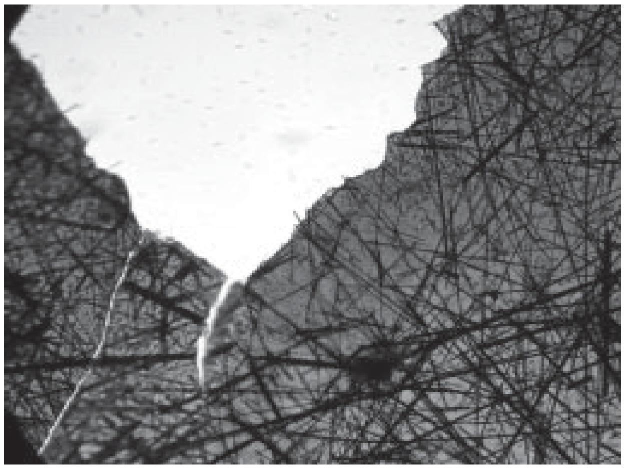
При образовании композита (рис. 4) не происходит существенного нарушения упорядоченной структуры лент V_2O_5 данной лиотропной жидкокристаллической системы (ксерогеля) по сравнению с исходными (неармированными) пленками, то есть, по всей видимости, не должно происходить снижение потенциальной емкости ксерогелевой матрицы. Данные термического анализа (ТА) полученных пленок позволяют оценить общее содержание воды в образцах. Суммарная потеря массы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при нагревании до температур 500 °C соответствует составу $n = 1{,}7–2{,}1$ для исходного ксерогеля и $n = 1{,}5–1{,}8$ для замещенного. Конечный продукт разложения, по данным РФА, соответствовал кристаллическому V_2O_5 (ASTM, № 75-457).

По данным сканирующей электронной микроскопии на поверхности пленок видны частично упорядоченные, удлиненные, сильно анизотропные частицы, близкие по размерам «лентам» геля пентоксида ванадия [7]. При деформировании такого композита энергия расходуется на разрыв и «выдергивание» отдельных вискеров из ксерогеля, что существенно рассеивает энергию и не позволяет деформации распространяться.

На рис. 5 приведены данные падения потенциала на нагрузке, подключенной к электрохимическому элементу. Потенциал начала разрядки для элементов, содержащих катодную массу «Дюрасел», вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, их протонированную форму и композитный материал соответственно составлял 1,62; 1,4; 1,57; 1,52. Таким образом, функциональные характеристики химического источника тока, использующего гибкий катодный материал на основе пентаксида ванадия с армирующими волокнами не хуже, а в ряде случаев лучше, чем аналогичные характеристики продаваемых образцов химических источников тока данного класса.



а



б

Рис. 4. а — внешний вид образца гибкого электродного материала (пентоксида ванадия, армированного вискерами состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, показано стрелкой); б — данные РФА исходного ксерогеля и армированного материала

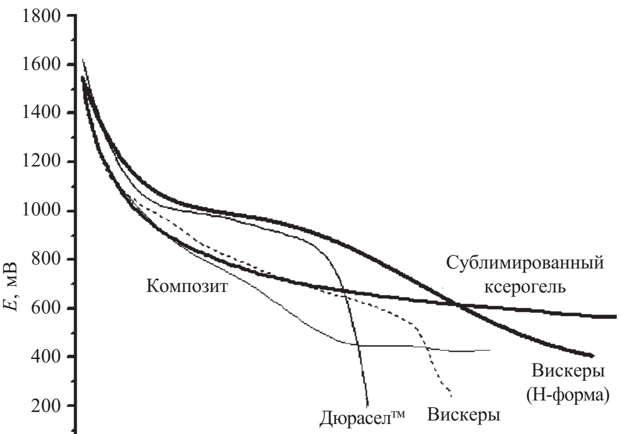


Рис. 5. Катодные характеристики образцов в сравнении с используемыми в промышленности материалами ($R = 110$ Ом, $m = 60$ мг)

Заключение

Таким образом, образование Н-формы вискеров сопровождается анизотропным уменьшением параметров решетки на ~0.15 Å перпендикулярно направлению структурных туннелей. Существенное изменение параметров решетки связано с ионным обменом ~5 ат. % бария на H^+ (30 % всего бария, находящегося в структуре), а также с повышением средней степени окисления марганца от +3,50 до +3,85. Установлено, что вхождение протона в структуру происходит не в форме свободных ионов гидроксония, замещающих эквивалентное количество Ba^{2+}, а сопровождается образованием связей Mn-OH. При этом кислотная обработка приводит также к диспропорционированию части Mn(III) с образованием вакансионных дефектов в подрешетках марганца и кислорода. В протонированнной форме фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ протоны связей Mn–OH обладают достаточно большой лабильностью, что приводит к возникновению ионной проводимости. Установлено, что эффективность полученного гибкого катодного материала в прототипах химических источников тока выше, чем для промышленно производимых гальванических элементов, что позволяет сделать вывод о перспективности использования данных материалов в качестве катодных материалов химических источников тока.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РФФИ (грант № 04-03-32827) и ФЦНТП (гос. контракт № 02.434.11.2007). Авторы выражают благодарность А. В. Гаршеву, А. В. Кнотько, Н. В. Лыскову, Н. В. Саполетовой, А. Ю. Великодному, Меледину А. А., Вересову А. Г. (МГУ) за неоценимую помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Tretyakov Yu. D., Goodilin E. A., Pomerantseva E. A., Pyorishkov D. V., Itkis D. M.// Russian Chemical Reviews. 2004. Vol. 73(9). P. 954.
2. Rao C. N. R. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 1.
3. Feng Q. I., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 319.
4. Feng Q. I., Yanagisawa K., Yamasaki N. // J. Porous Mater. 1998. Vol. 5. P. 153.
5. Julbe A., Farrusseng D., Guizard C. // Separation & Purification Technology. 2001. Vol. 25. P. 11–24.
6. Chandrappa G. T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., Livage J. // Catalysis Today. 2003. Vol. 78. P. 85–89.
7. Pelletier O., Davidson P. Borgaux C., Coulon C., Regnault S., Livage J. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 5295–5303.
8. Goodilin E. A., Pomerantseva E. A., Krivetsky V. V., Itkis D. M., Hester J., Tretyakov Yu. D. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 1614–1620.
9. Pyoryshkov D. V., Grigorieva A. V., Goodilin E. A., Semenenko D. A., Volkov V. V., Dembo K. A., Tretyakov Yu. D. // Doklady Chemistry. 2006. Vol. 406, No. 2. P. 203–208.
10. Boullay Ph., Hervieu M., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 132. P. 239.
11. Liu Z., Ooi K. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 3696.
12. Paik Y., Osegovic J. P., Wang F., Bowden W., Grey C. P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 9367.
13. Dyer A., Pillinger M., Harjula R., Amin S. // Chem. Mater. 2000. Vol. 10. P. 1867.
14. Balachandran D., Morgan D., Ceder G. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 166. P. 91.

УДК 541.133

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО–ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ ZrO_2–Bi_2CuO_4–Bi_2O_3

Н. В. Лысков, Ю. Г. Метлин, К. И. Астафьева*, Ю. Д. Третьяков*, Л. С. Леонова, Ю. А. Добровольский*

Институт проблем химической физики РАН
пр. акад. Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
Тел.: (496) 522-16-57, факс: (496) 522-16-57, e-mail: lyskov@icp.ac.ru

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, г. Москва, 119992, Россия

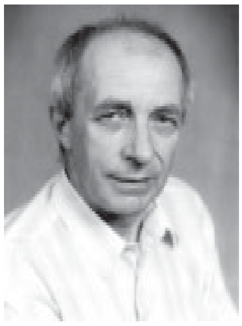
Лысков
Николай Викторович

Сведения об авторе: кандидат хим. наук.

Образование: факультет наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова (2003 г.).

Область научных интересов: твердые электролиты, материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью, топливные элементы.

Публикации: 10 научных работ.



Метлин
Юрий Глебович

Сведения об авторе: кандидат хим. наук, заместитель заведующего лабораторией.

Образование: химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова (1966 г.).

Область научных интересов: синтетические подходы создания новых функциональных материалов, твердые электролиты, материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью.

Публикации: более 100 научных работ.

Астафьева
Ксения Игоревна

Сведения об авторе: студентка 3-го курса факультета наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова.

Область научных интересов: твердые электролиты, материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью.

Публикации: 2 научные работы.

Третьяков
Юрий Дмитриевич

Сведения об авторе: доктор хим. наук, заведующий лабораторией, заслуженный профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, академик РАН, декан факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова.

Образование: химический факультет, Ростовский государственный университет (1954 г.).

Область научных интересов: создание функциональных материалов, включая новые типы нанокомпозитов, твердых электролитов, магнитных полупроводников, высокотемпературных сверхпроводников.

Публикации: свыше 600 научных трудов, 60 патентов и авторских свидетельств.

Леонова
Людмила Сергеевна

Сведения об авторе: кандидат хим. наук.

Образование: химико-технологический факультет, Уральский политехнический институт (1961 г.)

Область научных интересов: твердые электролиты, ионный транспорт, электродные процессы, топливные элементы, сенсоры.

Публикации: более 150 научных работ.

Добровольский
Юрий Анатольевич

Сведения об авторе: кандидат хим. наук, заведующий лабораторией.

Образование: факультет химии и технологии редких и рассеянных элементов и материалов электронной техники, Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (1985 г.)

Область научных интересов: твердые электролиты, ионный транспорт, электродные процессы, топливные элементы, сенсоры.

Публикации: более 150 научных работ.

Thermal and thermomechanical behavior of «(ZrO_2)–(Bi_2CuO_4 + 20 wt. % Bi_2O_3)» (50–80 vol. % of ZrO_2) oxide composites were studied. Conductivity of these materials was measured by impedance spectroscopy in the temperature range 700–800 °C at oxygen partial pressure 37–$2.1\cdot10^4$ Pa. Contributions of electronic and ionic partial conductivities was also estimated. Composite with 50 vol. % of ZrO_2 was tested as an oxygen separation membrane. It was shown that values of selective oxygen flow are about $(2.2–6.3)\cdot10^{-8}$ mol/($cm^2\cdot s$) at temperatures 750–800 °C. Thus it is evident that these materials are promising for technological applications.

Введение

В настоящее время интенсивный поиск и изучение материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью обусловлены перспективностью их использования в качестве элементов различных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), мембраны для сепарации кислорода, керамические мембранные реакторы, электролизеры), достоинством которых являются высокие КПД и экологическая чистота.

Смешанная электронно-ионная проводимость может быть свойством как самого материала (однофазный образец) в силу особенностей его состава и структуры (как в случае манганитов, ферритов и кобальтитов со структурой перовскита) [1], так и организовываться при смешении двух компонентов, один из которых является ионным, а другой – электронным проводником (композит). И если однофазные материалы со смешанной проводимостью уже исследованы достаточно хорошо, то композитные материалы представляют как теоретический, так и практический интерес. Особо перспективными, на наш взгляд, являются композиты, в которых при плавлении одного из компонентов существует возможность образования тонких жидких прослоек, образующих связанную сеть каналов. Такие каналы после кристаллизации эвтектики могут служить диффузионными путями для движения ионов. В этом аспекте наиболее интересна система ZrO_2–Bi_2CuO_4–Bi_2O_3, индивидуальные особенности компонентов которой позволяют надеяться, что композитные материалы на ее основе будут обладать высокими транспортными характеристиками: купрат висмута и оксид висмута должны обеспечить высокую смешанную электронно-ионную проводимость, а диоксид циркония — требуемую механическую прочность в условиях предплавления проводящих компонентов.

Методика эксперимента

Композиты «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2) синтезировали керамическим методом. В качестве исходных реагентов использовали цирконил азотнокислый ($ZrO(NO_3)_2\cdot2H_2O$, оксиды висмута (Bi_2O_3) и меди (CuO) квалификации «х. ч.». Диоксид циркония ZrO_2 получали разложением $ZrO(NO_3)_2$ при 900 °C в течение 5 ч. Смесь Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3 готовили механическим смешением соответствующих количеств Bi_2CuO_4, синтезированного керамическим методом по методике, описанной в [2], и Bi_2O_3 с последующим отжигом при 720 °C в течение 10 ч на воздухе. Смеси «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» гомогенизировали в агатовой ступке под слоем ацетона. Для лучшего спекания оксидных смесей в них добавляли 10 % водный раствор поливинилового спирта (ПВС), используемый в качестве связки. После изостатического прессования при давлении 3000 кг/см^2 в таблетки (∅8 мм, h = 1–2 мм) и бруски (4 мм × 10 мм × 2 мм) их спекали при 730 °C в течение 20 ч на воздухе. Средняя плотность полученных образцов составила 75 % от теоретической величины.

Рентгенофазовый анализ смесей осуществляли в камере-монохроматоре типа Гинье FR-552 (CuK_α-излучение, Ge — внутренний стандарт). Полученные рентгенограммы оцифровывали и с помощью программы «LX 40P» преобразовывали графическое изображение в распределение интенсивностей в зависимости от угла 2И. Обработку результатов и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием программ «STOE WINXPOW (Version 1.04)» и «Powder–2». Для идентификации соединений использовали рентгенографическую базу данных JCPDS PDF–2.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (ТГА и ДТА) проводили на термоанализаторе Perkin Elmer PYRIS Diamond TG–DTA. Для проведения эксперимента использовали Pt-тигли. Навески исследуемых образцов составляли 10–30 мг. Съемку кривых ТГА и ДТА осуществляли в режиме линейного политермического нагрева со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 950 °С на воздухе. В качестве внутреннего стандарта использовали Al_2O_3.

Термическое расширение образцов изучали методом дилатометрии. Фиксирование изменений линейных размеров образцов производили ИК-датчиком линейных перемещений ЛИР-14 (точность 1 мкм).

Электропроводность композитов «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» измеряли методом комплексного импеданса (Elins Z-350m) в симметричной электрохимической ячейке:

$$\mathrm{Au},\ p_{O_2}\ /\ \text{композит}\ /\ \mathrm{Au},\ p_{O_2}$$

в диапазоне частот 0,1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 300 мВ. Измерения проводили в диапазоне температур 700–800 °С в интервале парциальных давлений кислорода 37–2,1·10^4 Па. Парциальное давление кислорода в системе контролировали потенциометрическим датчиком на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$.

Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости через керамическую мембрану проводили по методике [3], основанной на анализе потока газа с помощью квадрупольного масс-спектрометра (Quadrex 200 (Германия)), а именно на сравнении концентраций N_2 и O_2 в исходном аргоне и в прошедшем через образец, находящийся под градиентом парциального давления кислорода: 10^{-3} атм (Ar)/0,21 атм (воздух), что позволяет рассчитать общие потоки газов в системе. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Плотности селективного потока кислорода j_{O_2} моль/(см^2·с) рассчитывали по формуле:

$$j_{O_2} = j_{Ar}\left(\Delta C_{O_2} - 0{,}23\Delta C_{N_2}\right)\big/ S,$$

где j_{Ar} — поток аргона в системе, ΔC_{O_2} и ΔC_{N_2} — изменение концентрации кислорода и азота по отношению к исходному содержанию в Ar, S — площадь рабочей поверхности образца. Вклад молекулярного проникновения O_2 рассчитывали по изменению концентрации N_2. Коэффициент 0,23, учитывающий разницу градиентов и коэффициентов молекулярной диффузии для N_2 и O_2, принимали независимым от температуры.

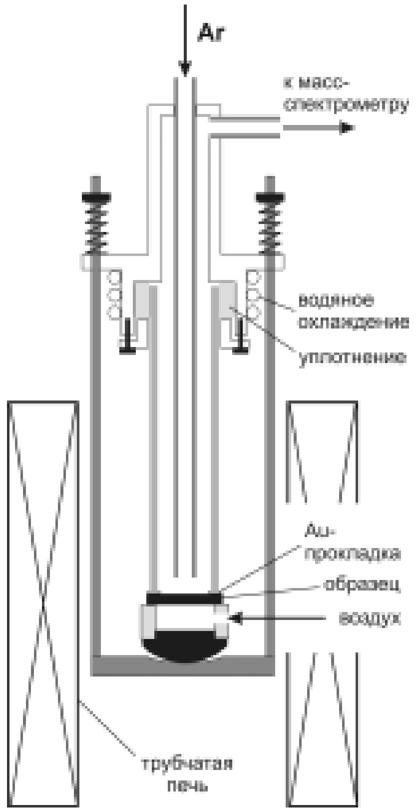


Рис. 1. Схема установки для измерения кислородной проницаемости

Результаты и обсуждение

Известно, что оксид висмута обладает высокой химической активностью по отношению к большинству оксидных фаз. Согласно фазовой диаграмме, приведенной в [4], в системе Bi_2O_3–ZrO_2 наблюдается малая растворимость ZrO_2 в различных модификациях Bi_2O_3 с фазовым разделением при комнатной температуре, но при этом не было зафиксировано образование ни одного соединения. В работе [5] высказано предположение о существовании ряда твердых растворов $Zr_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}$ в интервале $x = 0{,}3$–1, основанное на очень большой растворимости ZrO_2 в β-Bi_2O_3. Однако это предположение не было подтверждено экспериментально авторами других работ [4]. В более поздней работе [6] (в отличие от [5]) было заявлено, что при температурах выше 750 °С устойчивыми остаются только два соединения: ZrO_2 и $Bi_{1,84}Zr_{0,16}O_{3,08}$ со структурой, подобной в-Bi_2O_3. Аналогичные результаты получены в [7], где установлено существование серии твердых растворов $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ ($0{,}05 \le x \le 0{,}17$) с дефектной структурой флюорита, плавление которых происходит при температурах порядка 860 °С.

Для уточнения фазового состава образцов, используемых в нашей работе, предварительно изучалось взаимодействие оксидов висмута и циркония. До отжига наблюдалась двухфазная смесь моноклинных модификаций Bi_2O_3 и ZrO_2 (рис. 2). Однако после термической обработки рефлексы, относящиеся к моноклинной модификации Bi_2O_3, исчезли. При этом появилось несколько рефлексов (отмеченных звездочкой), которые индицируются в тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 7.658(1)$ Å, $c = 5.846(6)$ Å. Согласно имеющимся литературным данным, эта фаза относится к ряду твердых растворов $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ с дефектной структурой флюорита, подобной β-Bi_2O_3 [7]. В случае композита «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) после спекания были получены трехфазные смеси на основе ZrO_2 (моноклинная модификация), Bi_2CuO_4 и твердого раствора $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ (рис. 3).

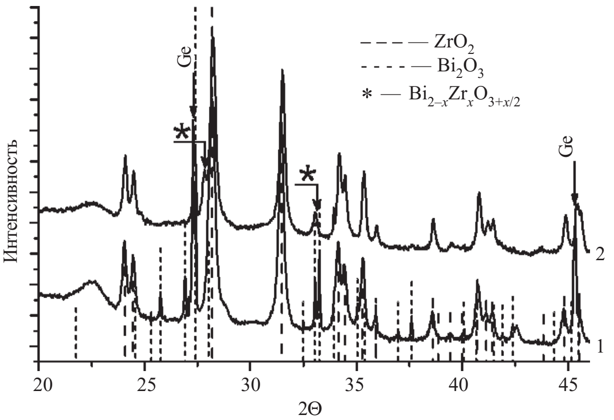


Рис. 2. Рентгенограммы смеси Bi_2O_3 и ZrO_2 до и после термической обработки при 730 °С в течение 20 ч: 1 — до термообработки; 2 — после термообработки

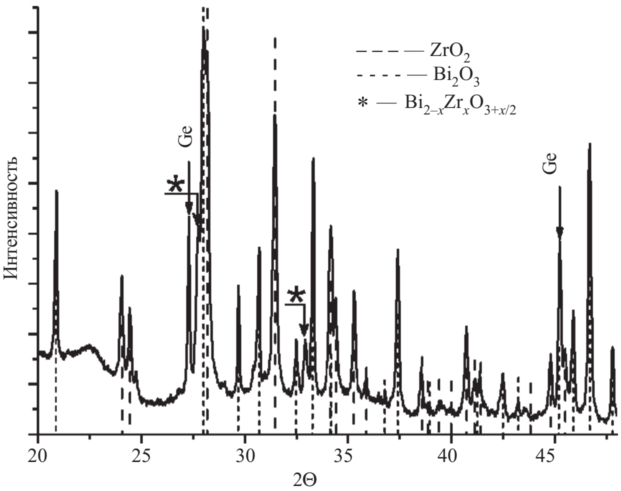


Рис. 3. Рентгенограмма композита «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) после термической обработки при 730 °С в течение 20 ч

Исследование термического поведения композитов показало (рис. 4), что до 800 °С никаких термических эффектов не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры появляются 2 эндотермических эффекта, экстремумы которых приходятся на 813(±2) и 849(±5) °С. Первый эффект, начало которого приходится на 800 °С, относится к плавлению эвтектики между твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4, а

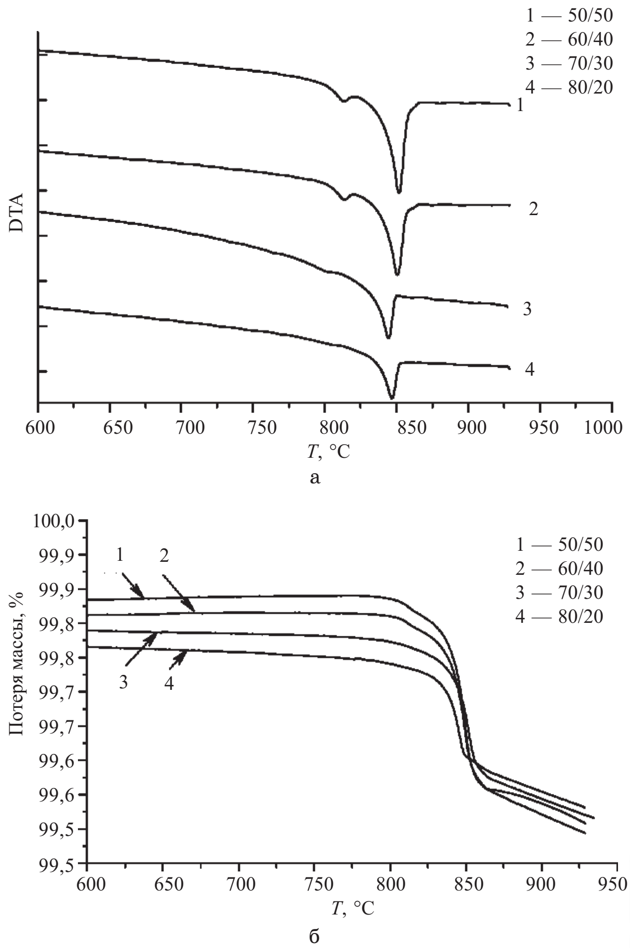


Рис. 4. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) композитов «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2)

второй — к плавлению Bi_2CuO_4. Потери массы не наблюдается до 813(±2) °С. Однако дальнейшее нагревание приводит к потере массы на ~0,5 %, что связано с перитектическим распадом Bi_2CuO_4 с выделением кислорода.

На рис. 5 представлены дилатометрические кривые термического расширения исследуемых композитов в интервале температур 400–800 °С. Зависимости относительного расширения в указанном интервале температур имеют линейный характер без каких-либо характерных особен-

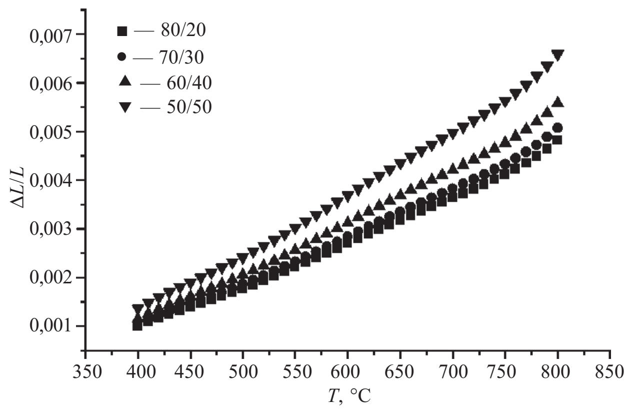


Рис. 5. Температурная зависимость относительного расширения композитов «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2)

ностей. В табл. 1 приведены величины КТР композитов, рассчитанные из представленных кривых методом МНК, а также КТР Bi_2CuO_4, различных модификаций Bi_2O_3 и твердого электролита $ZrO_2(Y_2O_3)$, взятые из литературных данных [8–10]. Важно отметить, что КТР для составов 60 и 70 об. % ZrO_2 достаточно близки к величинам для $ZrO_2(Y_2O_3)$. Это позволяет надеяться, что при возможном использовании композитов такого состава в качестве электродного материала для ТОТЭ совместно с твердыми электролитами на основе допированного ZrO_2 будет обеспечиваться необходимая термическая совместимость в течение циклов «нагрев – охлаждение».

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения (α) композитов «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2), Bi_2CuO_4, различных модификаций Bi_2O_3 и твердого электролита $ZrO_2(Y_2O_3)$

Состав (x = об. % ZrO_2)	Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^6$, К$^{-1}$
x = 50	400–800	12,7
x = 60	400–800	10,8
x = 70	400–800	9,7
x = 80	400–800	9,3
Bi_2CuO_4	527–727	10,1 [8]
α-Bi_2O_3 δ-Bi_2O_3 β-Bi_2O_3 γ-Bi_2O_3	25–730 730–825 650–500 640–25	11,0 [9] 23,0 [9] 24,0 [9] 20,0 [9]
$ZrO_2(Y_2O_3)$	27–1000	10,0 [10]

Электропроводность композитов «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2) измеряли в диапазоне температур 700–800 °С при парциальных давлениях кислорода p_{O_2}, изменявшихся в интервале от $2{,}1 \cdot 10^4$ до 37 Па. Сначала исследуемый образец нагревали до температуры 800(±10) °С. Выбор этой температуры обусловлен необходимостью образования эвтектической жидкости за счет плавления проводящего компонента композита, вследствие чего в объеме материала формируется непрерывная сеть жидких каналов, обеспечивающая в дальнейшем необходимый порог протекания для ионов кислорода. Затем ступенчато охлаждали, измеряя импеданс ячейки после изотермической выдержки в течение 1 ч на каждом шаге.

Для описания процессов электронного и ионного переноса в смешанном проводнике на основе литературы, посвященной частотному анализу импеданса [11, 12], использовали эквивалентную электрическую схему (ЭЭС) (рис. 6). Основными элементами представленной ЭЭС являются: R_e — электронное сопротивление, R_i — ионное сопротивление, R_{gb} — сопротивление границ зерен, C_{gb} — емкость границ зерен, R_F — сопротивление переноса заряда через границу электрод/композит (контактное сопротивление), Z_W — элемент Варбурга, характеризующий диффузию ионов кислорода через границу электрод/композит, C_{dl} — емкость двойного слоя на границе электрод/композит.

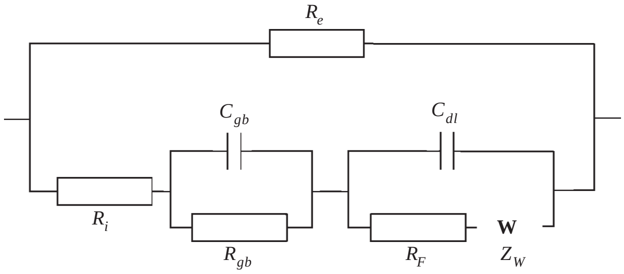


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема, используемая для описания смешанной электронно-ионной проводимости композитных материалов

На рис. 7 представлен типичный годограф импеданса ячейки с композитной керамикой «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» и описывающая его кривая, рассчитанная из ЭЭС. При бесконечно большой частоте вследствие того, что все частотнозависимые элементы импеданса стремятся к нулю, ЭЭС упрощается, и сопротивление ячейки (R_{cell}), отсекаемое на действительной оси Z' при $\omega \to \infty$, будет равно $R_{cell} = \dfrac{R_i R_e}{R_i + R_e}$. При частоте, стремящейся к нулю, сумма сопротивлений ионной составляющей цепи станет много больше, чем электронное сопротивление, и весь основной ток пойдет через него. В итоге, при низких частотах $R_{cell} = R_0 = R_e$.

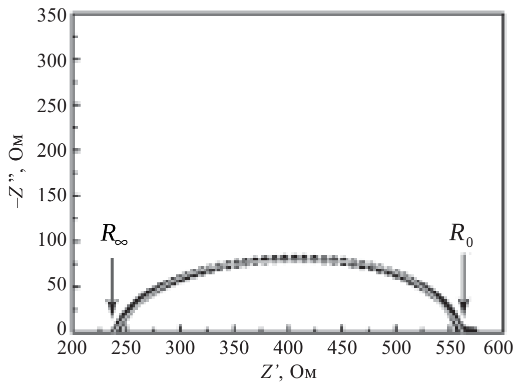


Рис. 7. Годограф импеданса ячейки с композитом «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) при 703 °С и описывающая его теоретическая кривая, рассчитанная из ЭЭС (рис. 6).

Для доказательства приведенных выше утверждений была исследована зависимость электропроводности композита «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) от толщины образца. Если судить по полученным зависимостям (рис. 8), то на воздухе, скорее всего, это утверждение имеет место. Об этом свидетельствуют следующие факты: во-первых, и высоко-, и низкочастотные (рис. 8,*а* и *б* соответственно) отсечки имеют линейные зависимости от толщины. В связи с этим можно сделать следующие выводы. Во-первых о слабом влиянии независящих от толщины параметров ЭЭС R_F и Z_W на низкочастотный участок импедансного спектра. Во-вторых, вольтамперные характеристики имеют линейный характер и не зависят от скорости развертки (рис. 9): влияние R_F должно было бы привести к тафелевской зависимости ($\eta = a + b\lg i$, где η — перенапряжение, i — ток, a и b — константы), а влияние диффузионного импеданса — к зависимости от скорости развертки потенциала. Следует отметить, что низкочастотные отсечки импеданса хорошо совпадают с наклоном вольтамперной зависимости (рис. 8,*б* и 9).

На рис. 10 представлены трехмерные диаграммы, на которых можно проследить динамику изменения электропроводности сразу от двух параметров: температуры и p_{O_2}. Зависимости $\lg\sigma - T^{-1}$ линейны и имеют термоактивационный характер. Кажущиеся энергии активации, рассчитанные из представленных зависимостей методом МНК, приведены в табл. 2. Как видно, энергии активации при постоянном p_{O_2} не зависят от состава композита. С уменьшением парциального давления кислорода наблюдается рост величины энергии активации, при этом также растут сами величины общей проводимости (рис. 10). Зависимости изотерм $\lg\sigma - \lg p_{O_2}$ имеют вид, близкий к линейному и описываются уравнением типа: $\lg\sigma = A - 1/4\lg p_{O_2}$. Величина тангенса угла наклона, равная (−1/4), свидетельствует об образовании однократно ионизированных вакансий кислорода ($0 \Leftrightarrow V_O^{\bullet} + 1/2O_2 + e'$).

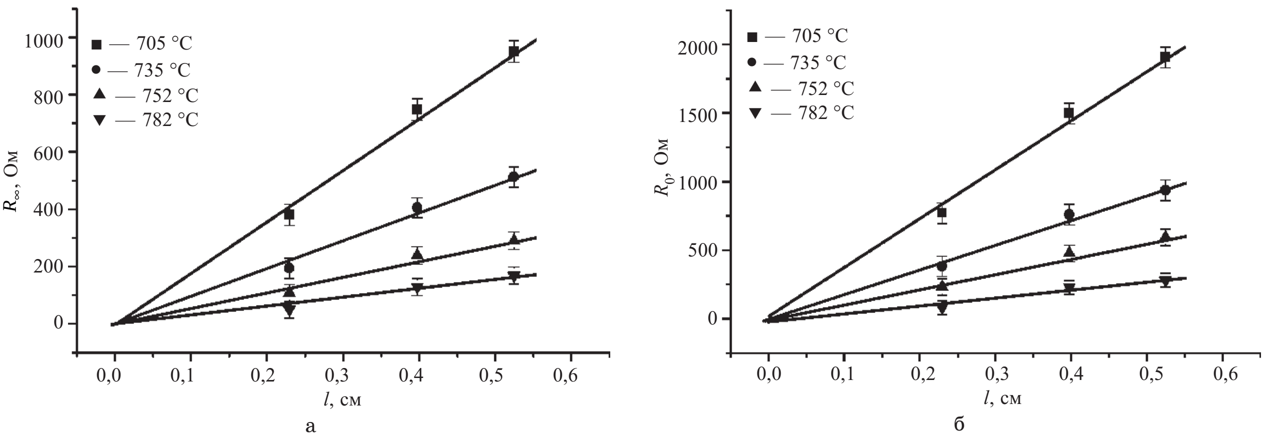


Рис. 8. Величины высоко- (R_∞) и низкочастотных (R_0) отсечек в зависимости от толщины композита «(ZrO_2) – – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) при различных температурах на воздухе

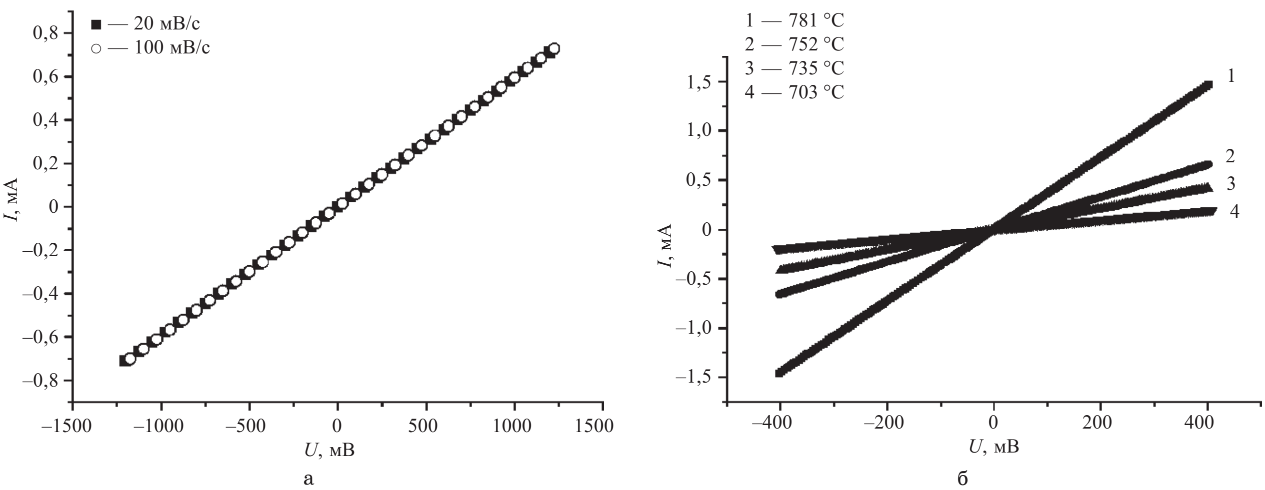


Рис. 9. Вольтамперные характеристики композита «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (70 об. % ZrO_2) на воздухе: а — в зависимости от скорости развертки при 711 °C; б — при различных температурах

Таблица 2

Кажущиеся энергии активации E_a(эВ) (±0,03) общей проводимости композитов «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2) при различных p_{O_2}

Состав (об. % ZrO_2)	Парциальное давление кислорода p_{O_2}, Па					
	$2{,}1\cdot10^4$	2363	1050	404	135	37
50	2,42	2,43	2,56	2,66	3,07	3,73
60	2,44	2,45	2,59	2,68	3,09	3,70
70	2,42	2,44	2,55	2,67	3,09	3,73
80	2,41	2,47	2,58	2,60	3,09	3,75

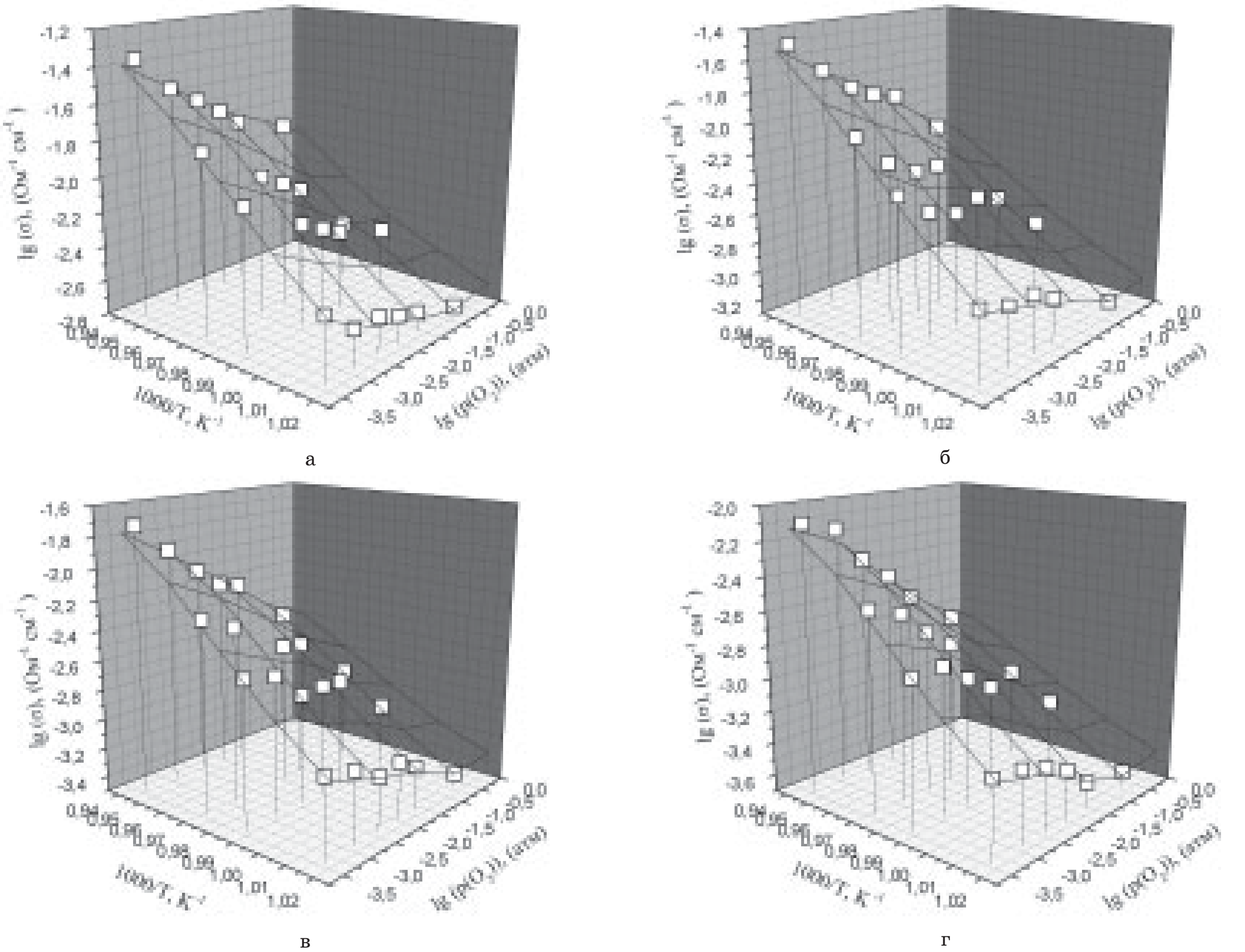


Рис. 10. Зависимость электропроводности композитов «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (50–80 об. % ZrO_2) от температуры и парциального давления кислорода при различном содержании ZrO_2 (об. %): а — 50; б — 60; в — 70; г — 80

В связи с этим повышение электропроводности композитов при пониженных p_{O_2} объясняется одновременным увеличением концентрации электронных носителей заряда и кислородных вакансий.

Электронную и ионную составляющие проводимости рассчитывали методом частотного анализа годографов импеданса [11, 12]. Следует отметить, что определенные из величин электронной и ионной проводимости числа переноса ионов кислорода (t_O) в композитах варьировались в интервале от 0,40 до 0,55 и от состава не зависили, поскольку состав проводящей фазы в композите практически не изменяется.

На рис. 11 представлена зависимость селективного кислородного потока через керамическую мембрану на основе композита «50 об.% ZrO_2 + 50 об.% (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» толщиной $d = 0{,}25$ см. Важно отметить, что предварительно на рабочую поверхность мембраны наносили и затем вжигали Pt-пасту, которая использовалась в качестве катализатора. Это связано с тем, что исследуемая мембрана не обладает достаточной каталитической активностью для протекания реакции обмена кислородом с газовой фазой, чтобы обеспечить регистрируемые величины селективного кислородного потока. В интервале температур 750–800 °С величины селективного потока кислорода растут от $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ до $6{,}3 \cdot 10^{-8}$ моль/(см^2·с). Полученные величины сравнимы и даже в некоторых случаях превосходят кислородную проницаемость перовскитов на основе кобальтитов лантана-стронция [1].

Таким образом, полученный результат свидетельствует о перспективности технологического

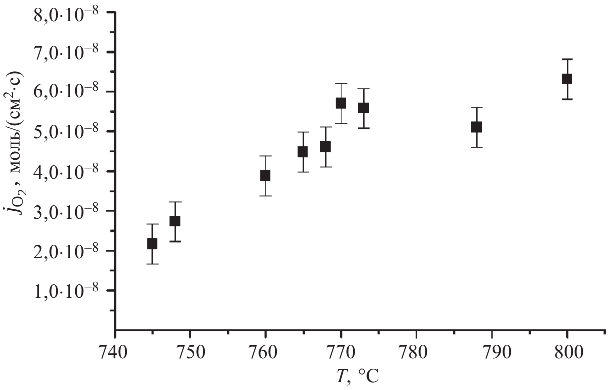


Рис. 11. Зависимость селективного кислородного потока через композитную керамическую мембрану состава «50 об.% ZrO_2 + 50 об.% (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» от температуры ($d = 0{,}25$ см)

использования композитов в качестве мембран для устройств разделения газов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-03-32701а и № 05-03-32715а) и Фонда «Научный потенциал».

Список литературы

1. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Naumovich E. N. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides // J. Sol. St. Electrochem. 1999. Vol. 3. P. 303–326.

2. Лысков Н. В., Метлин Ю. Г., Белоусов В. В., Третьяков Ю. Д. Эволюция микроструктуры и проводимости композитов Bi_2CuO_4–Bi_2O_3 вблизи температуры плавления эвтектики // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 569–601.

3. Муйдинов Р. Ю. Селективные кислородные мембраны на основе перовскитов со смешанной проводимостью: получение, структура и свойства // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.ЕВ. Ломоносова, 2005.

4. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. Phase diagrams for ceramics / Ed. by M. K. Reser. American Ceramic Society, Westerville, Ohio. 1964. P. 128.

5. Hung F. Fluoritmischphasen der Dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid // Zeitschrift fuer Anorganishe und Allgemeine Chemie. 1964. Vol. 333. P. 248–255.

6. Sorokina S. L., Sleight A. W. New phases in the ZrO_2-Bi_2O_3 and HfO_2-Bi_2O_3 systems // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33. P. 1077–1081.

7. Abrahams I., Bush A. J., Simon C. M. C., Krok F., Wrobel W. Stabilisation and characterization of a new β_{III}-phase in Zr-doped Bi_2O_3 // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1715–1721.

8. Kharton V. V., Nikolaev A. V., Naumovich E. N., Vecher A. A. Oxygen ion transport and electrode properties of $La(Sr)MnO_3$ // Solid State Ionics. 1995. Vol. 81. P. 201–209.

9. Sammes N. M., Tompsett G. A., Naefe H., Aldinger F. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity // J. Europ. Cer. Soc. 1999. Vol. 19. P. 1801–1826.

10. Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // Solid State Ionics. 2004. Vol. 174. P. 135–149.

11. Букун Н. Г., Укше А. Е., Укше Е. А. Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 1. С. 110–166.

12. Lai W., Haile S. M. Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical analysis of mixed conductors: a case study of ceria // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, No. 11. P. 2979–2997.

УДК 546.824-31
544.653.23

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО TiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ АНОДНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

Д. И. Петухов, И. В. Колесник, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков

Факультет наук о материалах
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, г. Москва, 119992, Россия

Ordered arrays of titania nanotubes were synthesized via anodic oxidation of titanium foils in glycerol electrolyte containing NH_4F using various voltages: form 10 to 30 V. Anodic titania films were characterized by SEM, XRD and thermal analysis. Ordered arrays of nanotubes were characterized by small angle neutron scattering. It was found that parameters of porous structure depend on voltage. Also, the addition of surfactant (sodium lauryl sulphate) to electrolyte allows to achieve better ordered porous structures.

Введение

В настоящее время огромное внимание исследователей всего мира привлечено к изучению свойств пористых оксидных пленок, находящих широкое применение в качестве функциональных материалов. Интерес, проявляемый к оксиду титана, связан с его уникальными физическими и химическими свойствами, например, такими, как уникальная смачиваемость, сенсорные и оптические свойства, биологическая совместимость. Кроме того, оксид титана обладает высокой фотокаталитической активностью, позволяющей реализовать процессы очистки поверхностей, воды и воздуха от загрязнений, в результате чего образуются нетоксичные продукты [1].

Для получения тонких оксидных пленок используются самые различные методы: нанесение из растворов (dip-coating и spin-soating), электрофорез, осаждение из газовой фазы. Однако наиболее интересной микроструктурой обладают пленки оксида титана, полученные путем анодного окисления металлического титана в присутствии растворяющего электролита (впервые синтезированы в 1999 г. профессором Цвилингом [2]). Такие пленки состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. Диаметр этих трубок можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от параметров окисления. Как правило, в качестве растворяющего электролита для синтеза пленок используют электролит, содержащий фторид ионы — раствор фторида аммония или плавиковой кислоты.

На сегодняшний день существуют три поколения нанотрубок TiO_2, полученных электрохимическим окислением. При переходе от одного поколения к другому толщина оксидных пленок увеличивается. Этого можно достигнуть за счет контроля pH в течение всего процесса окисления. Для контроля pH в электролит добавляют компонент, поддерживающий фиксированное значение pH (сульфатный или фосфатный буферный раствор) [3]. Кроме того, чтобы снизить локальные флуктуации pH, можно использовать вязкий электролит, например, глицерин. В результате снижения локальных флуктуаций pH удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками диаметром 65 нм [4].

Свойства пористых пленок TiO_2 на сегодняшний день изучены плохо. Так, не исследованы условия, способствующие самоорганизации трубок в упорядоченные домены с гексагональным упорядочением пор – явление, характерное для пористого оксида алюминия, образующегося в результате анодного окисления [5]. Кроме того, практически отсутствуют исследования, посвященные изучению влияния параметров, при которых проводиться окисление, на микроструктуру пленок. Для исследования некоторых свойств (например, изучение свойств поверхности методом капиллярной конденсации азота или газопроницаемости) и для практического применения необходимо синтезировать пленки толщиной не менее 50 мкм, обладающие высокоупорядоченной структурой. В работе был впервые применен подход, связанный с добавлением в электролит поверхностно-активного вещества (ПАВ) — додецилсульфата натрия. Предполагалось, что анионы $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ будут сорбироваться на аноде и уменьшать скорость химического растворения TiO_2 в плавиковой кислоте, а также способствовать увеличению упорядоченности структуры нанотрубок за счет снижения флуктуаций pH в близи границы TiO_2/электролит. Кроме того, упорядоченность пористой структуры и ее параметры в зависимости от условий синтеза были исследованы методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для синтеза пористого оксида титана была использована титановая фольга (толщина 0,25 мм, 99 %), Для получения ровной поверхности пластинка была отпрессована под давлением 12 т/см^2, а затем отполирована до зеркального блеска на алмазной пасте АСМ 0,5/0 НОМ.

Анодное окисление титана проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 (V = 0–299 В, I = 0–299 мА). Вспомогательным электродом служила Pt проволока, а рабочим электродом Ti — пластинка. Окисление проводили в 0,5 % (по массе) растворе NH_4F в глицерине при 0 °С с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке, а также в растворе NH_4F (х. ч.) в глицерине (х. ч.), содержащем 0,5 % додецилсульфата натрия (х. ч.). Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий: линейный рост напряжения со скоростью 0,2 В/с до постоянного значения и окисление в течении 15 ч при постоянном напряжении, которое варьировалось в пределах от 10 до 30 В.

После окисления полученные пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Отделение пленки TiO_2 от подложки проводили путем селективного растворения металлического титана в растворе брома в метаноле (1 мл Br_2 на 10 мл CH_3OH).

Термическую модификацию проводили путем отжига оксидной пленки на воздухе при температуре 500 °С в течение 3 ч, температура нагрева и охлаждения 1 °С/мин.

Для исследования упорядоченности пористой структуры использовался метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН, нейтронный реактор FRG-1 Геестахт, Германия. Пучок рассеянных нейтронов (длина волны $\lambda = 0{,}58$ нм, $\Delta\lambda/\lambda = 0{,}1$, отклонение $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ радиан) регистрировали с помощью координатного детектора с разрешением 256×256 точек). В данном случае этот метод является уникальным инструментом для исследования упорядочения пор в структуре пленок, так как для них характерен параметр повторяемости (межплоскостное расстояние) более 10 нм. Данный метод исследования обладает еще и тем преимуществом, что несет информацию сразу о большом участке образца, то есть характеризует его в целом, в то время как растровая электронная микроскопия позволяет наблюдать лишь локальную структуру поверхности. Кроме того, образцы были исследованы методами растровой электронной микроскопии (микроскоп Leo Supra 50VP, напряжение на ускоряющем электроде 1–30 кВ; использованные увеличения — от ×1000 до ×400000), просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Leo 912 AB Omega, напряжение на ускоряющем электроде 120 кВ, образцы диспергировали в водном растворе щавелевой кислоты (0,3 моль/л) с помощью ультразвука, а затем наносили на медные сеточки с пористым углеродным покрытием и высушивали на воздухе), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М (шаг сканирования по 2θ 0,1–0,01°, время накопления сигнала 1–2 с) на CoKα-излучении ($\lambda_{ср} = 1{,}78897$ Å); идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS)) и термогравиметрического анализа (термоаналитическая система Diamond Pyris (Perkin Elmer); для проведения эксперимента использовали платиновые тигли. Навески образцов составляли 1–1,5 мг при точности непрерывного взвешивания 0,1 мг; скорость нагрева составляла 1°/мин. Перед проведением анализов были отсняты базовые линии ТГ и ДТА. Для этого вместо образца в тигель помещали 2 мг прокаленного при 1500 °С оксида алюминия.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные, характеризующие упорядоченную пористую структуру пленок TiO_2: значения вектора рассеяния q и параметра d — межплоскостное расстояние в упорядоченной двумерной системе пор. Параметр d был рассчитан из данных МУРН по формуле $d = \frac{2\pi}{q}$. В таблице также приведены соотношения между параметрами $\frac{d_{100}}{d_{110}}$ и $\frac{d_{100}}{d_{210}}$.

Выводы о симметрии, в которой должны упорядочиваться поры, были сделаны из этих соотношений. Образцы с потенциалом окисления ниже 20 В обладают тетрагональной упорядоченностью пористой структуры, так как соотношение рефлексов $\frac{d_{100}}{d_{110}} \approx 1{,}5$ (близко к $\sqrt{2}$). Факт тетрагонального упорядочения пор можно объяснить тем, что при низких потенциалах окисления дисперсия среднего радиуса пор достаточно высока. В результате плотная гексагональная упаковка реализуется труднее, и более предпочтительной становится тетрагональная упаковка пор, которая является менее плотной. Кроме того, для образцов, окисленных при потенциале менее 20 В, в графике зависимости интенсивности от q не было обнаружено рефлекса, соответствующего d_{210}, а интенсивность пика соответствующего d_{110} мала, что может говорить о том, что пленки, синтезированные при напряжении менее 20 В, обладают сильно дефектной структурой.

Таблица 1

Параметры структуры синтезированных пленок

Образец	q_{100}, нм$^{-1}$	d_{100}, нм	q_{110}, нм$^{-1}$	d_{110}, нм	q_{210}, нм$^{-1}$	d_{210}, нм	$\frac{d_{100}}{d_{110}}$	$\frac{d_{100}}{d_{210}}$
TiO_2_ls_20 В	0,065	96,7	0,118	53,2	0,174	36,1	1,815	2,677
TiO_2_30 В	0,064	98,2	0,107	58,7	0,17	37,0	1,672	2,656
TiO_2_ 25 В	0,071	88,5	0,12	52,4	0,19	33,1	1,690	2,676
TiO_2_20 В	0,08	78,5	0,12	52,4	0,193	32,6	1,500	2,413
TiO_2_15 В	0,1	62,8	0,154	40,8	—	—	1,540	—
TiO_2_10 В	0,168	37,4	0,259	24,3	—	—	1,540	—

Образцы, окисленные при напряжения выше 20 В, и образец, окисленный при напряжении 20 В с добавлением в электролит додецилсульфата натрия, по данным МУРН обладают гексагонально упорядоченной системой пор.

Данные, приведенные в таблице, говорят о том, что с увеличением напряжения, при котором происходит окисление, увеличивается параметр *а* гексагональной структуры. Этот факт объясняется тем, что при увеличении напряжения в поре увеличивается локальное значение pH, и следовательно, увеличивается скорость растворения TiO_2. Таким образом, при увеличении напряжения растет внутренний радиус поры. Толщина стенки поры равна удвоенной толщине барьерного слоя, а толщина барьерного слоя увеличивается с ростом напряжения, так как увеличивается скорость роста оксидной пленки за счет увеличения скорости диффузии иона O^{2-}. При этом скорость химического растворения аморфного оксила титана с образованием $[TiF_6]^{2-}$ остается постоянной. Таким образом, при росте напряжения увеличивается толщина нанотрубок TiO_2. Синтезированные пленки также были исследованы методом растровой электронной микроскопии. По данным РЭМ толщина пленки практически не зависит от времени, в течение которого проводится окисление. Слабое влияние времени окисления на толщину пленки можно объяснить сравнительно высокой скоростью химического растворения оксида титана в плавиковой кислоте.

Обобщение данных РЭМ было использовано для расчета внутреннего диаметра и расстояния между центрами пор пленок пленок пористого оксида титана, которые приведены в табл. 2. Расстояния между центрами пор, рассчитанны по данным РЭМ, хорошо согласуются с расстояниями между центрами пор, полученными по данным МУРН. Из данных РЭМ не удалось вычислить внутренний диаметр пор для пленок, полученных при напряжениях менее 20 В. На микрофотографиях (рис. 1) видно, что нанотрубки закрыты сверху. Это связано с тем, что в электролите есть равновесие растворение-осаждение оксида титана, а в поре наблюдается градиент pH: чем ближе к барьерному слою, тем pH меньше. Таким образом, за счет локального изменения pH комплекс $[TiF_6]^{2-}$, образованный на нижней поверхности поры, может распадаться при выходе из поры с осаждением гидратированного аморфного оксида титана. Так же за счет того, что оксид титана имеет бóльшую атомную плотность, чем металлический титан, в пленке возникают механические напряжения. При малых радиусах пор механические напряжения могут приводить к сжатию трубки и закрытию одного из ее концов. При высоких напряжениях скорость генерации ионов H^+ достаточно высокая, и, следовательно, ионы достаточно быстро покидают пору и по всей длине поры pH является достаточно низким, таким образом, при выходе из поры комплекс $[TiF_6]^{2-}$ не разрушается.

Таблица 2

Внутренний диаметр нанотрубок для различных образцов

Образец	Внутренний диаметр пор, нм	Расстояние между центрами пор, нм
TiO2_ls_20 В	49	97
TiO2_30 В	68	100
TiO2_ 25 В	56	90
TiO2_20 В	50	71
TiO2_15 В	—	60
TiO2_10 В	—	40

На рис. 1,*а*–4,*а* приведены микрофотографии пленок оксида титана, на рис. 1,*б*–4,*б* — микрофотографии поверхности металлического титана после отделения пленки TiO_2. Данные об упорядоченности структуры полученные методом МУРН, согласуются с данными РЭМ. На микрофотографиях поверхности металла после отделения пленки видны области тетрагонального упорядочения для образцов, окисленных при напряжениях менее 20 В, и области гексагонального упорядочения для пленок, окисленных при напряжении больше 20 В.

Данные РЭМ свидетельствуют о том, что добавление к раствору электролита поверхностно-активного вещества не изменяет величину внутреннего диаметра пор, а изменяет толщину стенок между порами. Возможным объяснением такого эффекта является изменение кинетической и диффузионной подвижности иона титана и кислорода в процессе анодного окисления металлического титана. Очевидно, что толщина стенки между двумя формирующимися порами равна удвоенной толщине барьерного слоя, которая определяется диффузионными длинами O^{2-} и Ti^{4+}. С геометрической точки зрения кратчайшим расстоянием между жидкой фазой и метал-

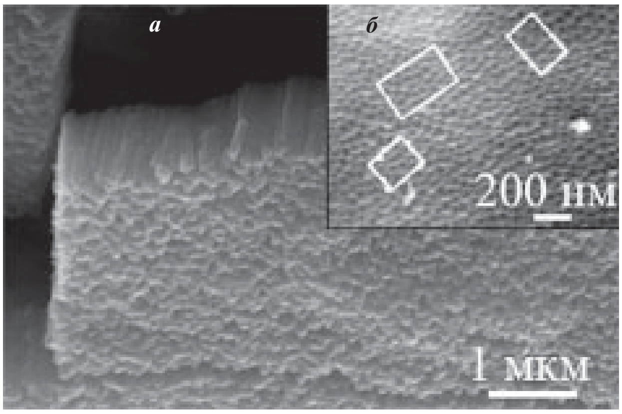


Рис. 1. а — пленка TiO_2 $U = 10$ В; б — поверхность металлического титана после отделения пленки

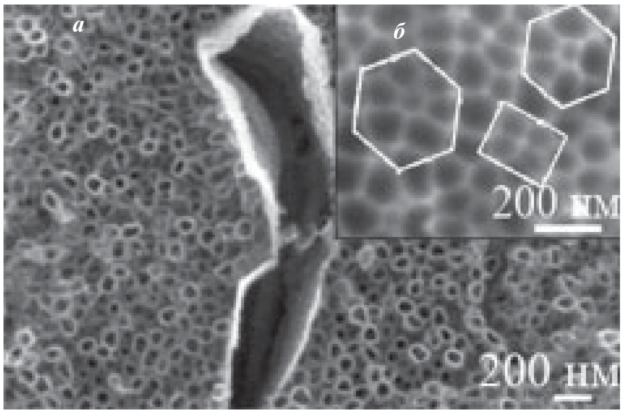


Рис. 2. а — пленка TiO_2 $U = 20$ В; б — поверхность металлического титана после отделения пленки

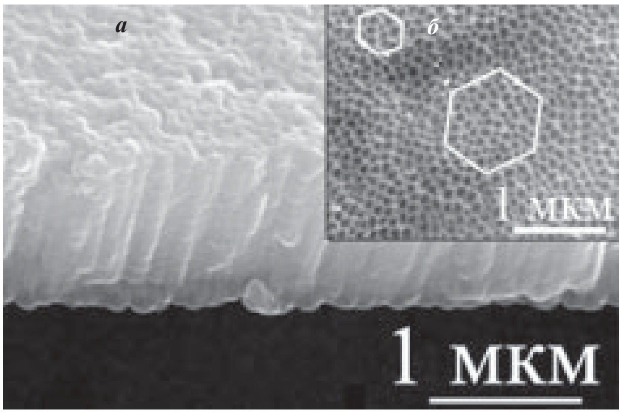


Рис. 3. а — пленка TiO_2 $U = 20$ В + ПАВ; б — поверхность металлического титана после отделения пленки

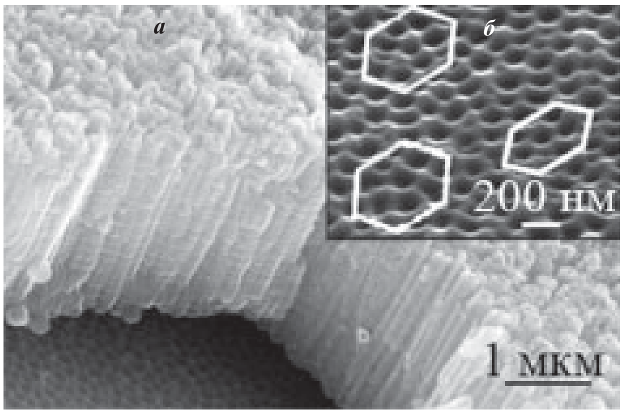


Рис. 4. а — пленка TiO_2 $U = 30$ В; б — поверхность металлического титана после отделения пленки

лическим титаном является расстояние между двумя сферическими поверхностями, причем радиус внешней сферы равен половине расстояния между центрами пор, а радиус внутренней сферы равен внутреннему радиусу поры. Тогда ионы Ti^{4+} переходят в раствор только со сферической поверхности, которая является дном поры, а на боковой поверхности поры происходит только химическое растворение оксида титана, скорость которого существенно ниже скорости электрохимического растворения титана. В свою очередь процесс электрохимического растворения титана включает стадии диффузии ионов O^{2-} и растворения Ti^{4+} со дна поры. Толщина барьерного слоя определяется выравниванием скоростей образования пленки (скорость диффузии ионов кислорода через оксидный слой) и ее растворения.

Скорость растворения пленки с переходом в раствор ионов Ti^{4+}, очевидно, зависит от активности TiO_2, которая уменьшается при добавлении к электролиту поверхностно-активного вещества, координирующего атомы на внешней поверхности пленки. Так как скорость диффузии ионов кислорода при этом не уменьшается, следовательно, происходит увеличение толщины барьерного слоя. Скорость растворения титана внутри поры определяется локальным pH среды (скоростью генерации катиона H^+), которая, в свою очередь, зависит от напряжения, при котором проводится окисление. Действительно, внутренний диаметр пор оксида титана зависит от напряжения анодирования и не зависит от добавления ПАВ.

Данные просвечивающей электронной микроскопии хорошо согласуются с данными РЭМ и МУРН. На рисунке 5 приведены микрофото-

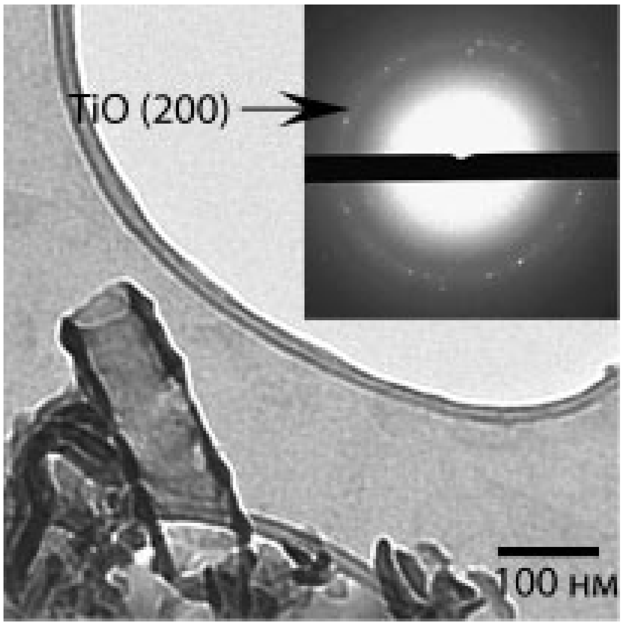


Рис. 5. Просвечивающая электронная микроскопия с образца TiO_2 30 В

графии нанотрубок, полученных при 30 В внешний диаметр которых составляет около 100 нм. Нанотрубки имеют гофрированные стенки и закрыты с одной стороны (барьерный слой). Картина дифракции электронов носит кольцевой характер, что может соответствовать нанокристаллическому строению стенок трубки. Наиболее сильный рефлекс соответствует стопроцентной линии (200) оксида титана TiO. Другие рефлексы, присутствующие на дифрактограмме, имеют малую интенсивность и могут быть отнесены к фазам Ti_3O_5 и Ti_2O_3. Таким образом, при анодном окислении образуется аморфный оксид титана, а также оксидные фазы, где титан имеет формальную степень окисления меньше +4.

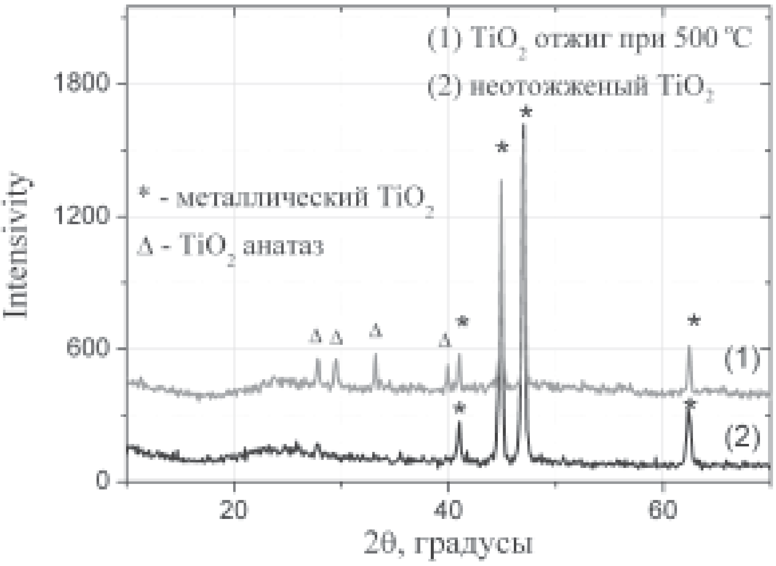


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ образцов

В работе была проведена термическая модификация синтезированных пленок оксида титана. Данные рентгенофазового анализа для образца (U = 20 В), отожженного при 500 °C (рис. 6), свидетельствуют о наличии кристаллического анатаза, в то время как, неотожженый оксид титана является рентгеноаморфным. По данным РЭМ упорядоченная структура пористого оксида титана при отжиге сохраняется. Так же был проведен термический анализ пленки TiO_2, отделенной от металлической подложки (рис. 7). По данным ТГА при отжиге образца сначала происходит удаление из структуры связанной воды и, возможно, некоторого количества глицерина, находящегося в порах, а затем, предположительно, кристаллизация оксида титана в форме анатаза, начинающаяся при температуре около 400 °C.

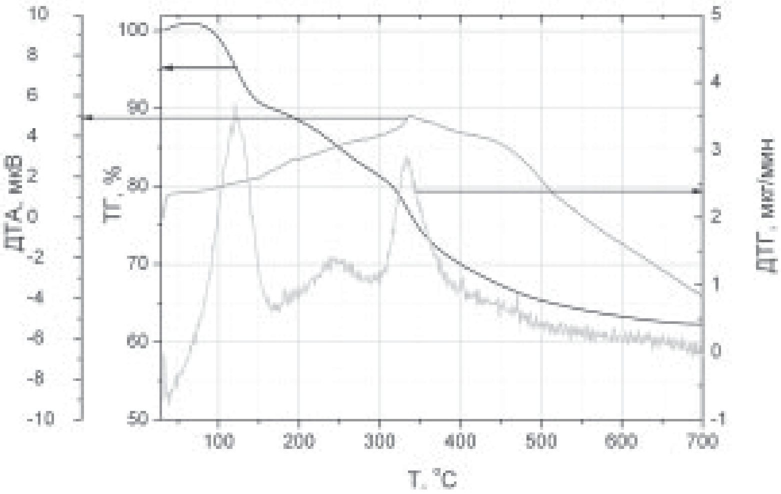


Рис. 7. Термогравиметрический анализ

В работе были синтезированы пористые пленки оксида титана. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) толщина пленок составила 1,5–2,5 мкм, внутренний диаметр от 49 до 68 нм, внешний диаметр от 40 до 100 нм. По данным, полученным методом МУРН, была идентифицирована структура, в которой упорядочиваются поры. Образцы, окисленные при напряжениях менее 25 В без ПАВ, обладают тетрагональной структурой упорядочения пор, образцы окисленные при напряжениях 25 и более вольт — гексагональной. Показано, что внутренний диаметр пор оксида титана определяется напряжением анодирования и не зависит от состава электролита или добавления к электролиту поверхностно-активных веществ, в то время как роль ПАВ сводится к увеличению толщины барьерного слоя вследствие ограничения диффузии и растворения компонентов.

Список литературы

1. Masao Kaneko, Ichiro Okuro. Photocatalysis. Springer. Kodansha 2002.

2. Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E., Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // Electrochim. Acta. 1999. No. 44. P. 921.

3. Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J. M., Schmuki P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes // Electrochem. Comm. 2005. No. 7. P. 505–509.

4. Macak J. M., Tsuchiya H., Taveria L. et al. Smooth Anodic TiO_2 Nanotubes // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. No. 44. P. 1–4.

5. Diggle J. W., Downie T. C., Coulding C. W. Anodic oxide films on aluminum//Chemical Review. 1969. Vol. 69. P. 365–405.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ γ–Fe_2O_3

О. С. Петрова[1], *А. Е. Чеканова*[1], *Е. А. Гудилин*[1, 2], *Д. Д. Зайцев*[1], *Г. П. Муравьева*[2], *Ю. В. Максимов*[3], *академик РАН Ю. Д. Третьяков*[1, 2]

[1] Факультет наук о материалах
[2] Химический факультет
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
МГУ, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-2, 119992
[3] Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991

γ-Fe_2O_3 mesoporous nanoparticles were synthesized using a microemulsion method. Their structure was characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The results show that the selection of initial surfactant and appropriate temperatures (300–400 °C) are the most effective formation parameter for both the size and the magnetic properties.

Введение

В настоящее время возрастает потребность в получении нетоксичных магнитных жидкостей на основе магнетита, Fe_3O_4, и маггемита, γ-Fe_2O_3, [1] для использования в медицине, в частности, для гипертермии и транспорта лекарств. Поскольку магнитные жидкости чаще всего представляют собой стабилизированные коллоидные растворы ферромагнитных материалов в воде, актуальной является проблема получения и хранения магнитных наночастиц в неагрегированном состоянии. Стандартная методика синтеза наночастиц оксидов железа заключается в осаждении Fe_3O_4 непосредственно из смеси растворов хлоридов Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочной среде, при этом в зависимости от условий синтеза возможно получение частиц в диапазоне размеров 10–100 нм [2–3]. Разнообразные модификации указанной методики, получившие в силу своей простоты наиболее широкое распространение, приводят к однородной структуре частиц — в основном глобулярной микроморфологии. Альтернативной, более сложной в исполнении, однако более универсальной и гибкой методикой является синтез в жидкостных микрореакторах (микроэмульсиях), при этом размер частиц может достигать 10–20 нм, а их морфология — контролируемо варьироваться [4–5].

Для доставки лекарств и ряда других практически важных применений [6] необходима разработка методик, приводящих к максимальному увеличению площади поверхности магнитных наночастиц. Достижение этой цели может быть связано с созданием в наночастицах открытых каналов, обладающих отрицательным радиусом кривизны. В этом случае наночастица малого диаметра обладает повышенной сорбционной активностью и поэтому может быть более эффективно использована в транспорте лекарственных средств, разделения или иммобилизации белков и т. д. В связи с этим в настоящей работе с использованием темплатного синтеза предпринята попытка глубокой морфологической модификации магнитных наночастиц на основе оксида железа (III) путем создания в них мезопористой структуры с размером пор менее 10 нм.

Экспериментальная часть

Для получения наночастиц оксидов железа использовали метод микроэмульсий [4–6]. Для пространственно-ограниченного осаждения гидратированных оксидов железа (III) была выбрана система гептан – вода. В качестве мицеллообразующего агента, формирующего жидкокристаллические матрицы, использовали цетилтриметиламмоний-бромид $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ (ЦТАБ, Aldrich), наночастицы маггемита получали смешиванием эмульсии А ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, гептан, дистиллированная вода, 3 масс. % ЦТАБ) и эмульсии Б (гептан, дистиллированная вода, 3 масс. % ЦТАБ), а в качестве осаждающего агента — концентрированный раствор аммиака до достижения pH = 9. Процесс проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке до прекращения образования коричневого немагнитного осадка аморфного гидроксида железа (III) в составе микроэмульсии. Осадок отделяли и многократно отмывали от солей и ПАВ небольшими порциями воды и этилового спирта. Полученный порошок изотермически отжигали на воздухе при температурах 200–1000 °С в течение 20 мин. с последующей закалкой (трубчатая печь Nabertherm).

Фазовый состав порошков полученных образцов был изучен с помощью дифрактометра ДРОН-3М, для профильного анализа в качестве стандарта был использован корунд. Оценку размеров областей когерентного рассеяния проводили по стандартной формуле Селякова – Шеррера. Характеризацию полученных частиц проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЕМ) Hitachi H-8100 и методами капиллярной адсорбции азота на приборе Nova 4200e, Quantachrome Instruments. Термическое разложение гидроксидного порошка изучали с помощью термоанализатора PYRIS Diamond TG-DTA (PerkinElmer) в политермическом режиме (нагрев со скоростью 5 °С мин$^{-1}$ до 1000 °С, воздух, навески 10–15 мг). Намагниченность образца измеряли при температуре T = 293 К при нескольких значениях магнитного поля в процессе развертки поля от 0 до 9100 Э, от 9100 до −9100 Э и от −9100 до 9100 Э. Мессбауэровские спектры получали на спектрометре электродинамического типа Wissel с источником гамма-излучения ^{57}Co (Rh) активностью 10–20 mCi. Изомерные сдвиги рассчитывали относительно центра линий магнитной сверхтонкой структуры α-Fe.

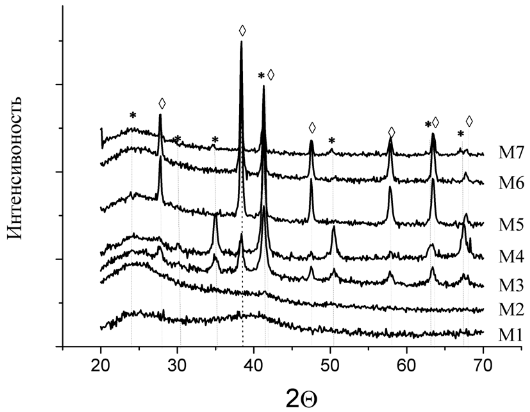


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом микроэмульсий, после кратковременной термообработки (20 мин.) при различных температурах. Обозначения: * - фаза γ-Fe_2O_3; ◊ — фаза α-Fe_2O_3. М1 — рентгеноаморфный образец; образцы, полученные после отжига М1 при температуре 200 °С — М2, 300 °С — М3, 400 °С — М4, 500 °С — М5, 600 °С — М6, 1000 °С — М7

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового анализа исходный порошок, полученный методом микроэмульсий, является рентгеноаморфным (образец М1). В зависимости от температуры изотермического отжига наблюдается преобладание фазы α-Fe_2O_3 или γ-Fe_2O_3 (табл. 1).

Так, в результате отжига при температурах 200–300 °С происходит постепенная кристаллизация образца, связанная с потерей воды гидроксидом железа (III), и формирование смеси фаз α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 500 °С (образец М5) ведет к значительному увеличению количества термодинамически стабильной фазы α-Fe_2O_3 Образец М6, полученный после отжига при 600 °С и образцы, отожженные при более высоких температурах (1000 °С), представляют собой практически чистую фазу α-Fe_2O_3 (рис. 1).

В то же время в узком диапазоне температур 350–400 °С удается добиться доминирования метастабильной магнитной фазы γ-Fe_2O_3, которая содержит α-Fe_2O_3 лишь в качестве незначительной примеси.

Из данных термического анализа (рис. 2), потеря массы исходным гидроксидным прекурсором (~10 масс. %) начинается около 45 °С, что связано с десорбцией воды высушенным при комнатной температуре порошком. Значительная потеря массы (~10 масс. %) происходит также в интервале температур 200–320 °С и соответствует разложению гидроксидов железа (III) до оксидов и выгоранию ПАВ. Эти процессы сопровождаются экзотермическим пиком при температуре около 200 °С. В интервале 320–800 °С, наблюдается существенное уменьшение наклона кривой температурной зависимости изменения массы, что, вероятно, связано с постепенным удалением структурной воды. По данным ИК-спектроскопии (рис. 1) в образцах после отжига наблюдаются колебания ОН-групп. Полученные с использованием метода микроэмульсий порошки после термообработки в области средних температур по данным ИК-спектроскопии (рис. 2, вставка) содержат гидроксильные группы, что является перспективным для их последующей химической модификации и хемосорбции требуемых лекарственных препаратов.

Достаточно невысокие температуры и малые времена отжига, потенциально приводящие к неполной трансформации аморфной фазы в кристаллическую и высокой концентрации структурных дефектов, делают необходимым проведение дополнительных исследований локальной структуры полученных образцов. Данные исследований образцов с помощью Мессбауэровской спектроскопии (рис. 3, табл. 2) хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Таблица 1

Параметры образцов FeOOH, полученных с использованием микроэмульсий и изотермически отожженных при различных температурах на воздухе в течение 20 мин

Образец	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
$T_{закалки}$	Исходн.	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С	1000 °С
Магнитные свойства	Немагн.	Немагн.	Сл. магн.	Магн.	Сл. магн.	Немагн.	Сл. магн.
Фаза по данным РФА	РАФ	РАФ,следы α-Fe_2O_3 + γ-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3 + γ-Fe_2O_3	γ-Fe_2O_3, примесь α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3 + γ-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3
ОКР (нм)	—	—	—	30	—	43	—
Данные МС*	РАФ	РАФ		γ-Fe_2O_3			α-Fe_2O_3

Примечания: РАФ — рентгеноаморфная (неупорядоченная) фаза; * МС — Мессбауэровская спектроскопия

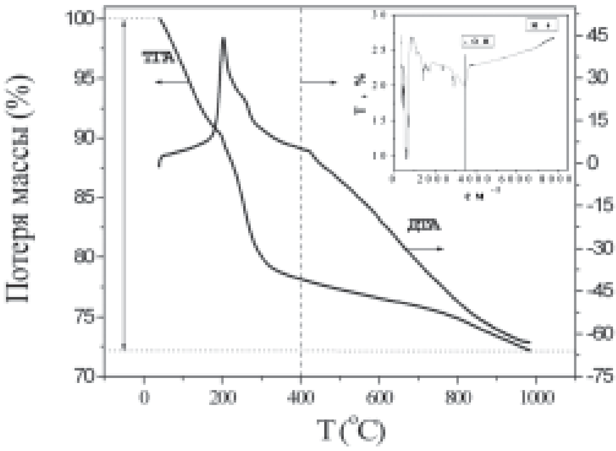


Рис. 2. Кривые термического анализа, полученные при политермическом нагреве исходных продуктов синтеза в микроэмульсиях. На вставке изображен ИК-спектр образца, закаленного с температуры 400 °C (образец M4)

Таблица 2

Мессбауэровские параметры компонентов спектров образцов M1, M4 и M7 (δ — изомерный сдвиг относительно α-Fe; Δ — квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг; Г — ширина линии; H_{in} — внутреннее поле на ядре ^{57}Fe; A — относительное содержание (вклад) спектрального компонента)

Образец	Компонент	δ	Δ	Г	H_{in}	A
		±0,03 мм/с			±0,5T	±5 %
M1	Fe^{3+}(парамаг.)	0,33	0,70	0,53	—	100
M4*	γ-Fe_2O_3 - 1	0,32	0,00	0,55	49,7	71
	g-Fe_2O_3 - 2	0,32	0,02	0,85	46,7	29
M7	α-Fe_2O_3	0,39	0,18	0,36	51,6	100

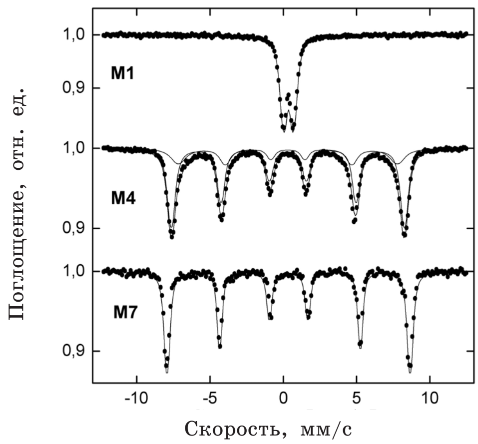


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов M1, M4 и M7 при $T = 300$ K

При комнатной температуре для образца M1 характерен спектр, состоящий из одной уширенной парамагнитной компоненты – дублета с достаточно большим квадрупольным расщеплением и изомерным сдвигом, типичным для Fe(III). Таким образом, в образце M1 не произошло образование магнитных оксидов железа; по данным РФА он является рентгеноаморфным (табл. 1). В спектре образца M4 присутствуют два секстета, характерных для магнитоупорядоченного γ-Fe_2O_3. Параметры внешнего секстета (γ-Fe_2O_3 – 1) с величиной H_{in} ~ 49,7 T близки к значениям, характерным для массивного материала. Внутренний секстет γ-Fe_2O_3 – 2 с величиной H_{in} ~ 46,7 T характеризует, по-видимому, кластеры гаммаоксида железа меньшего размера. Тот факт, что средняя ширина линии для γ-Fe_2O_3 – 2 существенно превышает величину для компонента γ-Fe_2O_3 – 1, может свидетельствовать о более значительном распределении малых кластеров по размеру вокруг среднего значения H_{in} ~ 46,7T, чем это имеет место для более крупных частиц. Спектр образца M7 типичен для крупнокристаллического α-Fe_2O_3 выше точки Морина. Как известно [8], α-Fe_2O_3 обладает переходом Морина при $T = 260$ K; ниже этой точки высокотемпературная кристаллическая модификация, в которой реализуется слабый ферромагнетизм, трансформируется в низкотемпературную модификацию, являющуюся скомпенсированным антиферромагнетиком. Характерным признаком высокотемпературной модификации гематита является значительная, отличная от нуля, величина квадрупольного сдвига, которая, как и в нашем случае, равна ~0,18–0,20 мм/с. Таким образом, температуры кратковременной изотермической обработки около 400 °C оптимальны для формирования магнитных образцов, состоящих из γ-Fe_2O_3. Из данных измерения удельной намагниченности M от магнитного поля H, зависимость M(H) проявляет гистерезисный характер (Ms = 5,36 э.м.е./г, Hc = 258 Э), что свидетельствует о ферромагнитных свойствах образца (рис. 4).

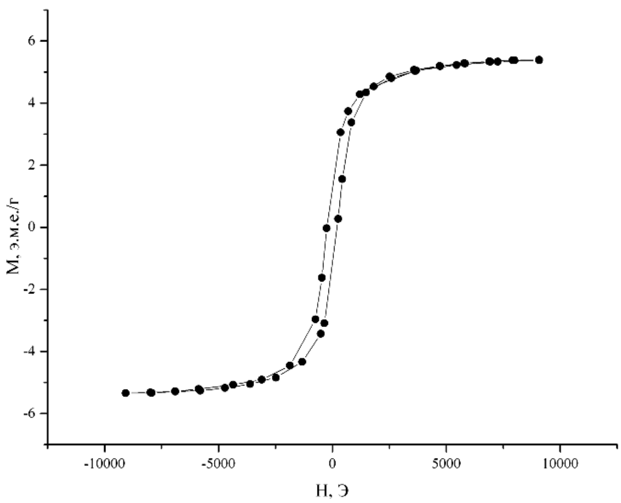


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности M от магнитного поля H для γ-Fe_2O_3, полученного кратковременной изотермической обработки при 400 °C

Использование ПАВ при получении образцов оксида железа (III) существенно изменяет поверхностные свойства образцов. Взаимодействие неорганического прекурсора с мицеллообразующим ПАВ имеет важное значение в образовании мезопористых материалов. По данным ПЭМ микроморфология γ-Fe_2O_3 (отжиг 400 °C –M4) представляет собой эллипсоидоподобные частицы с наибольшим диаметром ~ 50 нм и мезопорами ~ 6 нм, которые, по всей видимости, формируются на стадии удаления следов ПАВ (рис. 5).

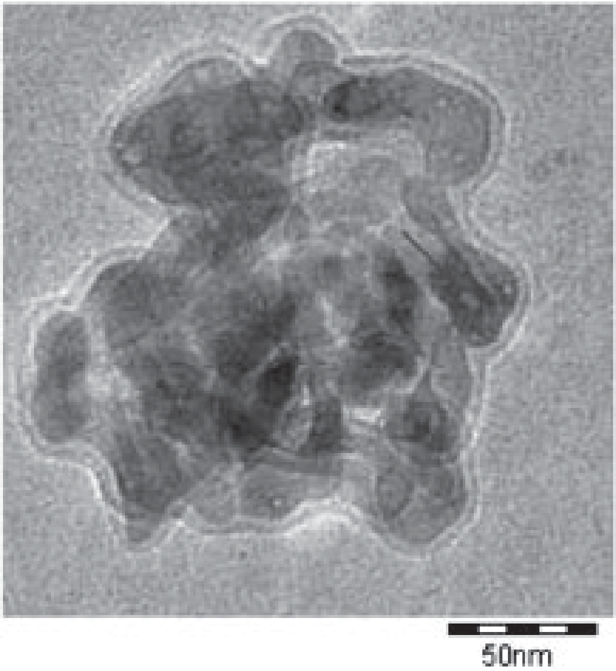


Рис. 5. Данные ПЭМ для образца М4

Данные BET для образца М4 хорошо коррелируют с данными ПЭМ измерений (рис. 6) и характеризуются достаточно большой площадью поверхности 40 м^2/г, которая в два раза выше площади поверхности образца, полученного в тех же условиях синтеза без добавления ПАВ, и вполне сопоставима или даже превышает описанные в литературе данные [4–6].

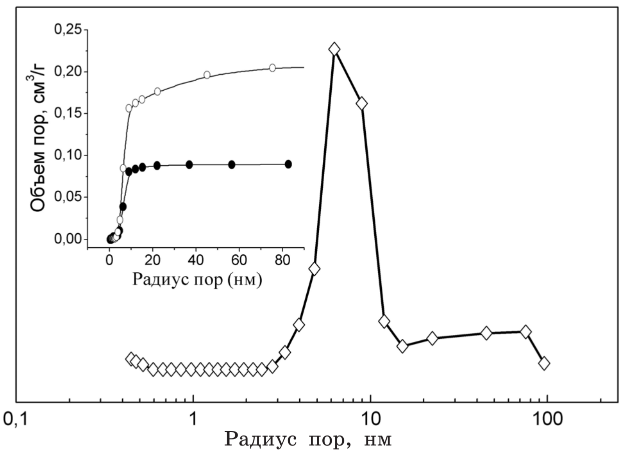


Рис. 6. Распределение пор по размеру для образца γ-Fe_2O_3 (М4), рассчитанное из данных капиллярной адсорбции азота. На вставке приведены сорбционные характеристики образца М4 в сопоставлении с контрольным образцом, полученным без использования ПАВ

Подобная величина площади поверхности хорошо коррелирует со средним значением размеров ОКР, составивших 30–40 нм, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц образца.

Выводы

Определены условия получения метастабильной магнитной фазы γ-Fe_2O_3 с использованием метода микроэмульсий. Показано, что образцы содержат более 90 масс. % γ-Fe_2O_3 при температуре отжига в интервале 350–450 °С на воздухе. При темплатном синтезе с использованием микроэмульсий формируются мезопористые эллипосоидные магнитные наночастицы γ-Fe_2O_3 с наибольшим диаметром ~ 50 нм, площадью поверхности около 40 м^2/г и средним размером пор ~ 6 нм.

Авторы благодарны А. А. Елисееву, А. В. Вячеславову, Н. В. Лыскову (МГУ) за помощь в проведении измерений и обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 04-03-32183, 04-03-32827, 05-03-08215-офи_а) и ФЦНТП (контракты 02.442.11.7445 и 02.434.11.2007).

Список литературы

1. R. M. Cornell, U. Schwertmann. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurences and uses. 2003.

2. Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthsis and characte-rization of nanometer-size Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 particles // J. Chem. Mater. No. 8. 1996. P. 2209–2211.

3. M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna. The formation of α-Fe_2O_3 monodispersiad particles in solution. // J. Mater. Res. Vol. 7. No. 9. 1992. P. 2538–2545.

4. Lin Guo, Zhonghua Wu, Tao Liu, Shihe Yang. The effect of surface modification on the microstructure and properties of γ-Fe_2O_3 nanoparticles. / / J. Physica E. No. 8. 2000. P. 199–203.

5. Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liua and H.S.O. Chanb. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions // J. Chem. Mater. No. 11. 2001. P. 1704–1709.

6. Jin Qiu, Ru Yang, Min Li, Nan Jiang. Preparation and characterization of porous ultrafine Fe_2O_3 particles. // Materials Research Bulletin. No. 40. 2005. P. 1968–1975.

7. Narayan K. Raman, Mark T. Anderson, C. J. Brinker. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas // J. Chem. Mater. No. 8. 1996. P. 1682–1701.

8. N. N. Greenwood and T. C. Gibb. Mossbauer Spectroscopy. 1971. Chapman and Hall Ltd. London. P. 117.

УДК 548.54-55: 547.26

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВАЛИНА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ СО СПИРАЛЬНЫМ РЕЛЬЕФОМ

А. В. Григорьева[1], Е. А. Гудилин[1, 2], Е. И. Гиваргизов[3], Ю. Д. Третьяков[1, 2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992, Россия
Тел.: 8(495)939-4729; факс: 8(495)939-0998; e-mail: anastasia@inorg.chem.msu.ru

[2] Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992, Россия
Тел.: 8(495)939-4729; факс: 8(495)939-0998; e-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru

[3] Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН
Ленинский пр-т, д. 59, Москва, 119333, Россия

The influence of superficial relief onto the crystallization process of amino acid L-valine is studies. The substrates were monocrystalline silicon wafers modified photolitografically. The shapes of ordered elements of relief were left and right spirals with a radius of 5 μm and a height of about 1 μm. The crystallization of valine was realized in microdroplets deposited onto the silicon substrates from ultrasonic mist. The data obtained could be regarded as a base for elaboration of a new method for racemates separation that can be important for pharmacology and medicine.

Введение

Исследование процессов биокристаллизации на поверхностях с искусственным или естественным рельефом поверхности носит фундаментальный характер и представляет практический интерес в вопросах биоминерализации, биосовместимости материалов-имплантантов в медицине, а также в ряде вопросов экологического характера, включая создание микрокапиллярных жидкостных сенсоров и других подобных устройств.

Явление хиральности всегда привлекало внимание исследователей [1]. Уникальность природной оптической асимметрии, существующей в живых системах, вызывает особый интерес в связи с неразрешенностью причин обособления одних энантиомеров от других в процессе эволюции. Настоящая работа связана с систематическим исследованием процесса кристаллизации простейших модельных биологических систем — аминокислот — на поверхностях с асимметрическим поверхностным рельефом. Основное внимание было уделено определению роли элементов искусственного рельефа в процессе кристаллизации в микрокаплях (микрореакторах) и изучению степени влияния рельефа на морфологию кристаллитов изученных хиральных соединений.

Эксперимент

В качестве модельных биологически-активных органических соединений, обладающих хиральностью, амфифильностью и небольшим молекулярным весом, была выбрана левовращающая аминокислота L-валин. Искусственный рельеф в виде однозаходных «правых» или «левых» спиралей был создан на монокристаллической кремниевой пластине фотолитографически [2]. Характерный диаметр спиралей составлял 10 мкм.

Для определения роли анизотропной смачиваемости поверхности и искусственного ограничения пространства, доступного для кристаллизации, была разработана методика осаждения на подложку микрокапель раствора из ультразвукового аэрозоля. Испарение капель и концентрирование раствора происходило с контролируемой скоростью за счет контроля парциального давления паров воды в газовой фазе, общей с раствором хлорида натрия определенной концентрации [3]. Непосредственно перед экспериментом кремниевые подложки промывались сильным потоком воды и затем плавиковой кислотой с целью растворения образующегося при экспонировании на воздухе оксида кремния и гидрофобизации поверхности. В эксперименте варьировалась симметрия искусственного рельефа [4].

Наблюдения проводились *in situ* в поле оптического микроскопа в поляризованном свете. Для целенаправленного контроля степени пересыщения в системе «аминокислота-растворитель» были подобраны соотношения компонентов, позволяющие наблюдать за испарением капель и сопутствующим ростом кристаллитов в течение достаточно продолжительного периода. Посткристаллизационный анализ был представлен рентгенофазовым анализом (РФА). Анализ данных РФА подтвердил образование кристаллической фазы L-валина.

Результаты и их обсуждение

Метод кристаллизации в каплях удобен тем, что позволяет одновременно наблюдать за кристаллизацией *in situ* и контролировать скорость роста островковых пленок. Увеличение вязкости системы вследствие добавления глицерина привело к снижению скорости роста кристаллов аминокислот и более равномерному развитию граней.

Одним из основных факторов, влияющих на скорость роста кристалла и развитие граней, является концентрация кристаллизуемого компонента в растворе или расплаве. Возникновение градиента концентрации в кристаллизационной области приводит к развитию специфических кристаллических форм вещества. Преимущества при росте получают наиболее быстрорастущие грани с низкой плотностью упаковки. Поместив кристаллит в асимметричное концентрационное поле, возможно получить кристалл, по форме повторяющий наложенное поле. Концентрирующиеся при высыхании микрокапли раствора обладают весьма специфической растянутой формой (рис. 1), что является следствием их взаимодействия с элементами рельефа (рис. 2,*а*).

Другим фактором, значительно влияющим на процесс кристаллизации, является ограничение кристаллизационной области стенками элементов микрорельефа (высота 1 мкм). Многочисленные эксперименты показали, что стенки спиральных элементов рельефа часто выступают в качестве центров гетерогенного зародышеобразования, что можно рассматривать как новую возможность для выращивания кристаллических островковых пленок с периодическим расположением кристаллических элементов.

При использовании метода кристаллизации в каплях удалось провести визуализацию процесса в поле оптического микроскопа начиная со стадии зародышеобразования и заканчивая взаимодействием кристаллитов в ансамбле. Данный эксперимент еще раз продемонстрировал возможность оказывать влияние на габитус и дефектность кристаллов посредством использования рельефных поверхностей. Наблюдение за процессом формирования и роста кристаллитов показало, что элементы островковой кристаллической пленки могут содержать спирали роста, локализованные около выхода винтовых дислокаций, возникающих, по-видимому, в силу релаксации механических напряжений, индуцированных физическим контактом растущей грани кристаллитов с неподвижными стенками искусственного рельефа (рис. 2,*б*). Взаимодействие кристаллитов со стенками элементов микрорельефа может приводить как к простому ограничению распространения фронта кристаллизации в данном направлении (рис. 3,*а*), так и к формированию спирали роста и образованию спирально-закрученного кристалла (рис. 3,*б*). Вариант, при котором происходит изменение направления роста и образование «спиральнозакрученных» монокристалла или друзы, встречается значительно чаще.

Образование характерных спиралей на кристаллах может происходить и при отсутствии непосредственного механического контакта вещества с выступами спиралей рельефа. В этом случае асимметрию в системе создает асимметричное диффузионное поле, индуцированное асимметричностью формы микрокапли (асимметричностью поля поверхностных напряжений), локализованной на асимметричном элементе рельефа поверхности (спирали, рис. 2,*а*).

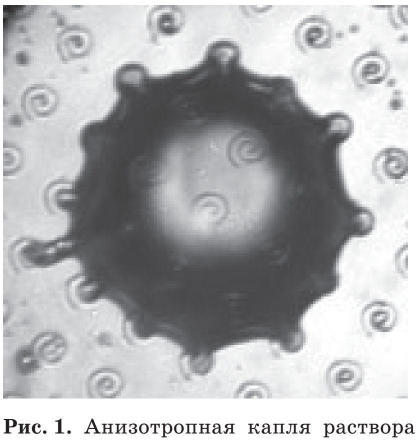
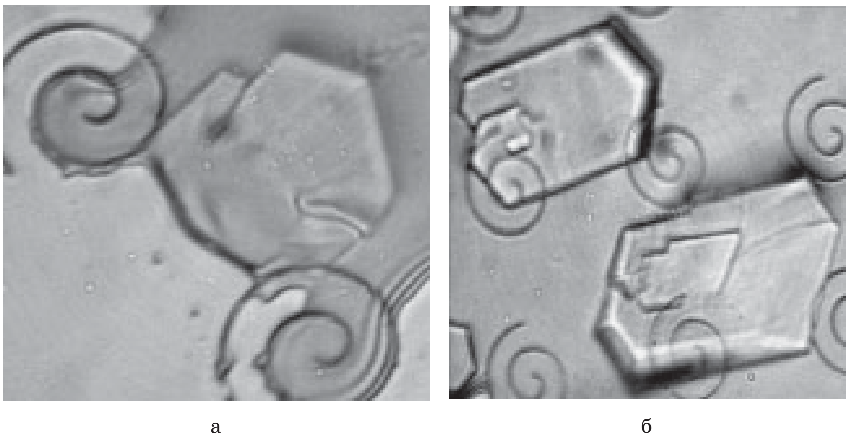


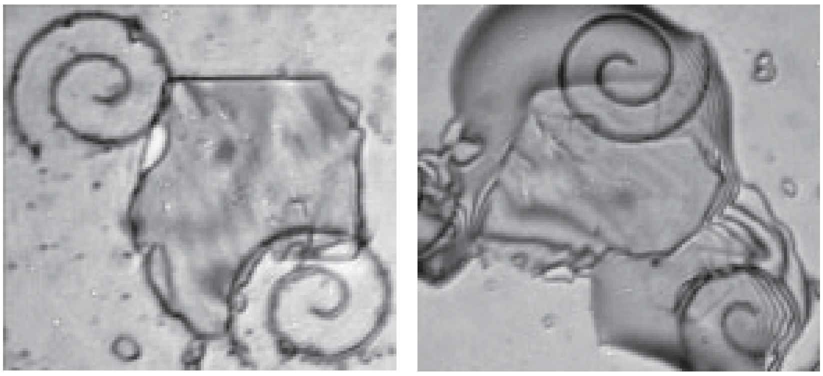
Рис. 1. Анизотропная капля раствора валина на поверхности кремниевой подложки с хиральным рельефом в виде периодически расположенных спиралевидных элементов ∅10 мкм



а б

Рис. 2. Формирование кристалла L-валина вблизи края анизотропной капли раствора (а) и характерная форма друз кристаллов валина в каплях анизотропной формы (б)

Гидрофобность поверхности кремния и полиморфизм аминокислот значительно осложняют изучаемое взаимодействие органического компонента и неорганической подложки. Были предложены методы модифицирования поверхности кремния с целью усиления взаимодействия молекул аминокислот с подложкой. Обнаружено, что элементы рельефа часто выступают в качестве центров гетерогенного зародышеобразования и определенно могут влиять на форму (морфологию) образующихся кристаллитов.



а б

Рис. 3. Начальные стадии взаимодействия первичных кристаллитов с элементами микрорельефа

Анализ продукта кристаллизации L-валина в микрокаплях раствора на поверхности кремниевой подложки со спиральным микрорельефом с левым направлением закрутки спирали

Типы анализируемых кристаллов	Направление закрутки ростовой спирали	
	Левые, число случаев, %	Правые, число случаев, %
Зародышеобразование в центрах элементов рельефа	59	40
Взаимодействие с элементами рельефа	56	43
Кристаллы, сформировавшиеся вне элементов рельефа	51	48

Влияние симметрии рельефа на развитие спиральных дефектов в кристаллитах было проанализировано путем статистического учета случаев в трех различных ситуациях (см. табл.). Выборка была составлена из 200 случаев. Случай зарождения кристаллита непосредственно на элементе рельефа наиболее частый, при этом кристалл или друза чаще, чем при остальных рассмотренных типах взаимодействия, повторяют направление хода спирали рельефа. При остальных рассматриваемых типах взаимодействия отклонения от равновесного случая менее значительны и, в общем, могут быть объяснены статистической погрешностью. Возможность смещения этого равновесия в пользу одной из ориентаций роста, когда число правозакрученных и левозакрученных кристаллов будут отличаться более существенно, может быть связана с более тщательным подбором условий кристаллизации.

Список литературы

1. Egawa C., Iwai H., Kabutoya M., Oki S. // Surface Science. 2003. Vol. 532–535. P. 233.
2. Givargizov E. I. Handbook of Crystal Growth. Part 3b. Thin films and epitaxy / Ed. by Hurle D. T. J., Elsevier: Amsterdam, 1994. P. 941.
3. Grigorieva A. V., Goodilin E. A., Givargizov E. I., Tretyakov Yu. D. // Mendeleev Communication. 2004. Vol. 4. P. 150.
4. Goodilin E. A., Reddy E. S., Noudem J. G., Tarka M., Schmitz G. J. // J. of Crystal Growth. 2002. Vol. 241. P. 512.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА

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

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992, Россия
Тел.: (495) 939-46-09; факс (495) 939-09-98; e-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

The objective of this work was to synthesize sulfate-substituted hydroxylapatites $Na_xCa_{10-x}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_2$ by different methods. Samples of dense ceramics were prepared by annealing of porous compacts (with density more than 90% from theoretical). Bioactivity and solubility tests of obtained powders show that anion-modified hydroxylapatites have greater bioactive and resorbable properties then non-modified hydroxylapatites.

Миллионы людей подвержены поражениям костных тканей в результате аварий и патологических заболеваний. Современная хирургия позволяет спасти жизнь многим пациентам, но часто такое вмешательство приводит к значительным послеоперационным дефектам [1]. Основной проблемой является выбор материала для изготовления имплантата. В идеальном случае материал должен быть биологическим совместимым с тканью: не должен быть токсичным, не должен вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не должен отторгаться организмом как инородное тело. Также он должен быть биологически активным, то есть вступать в непосредственную связь с биологической системой организма и со временем замещаться костной тканью. В идеале имплантат должен иметь близкие к костным или зубным механические характеристики (прочность и трещинностойкость) и схожую микроструктуру.

В настоящее время, большинство работ направлено на улучшение биоактивных свойств гидроксилапатитных материалов путем получения двухфазных керамических материалы на основе гидроксилапатита и более растворимого трикальциевого фосфата. Другой подход подразумевает химическую модификацию апатита. Сульфатные анионы могут быть предложены в качестве возможного модификатора синтетического гидроксилапатита, так как они являются естественным компонентом человеческого организма (межтканевой жидкости). Большинство работ, связанных с изучением сульфатсодержащего апатита, относится к минералогическим работам. Возможность синтеза сульфатзамещенного апатита изучена крайне мало.

В данной работе для синтеза сульфатзамещенного и незамещенного ГАП использовали стандартный метод осаждения из растворов, согласно реакциям (1)–(4):

$$10CaO + 6(NH_4)_2HPO_4 + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12NH_4OH, \qquad (1)$$

$$10CaSO_4 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O, \qquad (2)$$

$$10CaSO_4 + 6Na_2HPO_4 + 8NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10Na_2SO_4 + 6H_2O, \qquad (3)$$

$$(4+0{,}5x)CaO + (3-0{,}5x)Ca_2P_2O_7 +$$
$$+0{,}5xCaSO_4 + 0{,}5xNa_2SO_4 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_xCa_{10-x}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_2 \qquad (4)$$

$(T = 1100\ °C,\ t = 3$ ч$)$ $(x = 0,\ 0{,}5)$.

Для реакций (1)–(3) реактивы растворяли в дистиллированной воде при 80 °С, после окончательного растворения растворы смешивали и выдерживали при постоянном перемешивании в течении 7 дней, при этом поддерживали постоянный pH раствора (pH = 9–11). Осадок отбирался после 3 и 7 дней синтеза. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный порошок отжигали при температуре 1100 °С в течении 3 ч. Для твердофазной реакции (4) предварительная механо-активация исходных реагентов была проведена с помощью планетарной мельницы в течение 30 мин в ацетоне. В результате дисагрегации конечный размер агломератов был меньше 50 мкм. Образцы керамики были получены отжигом при температуре 1200 °С в течении 2 ч пористых прессовок (с плотностью 50–60 % от теоретической).

Биоактивность образцов, полученных по реакциям (1)–(3), была исследована в ходе термостатирования компактных образцов в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма (в англ. литературе «SBF» — Simulated Body Fluid), пересыщенном относительно ГАП при pH = 7,4. Керамики фосфатов кальция массой помещали в раствор SBF в течение от 3 до 7 суток при 37 °С. Раствор обновляли один раз в сутки.

По данным рентгенофазового анализа можно судить, что по реакциям (1)–(3) был получен однофазный продукт — гидроксилапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Причем различия между трехдневной пробой и семидневной в степени кристалличности порошков практически нет (рис. 1, 2).

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 3, 4) показали, что при гетеровалентном замещении PO_4-групп на SO_4 стабилизируется более

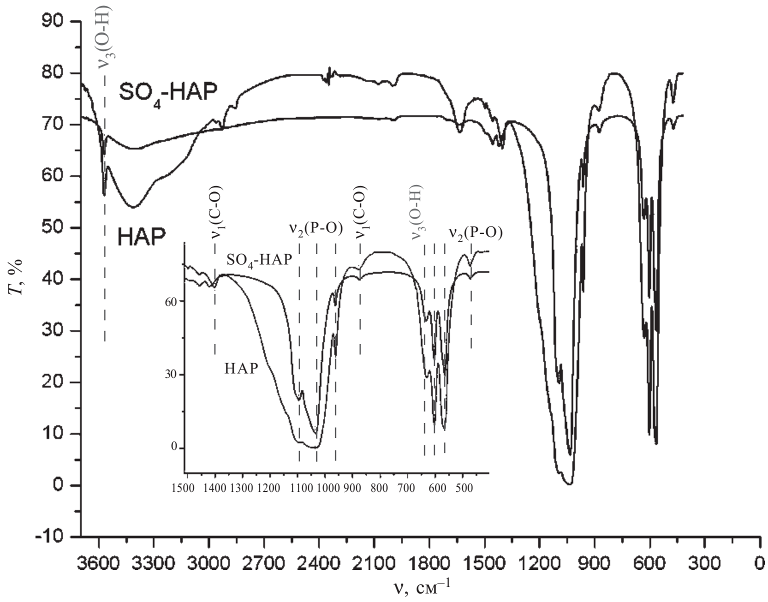


Рис. 3. ИК-спектры образцов, полученных по реакции (1) и (2)

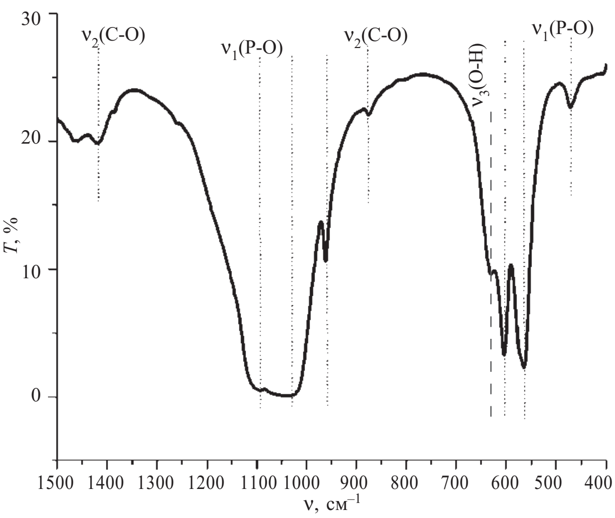


Рис. 4. ИК-спектры образца, полученного по реакции (3)

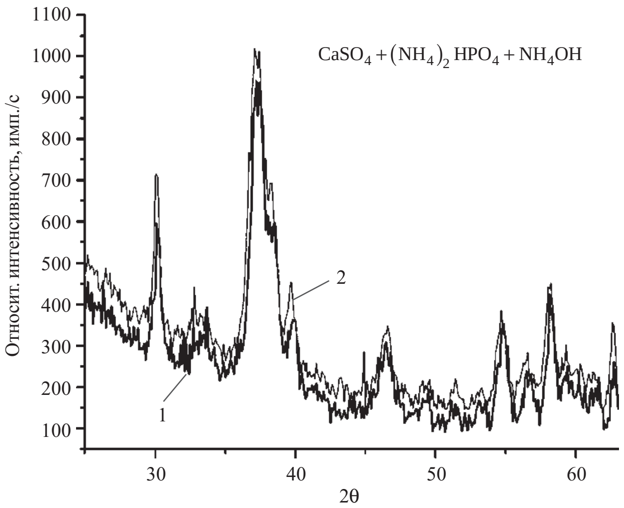


Рис. 1. РФА образца, полученного по реакции (2): 1 — $t = 7d$; 2 — $t = 3d$

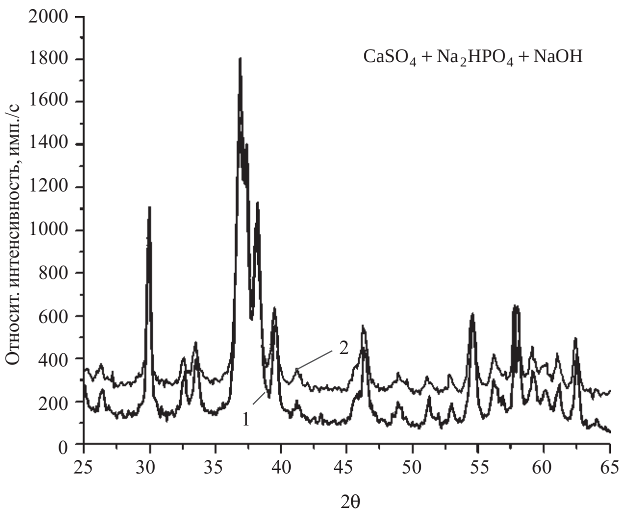


Рис. 2. РФА образца, полученного по реакции (3): 1 — $t = 3d$; 2 — $t = 7d$

мелкой группой CO_3 (адсорбция CO_2 из воздуха в щелочную реакционную среду): $Ca_{10-0,5x}(PO_4)_{6-x}(SO_4,CO_3)_x(OH)_2$. Возможна реализация вакансионного механизма замещения, катион аммония (синтез с использованием аммонийной соли) не встраивается в структуру апатита в позиции кальция из-за слишком большой разницы ионных радиусов. При использовании натриевой соли при синтезе предполагается другой механизм замещения — без образования вакансий в кальциевой подрешетке $Na_xCa_{10-x}(PO_4)_{6-x}(SO_4,\ CO_3)_x(OH)_2$.

Карбонат, содержащий гидроксилапатит (Ca/P > 1,67), термически не стабилен (при $T >$ > 900 °С происходит распад соединения с образованием CaO и стехиометрического апатита) [3]. А образец, полученный по реакции (3), после термической обработки при 1100 °С в течение 3 ч остается однофазным.

Полученные данные о термической стабильности порошков хорошо согласуются с предложенным механизмом компенсации заряда посредством вхождением Na^{+} в структуру ГАП в образце, полученном по реакции (3):

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} \leftrightarrow Na^{+} + SO_4^{2-}. \qquad (5)$$

Известно, что кальцийдефицитные апатиты (например, нестехиометрический ГАП $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$) термически нестабильны, при отжиге выше 700 °C распадаются с образованием $Ca_3(PO_4)_2$ и стехиометрического ГАП. Стехиометрический ГАП устойчив вплоть до 1400 °C. В нашем случае кальцийдефицитный сульфатзамещенный ГАП распадается с образованием большого (~40 % вес.) количества $Ca_3(PO_4)_2$ (рис. 5, 6), термически стабилен порошок ГАП только в случае двойного замещения (5) (рис. 7). Частичный распад немодифицированного порошка ГАП (1) (рис. 5) связан с высокой летучестью оксидов фосфора в условиях отжига.

Для уточнения состава полученных образцов сульфатзамещенных апатитов был использован метод РСМА. Метод является полуколичественным для анализа легких элементов. Поэтому были приготовлены керамические стандарты ($Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_4P_2O_9$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaSO_4$) с разным атомным соотношением Ca/P и Ca/S. По результатам РСМА был построен градуировочный график. Отношения Ca/P были рассчитаны из отношения площадей пиков Kα для Ca, P и S (пики описывались Лоренцианом).

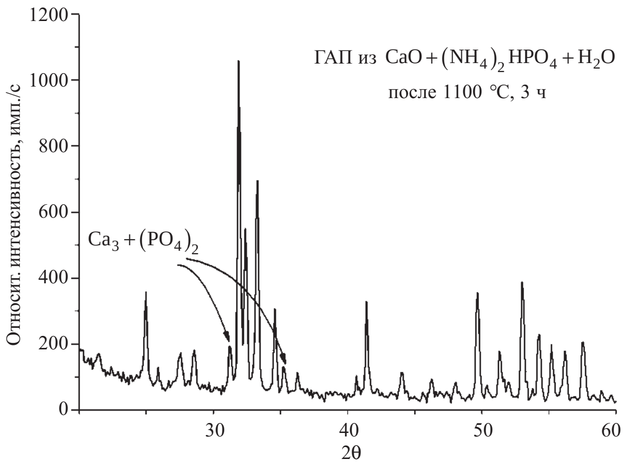


Рис. 5. РФА образца, полученного по реакции (1)

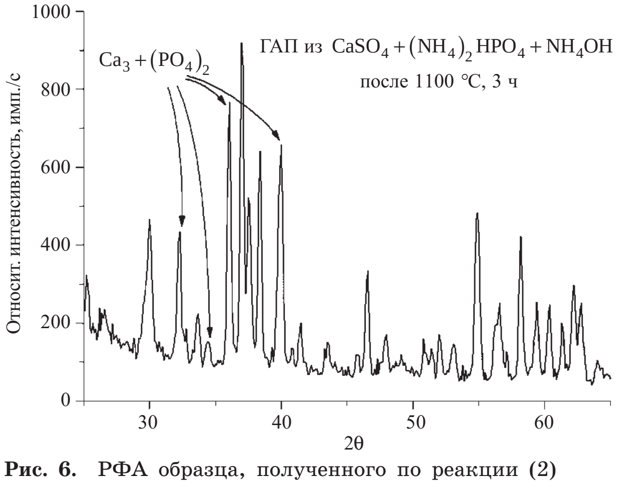


Рис. 6. РФА образца, полученного по реакции (2)

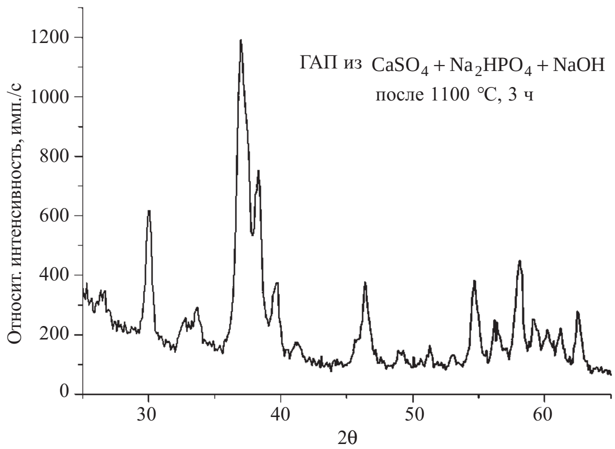


Рис. 7. РФА образца полученного по реакции (3)

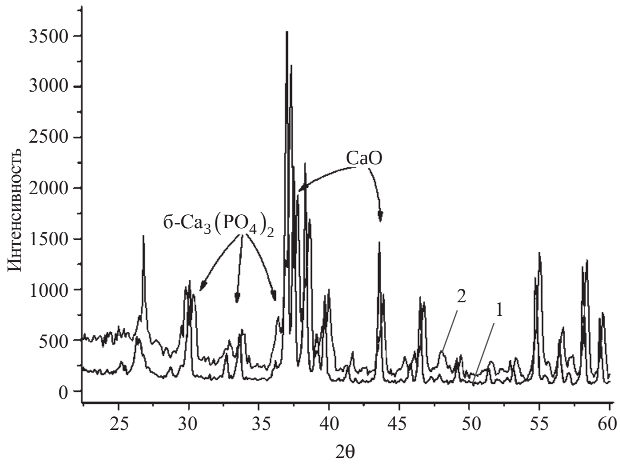


Рис. 8. РФА образцов, полученных по реакции (4), после термической обработки при 1100 °C, 3 ч: 1 — $Na_{0,5}Ca_{9,5}(PO_4)_{5,5}(SO_4)_{0,5}(OH)_2$; 2 — $NaCa_9(PO_4)_5(SO_4)(OH)_2$

Используя полученное уравнение:

$$(Ca/P)_{реальное} = 0{,}127 + 0{,}918 * (Ca/P)_{полученное} \qquad (6)$$

и реальное отношение Ca/S = 0,8 (для $CaSO_4$), были рассчитаны составы сульфатзамещенного гидроксилапатита:

$$Na_{0,6}Ca_{9,4}(PO_4)_{5,7}(SO_4)_{0,3}(OH)_{1,7},$$

$$Ca_{9,33}(PO_4)_{4,95}(SO_4)_{0,9}(OH)_2.$$

РФА образцов (рис. 8), полученных твердофазным методом (реакция (4)), свидетельствует о формировании оксида кальция и трикальциевого фосфата в качестве примеси к гидроксилапатиту. Исходные реагенты брались в стехиометрии Ca/P = 1,67, неоднофазность образцов связана с плохой гомогенизацией реагентов, что характерно для данного метода синтеза. В системе не наблюдали сульфатсодержащих компонентов после отжига, что связано с разложением сульфата кальция еще на стадии синтеза. Присутствие CaO как примеси в керамике нежелательно, образование $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$ при деградации керамики приводит к изменению мольного объема включений и растрескиванию материала. Более того, присутствие CaO даже на уровне 5 % негативно сказывается на жизнедеятельности клеток.

Термогравиметрический анализ двух смесей для реакции (4) ($x = 0$; 0,5) и порошка, полученного по реакции (3), свидетельствует о наличии двух типов воды в исходной смеси: адсорбционной и химически связанной ($T_{разл.Ca(OH)_2} \approx$ 580 °C) (рис. 9–11).

Во всех трех случаях температуры разложения близки. Следует отметить, что после 700 °C Δm постоянно, т. е. если в ходе нагрева смеси получился сульфатзамещенный ГАП, то он стабилен вплоть до 1000 °C (рис. 9, 10).

Порошки, полученные по реакции (3), использовали для получения керамики при $T_{спекания} = 1100$ °C. Полученные керамические материалы имели геометрическую плотность порядка 90 % от теоретической. Микроструктура керамики приведена на рис. 12. Средний размер зерен керамики не превышает 1 мкм.

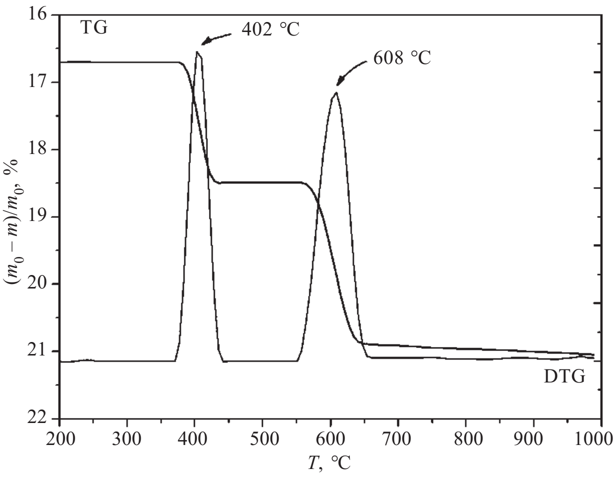


Рис. 9. Данные ТГ для образца, полученного по реакции (4) ($x = 0$)

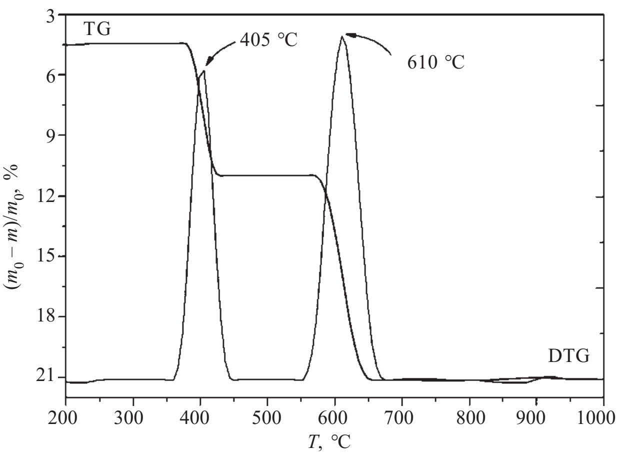


Рис. 10. Данные ТГ для образца, полученного по реакции (4) ($x = 0,5$)

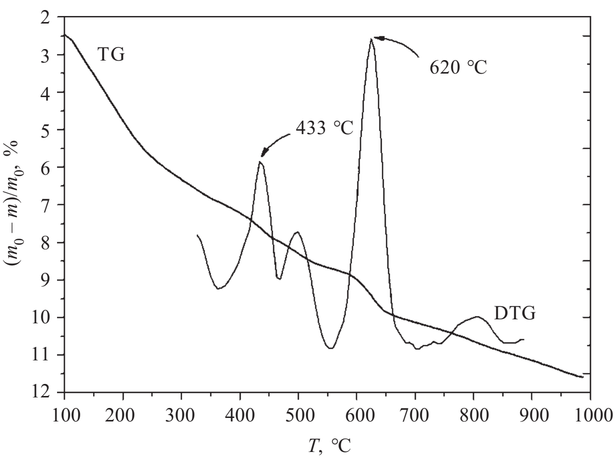


Рис. 11. Данные ТГ для образца, полученного по реакции (3), $Na_{0,6}Ca_{9,4}(PO_4)_{5,6}(SO_4)_{0,3}(OH)_2$

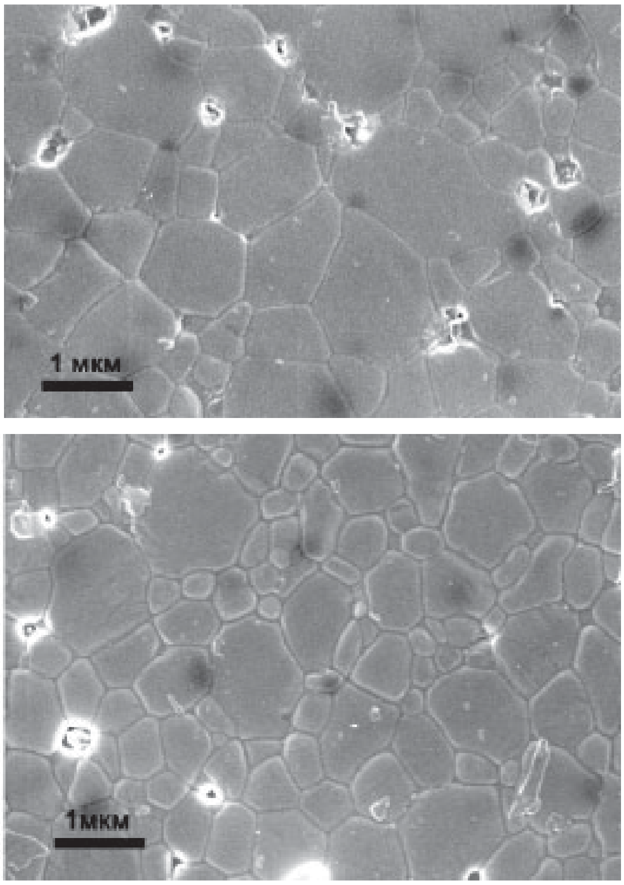


Рис. 12. Микрофотографии керамического материала на основе образца, полученного по реакции (3)

Биоактивность полученных образцов по реакциям (1)-(3) была исследована в ходе термостатирования компактных образцов в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма (в англ. литературе «SBF» — Simulated Body Fluid), пересыщенном относительно ГАП при pH = 7,4.

Микроструктуры ГАП покрытий после 7 дней в SBF у всех рассмотренных материалов идентичны: наблюдали ажурное покрытие, состоящее из пластинчатых кристаллов карбонатгидроксилапатита, размером до 3 мкм в плоскости кристалла (рис. 13–14). Образование такого слоя качественно свидетельствует о биоактивности материала.

Ионометрия растворов показала, что полученный сульфатзамещенный гидроксилапатит растворяется лучше (рис. 15), чем незамещенный гидроксилапатит.

Разные конечные значения pH раствора свидетельствуют о том, что произошла не только адсорбция (или сегрегация) сульфатных ионов

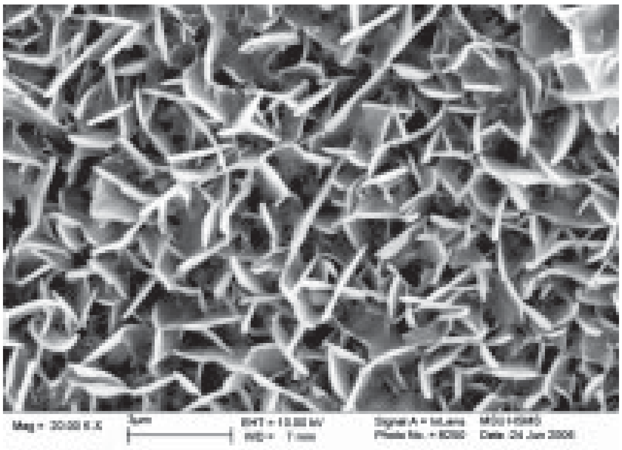


Рис. 13. Микрофотография образца, полученного по реакции (3), после 7 дней в SBF

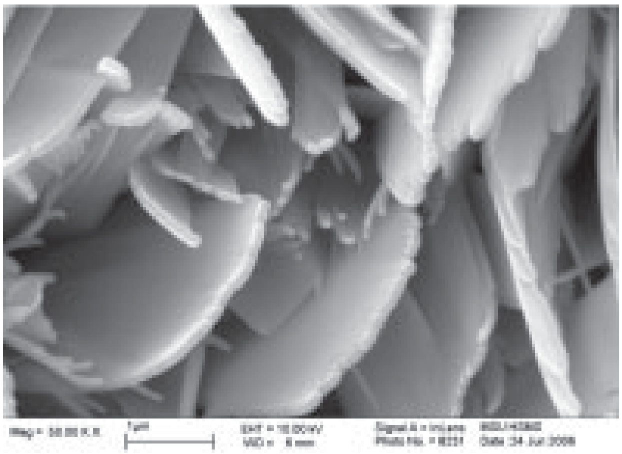


Рис. 14. Детальная микроструктура образца, полученного по реакции (3), после 7 дней в SBF

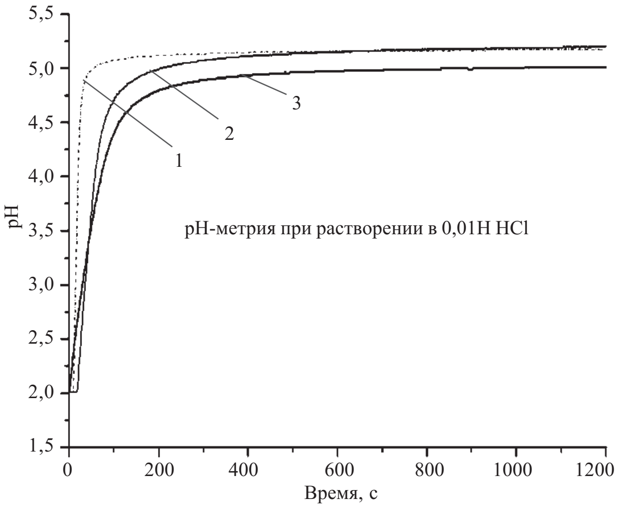


Рис. 15. Данные по растворению образцов, полученных по реакции (1)-(3): 1 — $Na_{0,6}Ca_{9,8}(PO_4)_{5,87}(SO_4)_{0,3}(OH)_2$; 2 — $Ca_{9,34}(PO_4)_{4,95}(SO_4)_{0,9}(OH)_2$; 3 — $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$;

на поверхности, но произошло замещение по всему объему кристаллов.

Более высокая растворимость замещенного гидроксилапатита связана с микродеформациями, вносимыми ионом-заместителем в структуру ГАП (разница размеров ионов SO_4^{2-} и PO_4^{2-}).

Согласно тестам в растворе искусственной межтканевой жидкости все полученные керамические материалы являются биоактивными: в ходе минерализации на поверхности образуется слой карбонатсодержащего апатита. Растворимость образцов меняется в ряду:

$$Na_{0,6}Ca_{9,4}(PO_4)_{5,7}(SO_4)_{0,3}(OH)_{1,7} \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{9,33}(PO_4)_{4,95}(SO_4)_{0,9}(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2,$$

что объясняется микродеформациями структуры при замещении ионов в ГАП.

Список литературы

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе гидроксилапатита. М.: Наука, 2005.

2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с японского. Киев: Наукова думка, 1998.

3. Barralet J., Best S., Bonfield W. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration // J. Biomed. Mater. Res. 1998. Vol. 41. P. 79–86.

УДК 542.65

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИЛИКОФОСФАТОВ В СИСТЕМЕ Ca_2SiO_4–$Ca_3(PO_4)_2$

*А. В. Кузнецов, А. Г. Вересов, В. И. Путляев**

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992, Россия

* Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992, Россия
Тел: +7 (495) 9394609; факс: +7 (495) 9390998; e-mail: kuznetsov@inorg.chem.msu.ru

Possibility of usage of silicophosphates from Ca_2SiO_4-$Ca_3(PO_4)_2$ system as a single phase cements was investigated. The formation of mineralized layer consisting of nanohydroxyapatite during model bioactivity test in SBF solution was observed after 2 days of experiment.

Введение

Увеличение продолжительности жизни, которое должно стать характерной чертой нового тысячелетия, требует решения ряда медико-материаловедческих проблем, в частности, создания материалов для искусственных органов и тканей [1–3].

Кость является сложноорганизованным композиционным материалом минерал-биополимер. Жесткость кости придают фосфаты кальция в форме нанокристаллического гидроксилапатита кальция (ГАП).

Основными требованиями, предъявляемыми к имплантатам, являются совместимость с костью (как химическая, так и механическая), а также резорбируемость [4] с течением времени. Идеальный имплантат через некоторое время должен замениться костью [3].

В литературе активно обсуждается роль кремния [5] в процессах образования костной ткани в контакте с искусственным биоматериалом. Известно, что стекломатериалы системы CaO–P_2O_5–SiO_2 [6], используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биоактивностью (отличным срастанием с костью).

Силикофосфаты кальция $Ca_{(3+x)}(PO_4)_{2-2x}(SiO_4)_{2x}$ [7] являются промежуточным продуктом переработки апатитового сырья.

В настоящий момент фазовая диаграмма системы Ca_2SiO_4–$Ca_3(PO_4)_2$ довольно хорошо изучена (рис. 1). Все представители этой системы характеризуются схожестью своей кристаллической структуры. Поэтому выделение в системе промежуточных соединений было связано с попыткой упрощения исследований сложных смесей, образуемых компонентами системы.

Большой интерес для исследователей представляет изучение взаимосвязи состав – структура – свойства в ряду силикофосфатов кальция. Считается, что реакции гидролиза этих соединений могут быть использованы для синтеза биоактивного кремнийсодержащего гидроксилапатита. Керамика на основе силикофосфатов кальция потенциально может быть использована в медицине (по аналогии с биоактивными стеклами в системе CaO–P_2O_5–SiO_2).

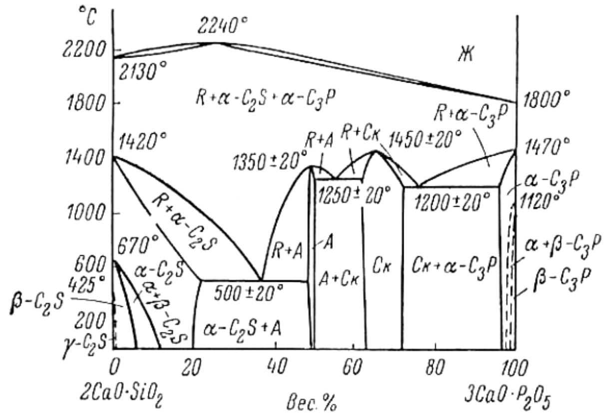


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ca_2SiO_4–$Ca_3(PO_4)_2$. C_k ($Ca_5(PO_4)_2SiO_4$) – силикокарнотит

Задача данной работы — исследование процессов гидролиза кристаллических силикофосфатов кальция системы Ca_2SiO_4–$Ca_3(PO_4)_2$ в широком диапазоне составов, на основании которого сделаны рекомендации по использованию этих порошков в качестве компонентов цементов. Анализ биоактивности [8, 9] силикофосфатов кальция проводился в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости человека (SBF).

Методика эксперимента

В ходе данной работы был проведен синтез силикофосфатов кальция системы Ca_2SiO_4 – $Ca_3(PO_4)_2$ в широком диапазоне составов (таблица 1).

Образцы получали твердофазным методом: в процессе изотермических отжигов при температурах 1200–1500 °C в зависимости от состава. Время отжигов составляло 24 часа или 48

Таблица 1

Составы силикофосфатов, исследуемые в работе

Состав	Соотношение компонентов по массе	Описание состава
A	96 % $Ca_3(PO_4)_2$; 4 % Ca_2SiO_4	твердый раствор на основе α-$Ca_3(PO_4)_2$
B	70 % $Ca_3(PO_4)_2$; 30 % Ca_2SiO_4	фаза силикокарнотита ($Ca_5(PO_4)_2SiO_4$)
C	35 % $Ca_3(PO_4)_2$; 65 % Ca_2SiO_4	твердый раствор α-$Ca_3(PO_4)_2$-α-Ca_2SiO_4
D	13 % $Ca_3(PO_4)_2$; 87 % Ca_2SiO_4	твердый раствор на основе α-Ca_2SiO_4

часов в зависимости от того, был ли получен однофазный продукт при меньшем времени отжига. Оценка степени превращения была сделана с помощью метода РФА.

В качестве исходных веществ для синтеза использовались $CaCO_3$ (ч.), SiO_2 (ч.) и $CaHPO_4$, который предварительно получали осаждением из водных растворов $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (ч.) и $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.) при нагревании по реакции:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 = CaHPO_4\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

Синтез силикофосфата может быть описан следующим уравнением:

$$(x+2y)CaCO_3 + ySiO_2 + 2xCaHPO_4 = \\ = xCa_3(PO_4)_2{\cdot}yCa_2SiO_4 + (x+2y)CO_2\uparrow + xH_2O.$$

В дальнейшем проводился гидролиз полученных образцов при комнатной температуре, причем работали с 0,15 г образца на 100 мл воды. Зависимости pH раствора от времени изучались с помощью иономера со стеклянным электродом.

По результатам pH измерений проводились попытки получения цементов на основе индивидуальных силикофосфатов, причем в качестве жидкой фазы цементов применялся 0,25 М раствор NaH_2PO_4 или 0,25 М раствор Na_2HPO_4, в зависимости от того, насколько велико было повышение pH в ходе гидролиза индивидуальных составов. Водоцементное соотношение (объем раствора в мл к массе порошка в г) варьировалось и составляло от 0,4 до 0,6 в зависимости от эксперимента.

Для получения цементной пасты к жидкости при перемешивании металлическим шпателем добавляли половину требуемого количества порошковой смеси. Затем к полученной пасте консистенции жидкой сметаны добавляли остальное количество порошка. Полученную массу формовали в цилиндры длиной около 10 мм и диаметром 6 мм в металлической форме. Образцы термостатировали при 37 °С в течение 1 дня при 100 % влажности.

Далее проводились модельные исследования скорости растворения образцов (биорезорбируемости). Для этого 0,1 г порошка вносился в 100 мл ацетатного буферного раствора с pH = 5.0 при непрерывном перемешивании. При этом измерялась зависимость pCa в растворе от времени с применением иономера с комбинированными ионоселективными электродами («Эксперт-001-1», Россия). Время измерений составляло до 24 часов.

Для оценки биоактивности материалов применялся тест с использованием SBF (раствора, эмулирующего солевой состав межтканевой жидкости). Предварительно, из составов B и C были отпрессованы таблетки массой 0,3 г и диаметром 10 мм при усилии прессования 4 метрических тонны. Затем, после закрепительного отжига при 1000 °С в течение суток и проверки РФА на сохранение однофазности образца, таблетки опускались в стакан, содержащий первые 2 дня 100 мл SBF, а затем в течение 8 дней — 100 мл 1.5*SBF. Все это время образцы термостатировали при 37 °С. Растворы, в которые были помещены таблетки, обновляли каждый день. Полученные после 2 и 10 дней образцы анализировались с помощью рентгенофазового анализа («ДРОН-3М», СССР) и растровой электронной микроскопии («JEM-2000FXII», Jeol, Япония).

Результаты и обсуждение

По результатам РФА все синтезированные образцы являются однофазными.

Результаты исследования зависимости pH раствора от времени при гидролизе исходных составов приведены на рис. 2. Наблюдается закономерное повышение конечного значения pH при переходе от составов с меньшим содержанием Ca_2SiO_4 к составам с большим содержанием, кроме состава B. Его конечное значение pH даже ниже, чем у A, что, вероятно, связано с исключительной гидрофобностью соединения (что проявлялось, в частности, в образовании им пленки на поверхности воды и практически непроникновением порошка в толщу жидкости при проведении гидролиза) по сравнению с другими составами.

Исходя из этих данных, при проверке возможности использования данных составов как основы для цементов использовался в качестве жидкой фазы 0,25 М раствор NaH_2PO_4 в случае составов C и D. Это было вызвано необходимостью понижения pH цементной массы, ведь та-

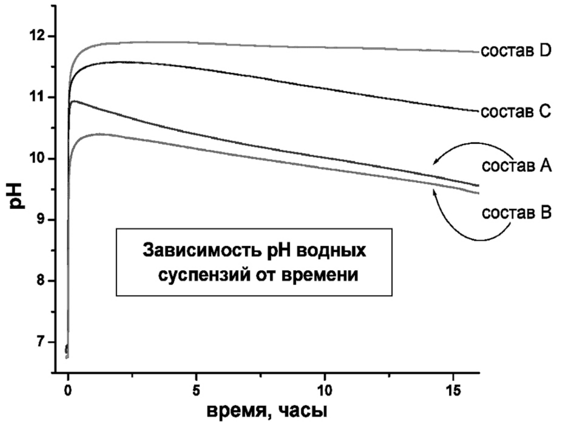


Рис. 2. Зависимость pH водных суспензий при гидролизе исходных составов

кие высокие значения pH, достигаемые при гидролизе этих составов, неприемлемы в случае использования цементов для устранения костных дефектов в организме. В случае же составов A и B использовался 0,25 M раствор Na_2HPO_4. Однако прочность цементов на основе индивидуальных силикофосфатов кальция с высоким содержанием SiO_2 крайне низка. Можно лишь порекомендовать использовать данные составы как компоненты в многокомпонентных цементных смесях.

При исследовании же скорости растворения силикофосфатов при pH = 5,0 – близких к тем, которые вырабатываются в организме клетками, отвечающими за процесс разрушения старой костной ткани, все составы показали очень хорошие результаты (рис. 3). Уже практически за полчаса они полностью растворялись в ацетатном буфере. По начальному же этапу растворения видно, что скорость растворения увеличивается с увеличением доли $Ca_3(PO_4)_2$ (трикальциевого фосфата, ТКФ) в данном силикофосфате. Исключением из этой зависимости опять является состав B, очевидно, по той же причине, по которой и pH при его гидролизе был ниже, чем у других составов — из-за его исключительной гидрофобности по сравнению с другими исследуемыми составами. Таким образом, по этому модельному тесту на биорезорбируемость (то есть возможность замены на костную ткань в процессе обмена веществ в организме) все рассматриваемые составы могут быть рекомендованы в качестве керамики для использования в медицинской практике (кроме, может быть, состава B, поскольку проявляемая им гидрофобность — довод для нежелательности его применения в качестве материала для замены поврежденной костной ткани).

Была предпринята попытка провести для исследуемых материалов более комплексный тест на биоактивность (возможность срастания материала с костной тканью в организме), а именно — исследование осаждения ГАП из растворов на поверхность материалов. Для этого образцы B и C помещались в раствор, моделирующий состав межтканевой жидкости организма (SBF), пересыщенной относительно ГАП. Состав используемого в опытах SBF следующий: 142 mM Na^+, 5 mM K^+, 1,5 mM Mg^{2+}, 2,5 mM Ca^{2+}, 147,8 mM Cl^-, 27 mM HCO_3^-, 1 mM HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}; pH раствора = 7,4 за счет использования TRIS-буфера (буфер на основе трисгидроксиметиламинометана и соляной кислоты). Данный тест является более комплексным, чем вышеописанные эксперименты по растворению, поскольку в ходе его могут происходить процессы и растворения (если образец представляет собой модифицированный ГАП или, например, ТКФ), и осаждения ГАП на поверхность образца из пересыщенного раствора.

В результате проведенных исследований (рис. 4) обнаружено, что оба состава обладают значительной биоактивностью, и после 10 дней в растворе SBF покрыты значительным поверхностным слоем нанофосфата кальция, который

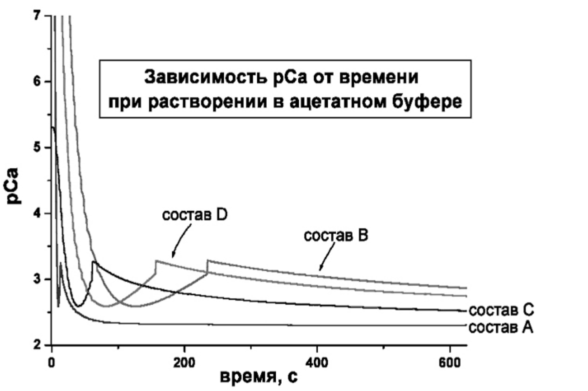


Рис. 3. Зависимость pCa образцов от времени в процессах растворения в ацетатном буфере

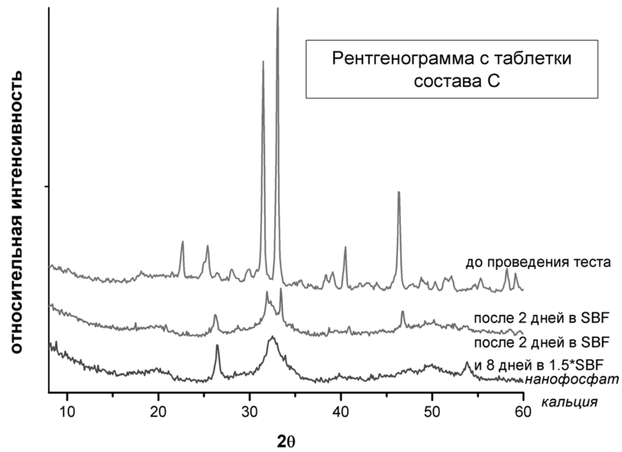


Рис. 4. Рентгенограммы с поверхности таблеток состава C, выдержанных в SBF в течение 2 и 10 дней

дает достаточно размытые рефлексы при анализе поверхностей таблеток с помощью РФА (при этом рефлексы исходного состава не регистрируются). Однако все же большей биоактивностью, что согласуется с литературными данными, обладает образец, содержащий большую долю Si (в данном случае это состав C). Большую поверхностную активность богатых Si силикофосфатов, как в случаях с другими Si-модифицированными фосфатами, так и в случаях с биоактивными стеклами, можно связать с образованием на поверхности материала силанольных-SiOH групп, активно участвующих в процессе минерализации интерфейса. Такой материал интенсивно обменивается ионами кальция и фосфата с раствором, силанольные группы прочно связывают ионы кальция, способствуя формированию слоя аморфного фосфата кальция на поверхности, расслоение и кристаллизация которого приводит к формированию ажурного слоя, состоящего из частичек апатита (скорее всего, карбонатгидроксилапатита).

На рисунке 5 приведены фотографии поверхностного слоя таблеток. На них четко видно, что даже после 2 суток и в случае с составом B наблюдается значительный ажурный слой нанокристаллических образований (толщины которого после 2 суток, правда, еще не достаточно, чтобы не регистрировались рефлексы исходного состава при РФА с поверхности таблетки).

Таким образом, тесты *in vitro* подтвердили биоактивность силикофосфатов промежуточного состава, керамика на основе которых может быть использована в медицине.

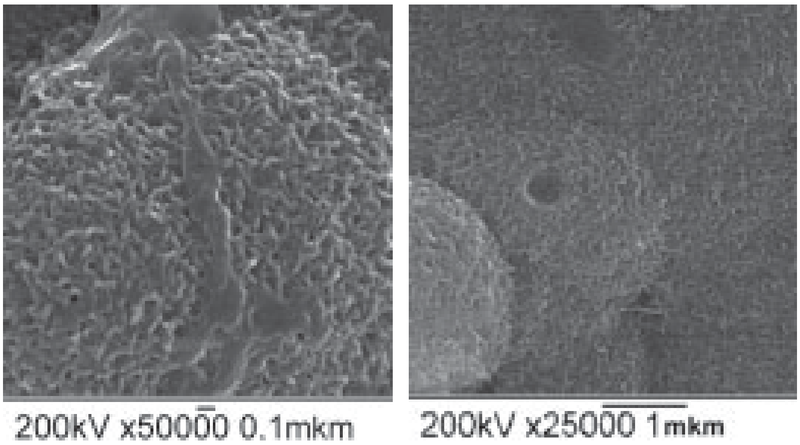


Рис. 5. Микрофотографии поверхности таблетки состава С после 10 суток в SBF

Выводы

1. Были синтезированы силикофосфаты кальция $Ca_{(3+x)}(PO_4)_{2-2x}(SiO_4)_{2x}$ в широком диапазоне составов и исследована их гидролитическая активность.

2. Прочность цементов на основе индивидуальных силикофосфатов кальция с высоким содержанием SiO_2 крайне низка. Однако можно порекомендовать использовать данные составы как компоненты в многокомпонентных цементных смесях.

3. Тесты *in vitro* подтвердили биоактивность составов В и С, что позволяет рекомендовать керамику на их основе для использования в медицине.

Список литературы

1. Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. No. 7. P. 1705-28.

2. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. No. 1. P. 94–117.

3. Vallet-Regi M. Ceramics for medical applications // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97–108.

4. Koerten H. K., Meulen J. van der. Degradation of calcium phosphate ceramics. 1999 John Wiley&Sons, Inc. CCC 0021-9304/99/010078-09.

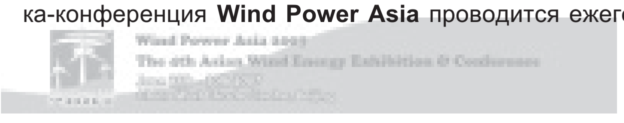
5. Edith M. Carlisle. Silicon: a possible factor in bone calcification // Science. Vol. 167. 279, 16 January 1970.

6. Kokubo T., Yoshihara S., Nishimura N., Yamamuro T., Nakamura T. Bioactive bone cements based on CaO–SiO_2–P_2O_5 glass // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74 (7). P. 1739-41.

7. Lazoryak B. I., Golubev V. N., Aziev R. G. Structure of calcium silicophosphates $Ca_{(3+x)}\square_{(1-x)}(PO_4)_{2(1-x)}(SiO_4)_{2x}$ // Kristallogr. 1988. Vol. 33. P. 1113.

8. Christel Klein P.A.T., de Blieck-Hogervorst J.M.A., Wolke J.G.C. and de Groot K. Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles *in vitro* // Biomaterials. 1990. Vol. 11, September.

9. Tanahashi M., Yao T., Kokubo T., Minoda M. et al. Apatite coating on organic polymers by a biomimetic process // J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77 (11). P. 2805-808.



ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

- **Опыт преподавания фундаментального материаловедения на ФНМ МГУ**
- **Инновационные наноматериалы**
- **Разработка образовательных стандартов нового поколения. Выездная школа**
- **Международное сотрудничество Факультета наук о материалах**
- **II Школа «Материалы — синтез, характеризация и свойства»**
- **I Междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов»**
- **Выставка-конкурс научных фотографий микроструктур неорганических материалов**
- **Тезисы докладов**
- **Центр коллективного пользования ФНМ МГУ**
- **Углеродные волокна, нанотрубки и нитевидные кристаллы — путеводная нить сотрудничества**
- **К 75-летию академика РАН Юрия Дмитриевича Третьякова**

ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НА ФНМ МГУ

Современная система университетского образования требует *развития междисциплинарных естественно-научных связей*, порождением которых являются наука о Земле, наука о жизни и, наконец, *наука о материалах*. Последняя традиционно отличается от традиционного материаловедения, являющегося прагматически ориентированной дисциплиной, которую преподают исключительно в технических и технологических вузах с целью подготовки специалистов, нацеленных на разработку и эксплуатацию разнообразной техники и промышленных технологий. Принципиально иная ситуация возникает, если материаловедение рассматривают как *систему знаний, которая учитывает сложную многоуровневую природу материалов*. В этом случае необходимо опираться на универсальные законы изменчивости, отбора, адаптации и саморазвития. Именно эти законы, переплавляя физику, химию, механику, математику и другие фундаментальные дисциплины в единую систему знаний об эволюции материалов, создают науку о материалах. Фундаментальное материаловедение в классических университетах нужно развивать для того, чтобы производство знаний в этой области человеческих интересов было *рентабельным*.

Фундаментальное материаловедение способно обогатить традиции универсального образования. Вторжение фундаментального материаловедения в классический университет как минимум изменяет облик учебных планов по физике, химии и математике. Появляется два принципиально разных типа учебных программ. Один — для классических факультетов химии, физики, математики. Второй — для факультета наук о материалах. Это неизбежно, поскольку физические, химические или геометрические законы проявляют себя в отношении веществ и материалов на совершенно разных уровнях сложности. Как следствие, происходят изменения в облике самой химии, физики, математики. В качестве наглядного примера отметим, что сегодня многие темы классической неорганической химии, хорошо знакомые по учебникам, почти исключены из портфеля таких известных журналов, как «Inorganic Chemistry» или «Journal of American Chemical Society». В то же время их можно обнаружить в принципиально иных изданиях типа «Chemistry of Materials» или «Journal of Materials Chemistry», выходящих под эгидой Американского химического и Королевского общества (Великобритания) соответственно. Такая ситуация объяснима, если принять во внимание, что классическая неорганическая химия перешла на принципиально новый уровень сложности — уровень материаловедения.

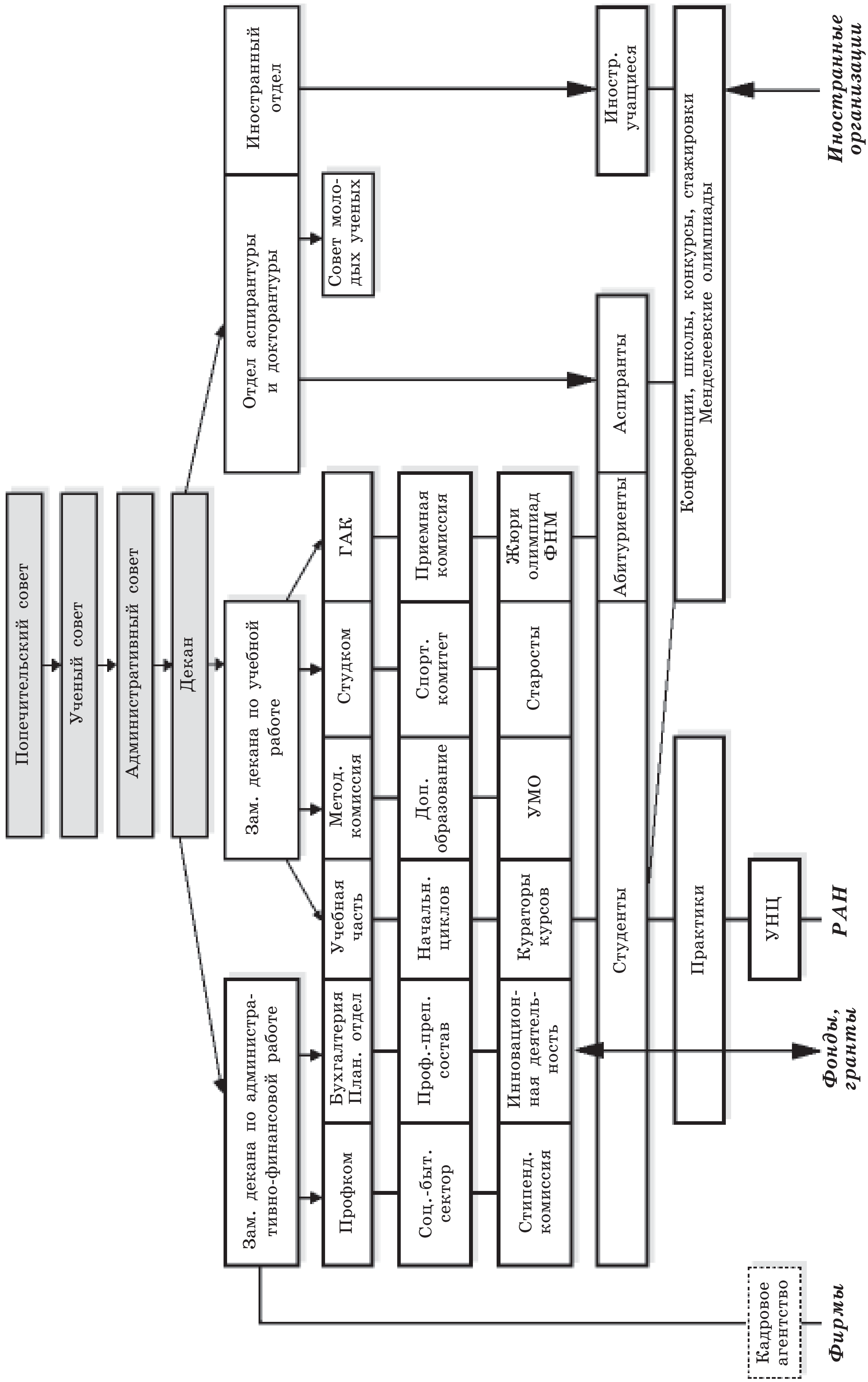
В 1961 г. президент США Дж. Кеннеди, обеспокоенный значительными успехами СССР в области освоения космоса, собрал экспертов, перед которыми был поставлен единственный вопрос: как видоизменить структуру подготовки специалистов, чтобы ликвидировать отставание США от СССР? Вывод комиссии был однозначным: надо кардинально изменить систему подготовки в ключевой области создания перспективных материалов и технологий. Основная идея новой образовательной системы заключалась в том, что студенты уже на первом курсе получали темы будущей работы и далее начинали посещать те курсы, которые, по мнению их персональных кураторов, были необходимы для полного и цельного развития студента, его эффективного научного роста и успешного выполнения дипломной работы. При этом необходимо подчеркнуть, что студенты-материаловеды в условиях индивидуальной подготовки преуспели в искусстве принятия решения, которое является важнейшей компонентой самостоятельной и плодотворной работы любого элитарного специалиста.

Необходимость создания специального материаловедческого факультета в классическом университете была продиктована насущными потребностями быстро развивающейся науки и техники на рубеже XXI века, особенно в областях, находящихся «на стыке» различных наук. ФНМ был задуман с самого начала как междисциплинарный факультет, предназначенный для формирования специалистов, подготовленных для проведения исследований в смежных областях химии, физики и механики материалов, для воспитания элитарных материаловедов-исследователей, получивших за годы обучения как хорошие навыки экспериментальной, научно-исследовательской работы, так и усиленную общенаучную подготовку. ФНМ был образован по инициативе академика РАН Ю. Д. Третьякова при активной поддержке В. А. Садовничего, ныне ректора МГУ, и Ю. С. Осипова, президента РАН, на базе химического, физического и механико-математического факультетов МГУ.

В основу программы обучения на ФНМ положен междисциплинарный подход. Студенты ФНМ проходят фундаментальную подготовку по высшей математике, физике, химии и механике, а также изучают ряд специальных курсов по материаловедению. Каждый выпускник ФНМ в процессе обучения овладевает:

— обширной фактической базой материаловедения с акцентом на химические аспекты создания и эксплуатации материалов, что подразумевает фундаментальную подготовку по основным химическим дисциплинам и специальным разделам химии твердого тела;

— теорией физических явлений, определяющих свойства материалов, что предполагает фундаментальную подготовку по физике твердого тела.



Организационная структура факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова

— прочными знаниями в области математических наук, что способствует овладению основными профилирующими дисциплинами, совершенствует культуру логического мышления, готовит выпускников к применению математических методов в своей профессиональной деятельности;

— необходимыми знаниями в области математического моделирования, достаточными для сознательного конструирования материалов и их направленного синтеза;

— методологией системного подхода к созданию, исследованию и применению материалов, навыками современного химического и физического эксперимента.

С целью устранения проблем подготовки абитуриентов ФНМ и ряд школ г. Москвы заключили договор и разработали перспективную программу сотрудничества, которая направлена на целенаправленную подготовку материаловедов, начиная с этапа школьного обучения, а также на *воспроизводство собственных преподавательских кадров* (квалифицированных выпускников-москвичей, остающихся на преподавательскую работу). С этой целью, а также с целью улучшения подготовки контингента абитуриентов, поступающих на ФНМ, формируется экспериментальная площадка по созданию базы непрерывного обучения «средняя школа – ВУЗ».

В общей сложности, программа обучения предусматривает изучение свыше пятидесяти различных дисциплин. Преподавателями ФНМ были созданы оригинальные учебные курсы: «Химия элементов с основами качественного анализа», «Методы анализа веществ и материалов», «Фазовые равновесия и термодинамика твердофазных реакций», «Физико-химия и технология материалов», «Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Материалы: прошлое, настоящее, будущее», «Экспериментальные методы физики конденсированного состояния» и др. Подготовка студентов ведется по образовательному направлению 511700 «Химия, физика, механика веществ и материалов» (020900 по ОКСО).

Важной особенностью ФНМ является ограниченный набор студентов — 25 человек, что позволяет реализовать достаточно индивидуальный подход при обучении и иметь систему персональных кураторов из числа опытных преподавателей и научных сотрудников. Для оценки работы студентов используется система рейтинга, результаты которого подводятся каждые полтора месяца. Студенты имеют возможность заниматься научно-исследовательской работой, начиная с 1-го курса. С 1999 г. факультет ежегодно организует работу секции фундаментального материаловедения в рамках международной студенческой конференции «Ломоносов», проводимой в МГУ. Для поощрения научной работы студентов ФНМ установлены: премия Ученого совета, премия имени академика В. А.Легасова.

Необходимо отметить интенсивное развитие информационных технологий, а именно — создание электронной библиотеки ФНМ, позволяющей осуществить доступ к основным научным журналам по материаловедению, методическим и лекционным пособиям ФНМ, а также к базе данных РФФИ по естественным наукам. ФНМ — один из самых активных пользователей электронных библиотек в Российской Федерации по количеству зарегистрированных обращений, лишь немного уступающий в МГУ двум самым крупным факультетам.

Важная роль в реализации учебной и воспитательной работы на ФНМ принадлежит **Административному совету**, заседания которого проходят еженедельно в составе декана ФНМ, заместителей декана, кураторов курсов, представителей учебной части и студенчества. Административный совет заслушивает информацию кураторов курсов о текущей успеваемости студентов и аспирантов, а также сообщения заместителей декана по соответствующим направлениям работ и о текущих вопросах, стоящих перед факультетом.

Ученый совет ФНМ состоит из 12 членов, из которых более половины избираются коллективом ФНМ в результате тайного голосования, а остальные входят в состав совета по служебному положению. Заседания Ученого совета проводятся ежемесячно в соответствии с заранее утвержденным планом, разрабатываемым в начале каждого учебного года.

Все курсы факультета разделены на **6 различных циклов естественно-научных и гуманитарных дисциплин**. Дополнительно реализуются различные спецкурсы, физическая культура и спортподготовка, а также обучение на военной кафедре. За каждым циклом дисциплин (пока исключая гуманитарный) закреплен руководитель, который осуществляет общее методическое руководство всеми преподавателями данного цикла. Руководители циклов входят в методическую комиссию ФНМ, формирующую учебные программы по дисциплинам. Утверждение учебных программ и учебного плана осуществляется Ученым советом ФНМ. Для оценки работы студентов с 1-го по 6-й курсы используется уникальная система сквозного рейтинга, в соответствии с которой успехи в каждой учебной дисциплине оцениваются в баллах, которые затем суммируются, формируя *индивидуальный рейтинг студента*. Студент, набравший менее 40 % от возможного количества баллов по любому предмету, может быть представлен к отчислению, в то время как лидеры по рейтингу поощряются премиями. Кроме того, исходя из итогового рейтинга студента, преподаватель может выставить оценку по предмету «автоматом», не проводя зачета или экзамена. Такая система поощряет работу студентов в течение всего семестра и позволяет исключить ситуации, когда студент успешно сдает экзамены, пропуская регулярные занятия. Активная работа студентов в течение всего семестра дает возможность проводить семестровые экзамены за достаточно короткий промежуток времени, отводя на подготовку к экзаменам не более 2 дней.

Главное отличие системы подготовки студентов на ФНМ — **режим максимального благоприятствования для занятий научной работой**. Студенты вовлекаются в научную работу уже с первого дня обучения на факультете, когда им выделяется индивидуальный куратор, под руководством которого они выполняют свою научную работу. Студенты имеют возможность работать в лабораториях химического, физического, механико-математического (а потенциально-геологического и биологического) факультетов, академических институтов и совместных научно-образовательных центров, причем для этого в учебном плане выделен специальный день (а на старших курсах — два дня). Каждый семестр завершается научно-практической студенческой конференцией, на которой студенты докладывают о текущих результатах своей научной работы, а специальное жюри оценивает выступления. Каждой такой конференции предшествует двухнедельная научная сессия, которая начинается сразу после сдачи экзаменов.

В течение двух недель студенту предоставляется право заниматься только научной работой и готовиться к выступлению на конференции. Возможность выделения в учебном плане столь длительного времени на научную работу во время сессии стало возможным лишь благодаря наличию рейтинговой системы и проведению экзаменов в сжатые сроки. По окончании первого года обучения проводится также защита курсовых работ. Помимо внутрифакультетских конференций студенты ФНМ принимают активное участие в различных российских и международных научных конференциях, конкурсах научных работ студентов и молодых ученых. Важной особенностью учебного процесса на ФНМ является **возможность стажировки студентов за рубежом в 10-м семестре** (университеты США, Германии, Франции, Швеции, Японии, Южной Кореи).

Еще одна характерная черта учебного плана — уменьшение числа обязательных дисциплин для старшекурсников с тем, чтобы они могли выбирать сами спецкурсы, которые в дальнейшем будут важны для их научного роста (а выбор таких курсов очень широк). Это прототип системы **учебных кредитов**, которая со временем может прижиться на факультете после соответствующей модернизации учебного процесса. При этом каждый из читаемых курсов является собой законченный раздел науки, который может быть воспринят студентом без дополнительной подготовки. Согласно учебному плану, в 9–10 семестре каждый студент должен прослушать 5 курсов по выбору, однако, как правило, студенты выбирают не менее 7–8 курсов. Из-за высокого интереса студентов к специализированным курсам с 2004 г. введена система курсов по выбору для студентов 4 курса (8-й семестр): из общего числа 6 курсов студент может выбрать 3 любых (с сохранением общего числа часов), причем студент с целью более **ранней специализации** может выбрать больше курсов по химии, физике или механике. Кроме того, студенты имеют возможность посещать спецкурсы, читаемые на других факультетах МГУ. Наряду со специализированными курсами на факультете разработан оригинальный специализированный практикум по материаловедению для студентов 5 курса.

Большое внимание уделяется курсам, связанными с науками о жизни. Так, для студентов 1 курса недавно разработана **концепция курса «Основы наук о жизни»**, важнейшие разделы которого включают принципы организации живой материи, представления о клетке, клеточный метаболизм (основы биохимии), основы биофизики, успехи в изучении ДНК, биоинформатику, биологию развития, эмбриологию, биологическое разнообразие (экология), физиологию и генетику человека, генетическую инженерию, биотехнологию, биоматериалы. Тактическая цель курса: эксперимент по разработке концепции преподавания наук о жизни на Факультете наук о материалах. Стратегическая цель курса: введение направления, состоящего из систематических и взаимосвязанных программ курсов, адаптированных для бакалавров и затем магистров ФНМ и включающих в себя сначала основы наук о жизни, а затем специализацию на старших курсах.

На ФНМ инициирована пока еще новая для факультета современная форма чтения лекций с использованием средств **медиа-презентаций и элементов дистанционного обучения** для выполнения самостоятельных **творческих домашних заданий** и лучшего усвоения материала студентами в такой сложной и изменчивой области как современное материаловедение. Лекции по курсу «Перспективные неорганические материалы со специальными свойствами» студенты 5 курса ФНМ слушают совместно со студентами 501 группы Химического факультета МГУ, а электронные варианты лекций постоянно находятся в прямом доступе на интернет-странице ФНМ. Подобная форма обучения показала свою эффективность, высокую адаптивность и получила положительный отзыв секции «Химия, физика и механика материалов» УМО по классическому университетскому образованию. В настоящее время курс находится в стадии дальнейшей доработки, в которой участвуют и сами студенты старших курсов ФНМ, и создания методических пособий и текстового (возможно, *лингафонного*) сопровождения слайдов.

Основываясь на опыте других факультетов, на ФНМ МГУ разработано «Положение о защите дипломных (магистерских) работ на ФНМ», учитывающее университетские традиции и специфику обучения на ФНМ. Положение отражает требования, предъявляемые к дипломным работам, регламентирует процедуру проведения защит, которая имеет ряд особенностей. Например, наряду с отчетами по дипломной (магистерской) работе Государственная аттестационная комиссия (ГАК) рассматривает публикации (оттиски статей и копии тезисов докладов) по теме дипломной работы, которые представляют практически все дипломники, так как учебный план подразумевает активную научную работу в течение всех лет обучения. В связи с большой информационной насыщенностью дипломных работ полезной для восприятия формой оказалась предварительная подготовка иллюстративного материала, который в форме автореферата предоставлялся в распоряжение всех лиц, участвующих в заседании ГАК. Дипломные работы защищаются по трем специальностям: «химия», «физика» и «механика».

В созданную в 1997 г. Государственную аттестационную комиссию входили 3 академика РАН, 9 профессоров, 12 докторов химических и физико-математических наук, и другие специалисты химического, физического и механико-математического факультетов МГУ, а также факультета наук о материалах, работающие в различных областях фундаментального и прикладного материаловедения. Сейчас в комиссию входят 5 академиков и 5 членов-корреспондентов РАН, которые являются **ведущими специалистами в области химии, физики и механики материалов**. В качестве гостей на защиты выпускников приглашаются представители научных фондов (РФФИ), преподаватели и сотрудники других институтов и вузов. На протяжении теперь уже девяти лет работы ГАК отмечала очень высокий общий уровень работ, их разноплановый характер, отличную подготовку выпускников, которая связана со спецификой учебного плана ФНМ.

Представляемые дипломные работы в большинстве своем включают значительный объем научных исследований, что отвечает магистерской диссертации, промежуточной между традиционной дипломной работой и кандидатской диссертацией. Комиссия отмечает **значительное число публикаций** (статей и тезисов докладов на международных конференциях) у выпускников по теме дипломных работ. Таким образом, представляемые к защите материалы имеют международную апробацию, а выпускники, как правило, демонстрируют умение выражать резуль-

СОСТАВ ГАК ФНМ

Академик РАН д-р хим. наук А. С. Цивадзе, академик РАН д-р хим. наук Н. Т. Кузнецов, академик РАН д-р хим. наук Ю. Д. Третьяков, академик РАН д-р физ.-мат. наук В. В. Осико, академик РАН д-р техн. наук Ю. К. Ковнеристый, академик РАН д-р хим наук В. М. Бузник, академик РАЕН д-р физ.-мат. наук В. Н. Кузнецов, чл.-корр. РАН д-р хим. наук Е. А. Гудилин, чл.-корр. РАН д-р хим. наук В. М. Новоторцев, чл.-корр. РАН д-р хим. наук И. В. Мелихов, чл.-корр. РАН д-р хим. наук Н. П. Тарасова, чл.-корр. РАН д-р хим. наук А. Д. Изотов, чл.-корр. РАН д-р хим. наук Е. В. Юртов, чл.-корр. РАН д-р физ.-мат. наук И. П. Суздалев, д-р хим. наук В. Н. Матвеенко, д-р хим. наук О. Ю. Горбенко, д-р хим. наук А. Р. Кауль, д-р хим. наук Ю. М. Коренев, д-р хим. наук Б. И. Лазоряк, д-р хим. наук Г. Д. Нипан, д-р физ.-мат. наук Е. П. Скипетров, д-р хим. наук Б. Р. Чурагулов, д-р хим. наук А. В. Перцов, д-р хим. наук М. А. Юровская, канд. хим. наук Ю. А. Добровольский, канд. хим. наук А. А. Елисеев, канд. хим. наук В. И. Путляев, канд. хим. наук В. А. Пупышев, канд. хим. наук Ю. Л. Словохотов, канд. хим. наук Т. Б. Шаталова.

	2002	2003	2004	2005	2006
Число студентов				19	24
Число восстановившихся студентов				3	2
Общее число студентов, защищавших диплом	11	23	19	22	22
Число дипломных работ по специальности «химия»	10	19	18	20	19
Число дипломных работ по специальности «физика твердого тела»	1	2	0	1	2
Число дипломных работ по специальности «механика»	0	1	1	1	1
Число работ, выполненных на физическом ф-те	0	2	0	1	1
Число работ, выполненных на мех.-мат. ф-те	0	1	1	0	0
Число работ, выполненных в институтах РАН	5	4	3	3	7
Число студентов, имеющих публикации	11	17	17	22	21
Общее число публикаций, из них статей	97 55	140 55	82 32	265 54	185 52 (+ 1 заявка на патент)
Число оценок «отлично» «хорошо» «удовлетв.»	9 2 0	18 5 0	15 4 0	17 4 1	17 3 2
Число работ, отмеченных ГАК	4	5	5	6	3
Число работ, отмеченных отдельными членами ГАК	7	13	12	13	11
Число дипломов с отличием	4	8	5	7	11
Число дипломов магистра	8	9	5	6	12

таты исследований в форме докладов на высоком уровне.

С 1998 г. на факультете создана **очная аспирантура**, в которой осуществляется подготовка специалистов высшей квалификации в области фундаментального материаловедния. На ФНМ разработана и реализуется оригинальная система подготовки аспирантов, включающая систему рейтинга, углубленную теоретическую подготовку, обязательное руководство курсовыми работами студентов, педагогическую практику и общественно-организационную работу. С 2001 г. действует **специализированный совет** по защите кандидатских и докторских диссертаций по специальностям «неорганическая химия», «химия твердого тела» и «физика конденсированного состояния», на котором уже были проведены **защиты докторских диссертаций** по специальности «Химия твердого тела». О высокой эффективности работы аспирантуры свидетельствует тот факт, что **число защищенных в срок диссертаций составляет 65–100 %, а среднее число публикаций соискателя составляет 12**, что существенно превышает соответствующие показатели других факультетов МГУ. Отличительной особенность аспирантуры ФНМ является оригинальная система подготовки аспирантов, заключающаяся в наличии системы индивидуального рейтинга аспиранта, углубленной теоретической подготовке, руководстве аспирантами курсовыми и научными работами студентов ФНМ, расширенной педагогической практике, прохождении стажировки в зарубежных центрах, написании научных проектов и обязательной общественно-организационной работе. С 2002 г. на факультете открыт прием в **докторантуру**.

Важным достижением является наличие большого количества наград студентов и аспирантов ФНМ. Это является частью и **прямым следствием образовательной политики ФНМ**, включающей в качестве обязательного элемента учебного плана высокоэффективную исследовательскую работу в лабораториях факультетов МГУ и институтов РАН, что позволяет не только улучшить престиж ФНМ как учебной и образовательной организации, готовящей высококлассных специалистов, но и обеспечить финансовую поддержку большого числа студентов, аспирантов и сотрудников.

Большое внимание ФНМ уделяет развитию междисциплинарного материаловедческого образования не только в МГУ, но и в целом в России, являясь своеобразным лидером и одновременно естественным центром притяжения единомышленников из других престижных вузов. Большая работа проведена на факультете по созданию нового образовательного направления; приказом ректора МГУ от 19.12.2000 г. создана секция УМО классических университетов по направлению «Химия, физика и механика веществ и материалов». К результатам учебно-методической работы ФНМ следует отнести высокую оценку учебно-методической работы по подготовке материаловедов на заседании УМО классических уни-

НАГРАДЫ, ПРЕМИИ И СТИПЕНДИИ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И СОТРУДНИКОВ ФНМ

Стипендия Ученого совета МГУ для молодых талантливых преподавателей и ученых МГУ, премия им. И. И. Шувалова; золотые медали и премии РАН для молодых ученых; стипендия Президента РФ для молодых ученых; стипендия Президента РФ для студентов для обучения за рубежом; стипендия Правительства РФ для студентов и аспирантов; Государственная стипендия для молодых ученых; именные стипендии мэрии Москвы; премии им. А. В. Новоселовой и им. В. И. Спицына; им. А .А. Бочвара; им. В. А. Легасова; стипендия Л. Эйлера; стипендия им. М. В. Ломоносова для студентов; победители всероссийских Менделеевских конкурсов научных работ студентов-химиков; соросовские студенты и аспиранты; стипендия фонда им. В. Потанина; стипендия компании LG для аспирантов; стипендия фонда Haldor Topsoe для аспирантов; стипендии фонда содействия отечественной науке; диплом Европейского общества материаловедов (EMRS) для молодых ученых; серебряные и золотые медали Общества материаловедов (MRS); Премия Европейской академии наук; Большая золотая медаль генерал-губернатора Канады.

СОСТАВ СЕКЦИИ УМО «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ»

Акад. РАН Ю. Д. Третьяков (МГУ), Ю. М. Коренев (МГУ), Б. Р. Чурагулов (МГУ), Е. В. Карпова (МГУ), А. Н. Васильев (МГУ), Д. В. Георгиевский (МГУ), Е. В. Майков (МГУ), И. В. Мелихов (МГУ), Е. В. Скипетров (МГУ), О. В. Андреев (Тюменский ГУ), В. М. Денисов (Красноярский ГУ), В. В. Болдырев (Новосибирский ГУ), Ф. В. Гречников (СГАУ им. С. П. Королева), Э. П. Домашевская (Воронежский ГУ), И. В. Мурин (СПбГУ), А. М. Тойкка (СПбГУ), А. Я. Нейман (Уральский ГУ), В. Н. Перевезенцев (Нижегородский ГУ), С. М. Рябых (Кемеровский ГУ), В. П. Сахненко (Ростовский ГУ).

верситетов и на всероссийской конференции по химическому образованию; переработку образовательных стандартов бакалавра и магистра материаловедения по направлению «Химия, физика и механика материалов»; подготовку учебных планов бакалавров и магистров по направлению 511700; издание новых учебных пособий.

Особое внимание ФНМ уделяет интеграции науки и образования. С самого основания факультета началось тесное сотрудничество с институтами Академии наук. В течение последних восьми лет этому активно способствовала работа в рамках проектов ФЦП «Интеграция». В настоящее время с участием ФНМ созданы и работают 7 базовых кафедр и учебно-научных центров с участием институтов РАН, включая Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Институт проблем химической физики (г. Черноголовка), Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Институт физической химии, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Институт физико-химических проблем керамических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова.

Начиная с 2005 г. в 10-м семестре все студенты ФНМ проходят научно-исследовательскую практику на базе созданных базовых кафедр и учебно-научных центров. Многообразие исследовательских направлений и современные формулировки тем практики однозначно свидетельствуют о высокой перспективности данного подхода, который не только обогащает студентов новыми знаниями и практическими навыками, но и позволяет научиться адаптироваться в любом научно-исследовательском коллективе. В то же время эффективная работа студентов-практикантов в лабораториях академических институтов одновременно способствует решению важнейшей проблемы интеграции вузовской и академической науки, которая приобретает все большую актуальность и значимость.

Факультет наук о материалах имеет широкие научные контакты и совместные договора о сотрудничестве с зарубежными университетами и многими исследовательскими организациями США, Германии, Франции, Швеции, Японии, Южной Кореи. Совместная научная работа проводится в рамках международных грантов: INTAS, DAAD, DFG, Copernicus, CRDF, МНТЦ, РФФИ-DFG, РФФИ-ГФЕН и др. За последние 10 лет ФНМ организовал и провел 5 конференций с международным участием. Студенты, аспиранты и сотрудники неоднократно становились лауреатами престижных международных стипендий, таких как стипендии Эйлера, стипендии фонда Гумбольта, стипендии DAAD, молодежные гранты INTAS. В различных конференциях за рубежом ежегодно принимают личное участие более 30 студентов и аспирантов. По результатам выполнения научных работ многие из них становились лауреатами престижных международных наград и премий, таких как золотые и серебряные медали Общества материаловедов-исследователей (MRS), премии Европейского общества материаловедов (EMRS), Европейской академии наук, стипендии фонда Haldor Topsoe, стипендии компании LG, большая золотая медаль генерал-губернатора Канады. Аспиранты ФНМ имеют возможность обучаться в совместной аспирантуре ФНМ с университетами Франции. После завершения совместной аспирантуры и защиты диссертации молодые исследователи получают не только российский диплом кандидата наук, утвержденный ВАК РФ, но и сертификат о присвоении степени PhD во Франции.

В 10-м семестре студенты пятого курса ФНМ имеют возможность пройти 3–6-месячную стажировку в зарубежном университете или научном центре; этой возможностью воспользовалось уже более 40 студентов. Однако такие стажировки нередко приводят к тому, что студенты сразу же после окончания обучения и защиты диплома уезжают за границу, что, естественно, не приветствуется руководством факультета. В этом вопросе ФНМ придерживается совершенно определенной политики, направленной на продолжение обучения выпускников в аспирантуре, поскольку именно аспиранты создают большую часть научной продукции ФНМ, являются научными руководителями микрогрупп студентов и тем самым обеспечивают нормальную преемственность поколений и проведение в жизнь идеологии и практики той научной школы, которой они воспитаны. К сожалению, после защиты кандидатской диссертации немало молодых специалистов покидают РФ, будучи не в силах решить финансовые и жилищные проблемы.

Кадровая политика ФНМ строится на основе штатного расписания, утвержденного ректором МГУ. В настоящий момент число единиц профессорско-преподавательского состава достигло 20 чел., административно-управленческого персонала — 5, учебно-вспомогательного — 3, штатных сотрудников — 23 (в 2003 г. — 21, в 2002 г. — 18), совместителей — 15 (в 2003 г. — 16, в 2002 г. — 19). Совместителями являются известные ученые из институтов РАН (3 академика и 3 член-корр. РАН) или ведущие профессора и преподаватели других факультетов МГУ. Следует отметить, что сотрудники РАН привлекаются для чтения спецкурсов и проведения практических занятий на территории этих институтов (базовые кафедры и учебно-научные центры), а систематический учебный процесс ведут профессора МГУ. В штатном расписании полностью отсутствуют научные кадры. Большое внимание уделяется выпускникам ФНМ, желающим работать в МГУ. За последние 5 лет по решению Ученого совета МГУ в университете оставлено 5 молодых преподавателей из числа иногородних выпускников (с предоставлением общежития), защитивших в срок кандидатские диссертации. Кроме того, еще 2 выпускника, проживающих в Москве, были приняты на работу по срочному трудовому договору. Практически весь административно-управленческий персонал факультета также укомплектован за счет совместителей. Это связано с тем, что ФНМ старается привлечь к работе наиболее опытных работников других факультетов.

В настоящее время научные исследования повсеместно вступают в новый период, характеризующийся быстрым ростом прикладных наукоемких исследований и развитием комплексных областей знания на стыке фундаментальных дисциплин. Высокая интенсивность, многоплановость проводимых исследований и сокращение периода практической реализации полученных результатов сопровождаются возрастанием доли студентов и аспирантов, вовлеченных в научно-исследовательский процесс. Молодые научные кадры должны формироваться гораздо раньше, чем прежде, и владеть фундаментальными знаниями сразу в нескольких естественно-научных областях, а также хорошими навыками экспериментальной работы, высокой психологической готовностью участвовать в исследовательском процессе и адаптивностью, позволяющей за короткий промежуток времени включиться в разработку новых научных тематик. В российской науке на эти общие тенденции накладываются известные финансовые трудности и обусловленное ими стремление студентов, аспирантов и молодых исследователей найти работу в зарубежных организациях, даже если они по своему научному уровню находятся ниже отечественных институтов («утечка мозгов»).

Указанные проблемы требуют серьезных перемен в поэтапной системе подготовки научных кадров, поскольку структура образования, основанная на канонических специализациях, оказывается недостаточно эффективной. В этих условиях необходимы взаимосогласованные последовательные изменения не только последнего этапа подготовки дипломированных специалистов (в ВУЗе), когда уже не остается временных и финансовых возможностей что-либо принципиально изменить, но и адаптация к новым условиям более ранних этапов образования (в школе).

Модель непрерывной системы образования, предполагаемая к реализации на ФНМ, может явиться упреждающим ответом на многие проблемы, с которыми сталкивается существующая система образования, поскольку включает в себя использование опыта не только академической науки, гарантирующей сохранение ценностей классической отечественной школы, но и возможностей отечественной системы университетского образования, способствующей созданию высококвалифицированных и высокоадаптивных универсальных специалистов. Данная модель включает в себя:

1) ранний отбор и специализацию школьников в естественно-научной области с учетом наиболее современных научных достижений и мониторинга тенденций развития науки, выработку у учащихся психологической установки на дальнейшее обучение и исследовательскую работу в отечественной науке;

2) перенос части базового материала по естественным наукам (физике, математике, химии, биологии), изучаемого на младших курсах вузов, в старшие классы средней школы;

3) подготовку сильных абитуриентов для поступления в заранее выбранный вуз и сокращение неправомерного отсева студентов, обучающихся на бюджетной основе, по причине неверно выбранной специализации или слабой (непрофильной) подготовки;

4) усиление преподавания современных междисциплинарных областей наук;

5) включение в учебные планы вузов и специализированных школ обязательной научной работы студентов и школьников и активное участие в ней научно-исследовательских институтов;

6) повышение конкурентоспособности выпускников и тем самым привлечение к их трудоустройству отечественных производственных объединений из стратегических наукоемких отраслей промышленности. Непрерывное обучение в системе «школа – вуз – наука» вплоть до трудоустройства молодых специалистов и подготовки кадров высшей квалификации, остающихся работать в Российской Федерации.

Модель современного междисциплинарного специалиста требует создания специфического учебного плана, основанного на принципах взаимного дополнения, непротиворечивости и взаимозависимости физических, химических, механико-математических и гуманитарных дисциплин. Для решения этой задачи привлечены преподаватели и ученые физического, химического, механико-математического факультета, института государственного управления и социальных исследований МГУ им. М. В. Ломоносова, а также ряда институтов РАН. Наиболее сложным этапом является разработка парадигмы, в рамках которой могли бы сосуществовать и свободно общаться специалисты разных специальностей. Несмотря на то, что текущий вариант учебного плана выстроен по аддитивному принципу из блоков физических, химических, механических и математических дисциплин и отражает в себе специфические особенности каждого из них, такой план существенно расширяет базу знаний у студентов ФНМ по сравнению со студентами химического факультета, что позволяет сформировать у выпускников стремление к овладению наукой о материалах как целостной и самодостаточной отраслью междисциплинарного знания.

Это возможно лишь при использовании средств, полученных от платных образовательных программ, «для всех» (условие доступности университетского образования, требуемое законами РФ) и вложенных в обучение лучших студентов для всемерного повышения уровня их персональной подготовки (принцип фундаментальности университетского образования). В этом случае принцип доступности элитного университетского образования будет сохранен, поскольку бесплатное образование на высочайшем уровне, гарантированном МГУ, будут получать все студенты, которые такое образование могут освоить в силу своих способностей.

Факультетом наук о материалах проводятся современные междисциплинарные исследования, направленные на получение новых классов функциональных материалов, связанных с развитием приоритетных направлений науки в Российской Федерации. Особое внимание уделяется наноматериалам, биоматериалам, электрокерамике, функциональным композитам, тонким пленкам и гетероструктурам. За последние 10 лет удалось достичь перспективных результатов в различных областях передовых наукоемких исследований, сопоставимых по своему научному уровню с лучшими мировыми достижениями. Предложены и успешно реализованы методы химического дизайна магнитных нанокомпозитов в твердофазных нанореакторах (мезопористых оксидов, слоистых двойных гидроксидов и др.) для создания устройств со сверхвысокой плотностью записи информации — вплоть до 10^3 Гбит/см^2 — на основе наночастиц железа, кобальта, никеля и платины (размером менее 50 нм). Изучены термодинамические и химические особенности фуллеренов — необычной глобулярной аллотропной модификации углерода. Разработаны методы получения высокоплотной керамики церата и цирконата бария, которые используются в качестве барьерных материалов, химически устойчивых к действию различных расплавов. На основе процессов химического осаждения из газовой фазы разработана методика получения термозащитных покрытий из стабилизированного диоксида циркония для лопаток авиационных турбин. Разработана универсальная технология графотекстурирования, позволяющая получать гибкие длинномерные проводники из биаксиально-текстурированных высокотемпературных сверхпроводников, которые могут с успехом применяться в различных устройствах, работающих при температуре жидкого азота. Получены материалы с колоссальным магнитосопротивлением для магнитных сенсоров и спинтроники на основе манганитов (керамика, тонкие пленки и туннельные гетероструктуры), для которых установлены корреляция типа «состав – структура – свойства». Синтезированы различные ион-проводящие оксидные материалы (кобальтиты, BiMeVOx, вискеры одномерных суперионных проводников) и полимеры для вторичных литиевых источников тока, изучен электронный и ионный транспорт в нанокристаллических оксидах. Подобные материалы находят широкое применение, например, в аккумуляторах высокой емкости для мобильных телефонов. Для создания топливных элементов новых поколений разработаны подходы к формированию мембран с электрон-ионной проводимостью на основе оксидов кобальта. В области материалов для фотоники разработаны способы получения фотонных кристаллов с прямой и обратной структурой опала, а также прекурсоров органических светодиодов.

Созданы перспективные супрамолекулярные термоэлектрические материалы. Предложены цементные смеси фосфатов и силикатов кальция, компактные материалы на основе которых демонстрируют прочность 5–13 МПа после трехдневной обработки в растворе искусственной межтканевой жидкости. Такие биоактивные материалы могут быть эффективно использованы в стоматологии для заполнения внутренних полостей зубной ткани любой формы. Разработаны также композиционные материалы нового поколения для замены костных тканей. С помощью гидротермального синтеза, процесса быстрого расширения сверхкритических растворов или сверхкритической сушки получены натрий-титановые бронзы в виде нанотрубок для фотодеградации промышленных стоков, а также аэрогелей — универсальных теплоизоляционных материалов. Создание подобных перспективных материалов закладывает фундамент для последующего развития в России наукоемких технологий в энергетике, информационных технологиях, здравоохранении и медицине. Если руководствоваться стандартной методикой расчета количества публикаций на одного сотрудника, то для ФНМ эта величина составит около 8 статей и 15 тезисов докладов на одного сотрудника в год, что в несколько раз превышает лучшие показатели среди всех научных организаций России. Научная работа на факультете проводится согласно Перечню приоритетных научных тем, утверждаемых Ученым советом ФНМ, и включает в настоящее время:

1) развитие новых поколений наноматериалов и нанотехнологий;

2) создание новых типов функциональных материалов;

3) применение методов нелинейной динамики к решению материаловедческих программ;

4) развитие системы подготовки кадров специалистов-материаловедов широкого профиля с университетским образованием.

ФНМ активно участвует в выполнении научно-исследовательских проектов, о высокой научной активности ФНМ свидетельствует и возрастающее число краткосрочных командировок сотрудников, студентов и аспирантов за границу для участия в международных научных конференциях. Большое внимание уделяется на ФНМ также организации и проведению научных конференций различных уровней: студенческих, российских и международных.

Одной из приоритетных задач Факультета наук о материалах является приобретение самого современного научного оборудования, без которого было бы невозможно проведение научных исследований на высоком научном уровне. Для решения этой проблемы ФНМ использует большую часть своих средств, получаемых за счет выполнения научных грантов и проектов. Кроме того, при активной поддержке ректора В. А. Садовничего факультет наук о материалах получает дополнительные средства из бюджета МГУ на приобретение дорогостоящего оборудования. Благодаря такой политике на факультете наук о материалах создано и функционирует отделение центра коллективного пользования

МГУ «**Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование**». ЦКП оснащен самым современным оборудованием, предназначенным для решения широкого спектра научно-исследовательских задач, в том числе и с активнейшим участием студентов и аспирантов ФНМ. Проведение междисциплинарных научных исследований является одним из наиболее перспективных направлений научной деятельности ФНМ. Как показывает анализ, все выдающиеся научные открытия за последние десятилетия сделаны именно на стыках наук. Эффективность такого подхода доказана при выполнении семи междисциплинарных научных проектов, в результате которых опубликовано свыше 250 совместных научных работ. В связи с этим факультет наук о материалах исключительно высоко оценивает систему междисциплинарных научных проектов МГУ.

Исследования, проводимые в рамках приоритетных направлений ФНМ МГУ, являются очень наукоемкими и дорогостоящими, но в то же время чрезвычайно интересными с точки зрения привлечения инвестиций. Именно привлечение дополнительных инвестиций в науку и должно стать приоритетом в деятельности факультета в ближайшее десятилетие. Это находится в полном соответствии с мировыми тенденциями. Например, в США ежегодно выделяется более 2,5 млрд. долларов на фундаментальные и прикладные исследования, связанные с созданием новых материалов (в том числе ~\$1,5 млрд. — национальным научным фондом NSF и ~\$1 млрд. — правительством США в виде прямого финансирования по приоритетным направлениям). Согласно аналитическим обзорам, общий объем рынка инновационных материалов в США превышает \$15 трлн. в год, а суммарная прибыль от внедрения новых материалов составляет не менее \$300 млрд. в год. Таким образом прибыль от инвестиций в НИР по материаловедению более чем в 100 раз превышает затраты и является рекордной среди всех остальных направлений финансирования науки. В ряде случаев инвестиции в приоритетные направления могут давать еще больший экономический выигрыш. Такой, например, является область наноматериалов и нанотехнологий, на финансирование которых правительством США только в 2004 г. выделено более \$900 млн. Ожидаемая ежегодная прибыль от внедрения этих технологий к 2020 г. составит более \$10 трлн. В России развитие наноиндустрии тоже декларируется как национальный приоритет.

Многие сотрудники, аспиранты и дипломники ФНМ вовлечены в работу по созданию новых классов функциональных наноматериалов и участвуют в выполнении различных международных и российских проектов по этой тематике. Высокий уровень их работ и международное признание подтверждено наградами на самых престижных международных конференциях. Финансирование теперь уже «классических» направлений, таких как высокотемпературные сверхпроводники, тоже достаточно перспективно (при инвестициях \$150–200 млн./год общий объем рынка к 2020 году составит более 250 млрд./год).

Большое внимание факультет наук о материалах уделяет участию в **Федеральной целевой научно-технической программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники»** по направлениям: «Проблемно-ориентированные поисковые исследования фундаментального характера» и «Прикладные разработки в рамках приоритетных направлений» (постановление Правительства РФ № 540 от 12.10.2004).

Проведение инновационных исследований и приобретение современного исследовательского оборудования будет способствовать:

– повышению уровня научных исследований;

– повышению престижа профессии ученого-исследователя;

– сокращению числа молодых ученых, уехавших на работу в зарубежные материаловедческие центры;

– решению фундаментальных задач по направленному синтезу новых функциональных материалов, необходимых для национальной безопасности и конкурентноспособности российской экономики.

ИННОВАЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Человеку, неискушенному в скучных научных изысканиях, свойственно верить в чудеса и искать универсальные средства для достижения всех своих желаний. Сейчас в качестве своеобразной панацеи выступают нанотехнологии. Исследовательские работы последних 10–15 лет действительно открыли важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники (информационных технологиях, медицине, физике, химии, материаловедении, биологии, экологии и т. д.). Произошла своеобразная революция, поскольку нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном и надмолекулярном уровне, что не было реализуемо еще несколько лет назад. Возникновение нанотехнологий и исследование наноматериалов глубоко закономерно. Сначала были путешествия, великие географические открытия и новые торговые пути. Человек изучил сполна два измерения нашего пространства — географические широту и долготу. Затем разнообразные капитаны Немо исследовали глубины океана, а Юрий Гагарин вышел за рамки Земли — человек начал покорять Космос. Людям покорилось третье измерение. Потом мы научились изучать геологические и космические события, длящиеся миллиарды лет, а также фемтосекундные процессы, на порядки величины более быстрые, чем выстрел или удар молнии. Это уже четвертое измерение, дающее ключ к пониманию основных процессов мироздания. На рубеже XX и XXI веков случилось, наконец, новое чудо — мы вплотную приблизились к покорению пятого измерения — Микромира, что и ознаменовалось возникновением нанотехнологий.

Именно этой глобальной проблеме и посвящен подпроект факультета наук о материалах «Новые материалы и химические технологии», входящий в мегапроект «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М. В. Ломоносова».

Задачами реализации образовательных программ инновационного типа в области новых материалов и химических технологий на ФНМ МГУ являются:

- Разработка и экспериментальное внедрение в рамках направления «Химия, физика и механика материалов» трех магистерских программ инновационного типа по наноматериалам и нанотехнологиям, относящихся к научным направлениям, которые были определены Президентом РФ как «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники РФ»;
- Развитие академической мобильности магистрантов и преподавателей за счет научно-исследовательской работы и учебно-педагогической практики за рубежом, а также научного сотрудничества ФНМ с ведущими зарубежными лабораториями и фирмами, специализирующимися в области наноматериалов и нанотехнологий;
- Создание на базе ФНМ МГУ междисциплинарного Центра переподготовки для фирм-работодателей (Center of Excellence) специалистов с высшим образованием в конкурентоспособных материаловедов-исследователей международного уровня;
- Обеспечение организации экспериментальных площадок в школах для непрерывного образования «школа – ВУЗ», обеспечение экспертных и консультационных услуг сторонним организациям по вопросам инновационной деятельности в области наук о материалах, наноматериалах и нанотехнологий;
- Мониторинг и анализ рынка труда с целью трудоустройства выпускников МГУ в области Hi-Tech технологий и наук о материалах; создание на базе ФНМ «научной биржи» для конкурентного участия наиболее талантливых студентов в реализации научных проектов, для выполнения студентами хоздоговорных магистерских работ со сторонними организациями, для повышения уровня доходов молодых исследователей и предотвращения их оттока из РФ;
- Разработка программ повышения квалификации для преподавателей РФ, осуществляющих ведение магистерских программ по наноматериалам и нанотехнологиям.

Управление проектом

Руководитель проекта:
декан ФНМ МГУ, академик Третьяков Ю. Д.

Рабочая группа:
— преподаватель ФНМ МГУ Киселева Е. А. — руководитель рабочей группы;
— ассистент ФНМ Васильев Р. Б.;
— ассистент ФНМ Вересов А. Г.;
— ассистент ФНМ Зайцев Д. Д.;
— заведующий учебным отделом ФНМ Капустина Н. О.;
— бухгалтер ФНМ Родионова В. П.

Экспертный совет:
— заместитель декана ФНМ по учебной работе Гудилин Е. А. (руководитель экспертного совета);
— заместитель декана ФНМ Лукашин А. В.;
— руководители циклов:
— профессор Кузнецов В. Н.;
— профессор Шевельков А. В.,
— профессор Скипетров Е. П.

В реализацию инновационной программы вовлечены преподаватели ФНМ, а также сотрудники химического, физического факультетов, Института механики МГУ, совместные научно-образовательные центры с институтами РАН (ИОНХ, ИПХФ, ИХФ, ИФХЭ, ИНЭОС, ИПК, ИМЕТ).

Инновационные образовательные программы подпроекта «Химические технологии и новые материалы» повышают конкурентоспособность образования в МГУ в силу активного привлечения студентов в рамках проекта к научной работе на передовых рубежах мировых исследований, публикации ими статей в ведущих научных журналах, а также достижения необходимых компетенций в области наук о материалах. Именно эта область теснейшим образом связана с инновациями в промышленной сфере и востребована зарубежными стажерами, а также потенциальными спонсорами — компаниями высокотехнологического профиля. Программы обеспечивают подготовку выпускников, которые самостоятельно или при помощи факультета уже сейчас легко находят себе работу в Германии, Франции, Испании, Японии, США, Канаде. На внутреннем рынке труда спрос, как и для большинства естественно-научных факультетов, ниже, однако многие выпускники нашли себе работу по профилю в московских отделениях компаний Lg Chem., Samsung, Shlumberge, а также российских компаниях «Научно-исследовательский Центр ЮКОС», МАИР и других.

Инновационность

Инновационность внедряемых программ подпроекта заключается в:

— междисциплинарности;

— большой роли ранней научно-исследовательской работы в психологической, социально-личностной и профессиональной подготовке студентов;

— сбалансированном сочетании фундаментально-теоретического и практико-ориентированного аспектов образования;

— непрерывном подходе к подготовке выпускников самого высокого уровня в цепочке «школа – ВУЗ – аспирантура – докторантура – работа по специальности».

Основные достижения подпроекта

- Совершенствование балльно-рейтинговой системы ФНМ МГУ и издание соответствующих типовых положений.
- Создание унифицированной программы расчета рейтинга, позволяющей использовать даже неподготовленным преподавателям положение о рейтинговой системе ФНМ МГУ при текущем и рубежном контроле и вести базы данных успеваемости студентов.
- Разработка макета ФГОС третьего поколения по направлению «Химия, физика и механика материалов» и информационного обеспечения магистерской программы «Химия, физика и механика функциональных материалов» (учебный план, персонал и руководители, компетенции, программы курсов, паспорт магистерской диссертации, положение о защите магистерских диссертаций, анкетирование выпускников и пр.).
- Введение новых практикоориентированных курсов, в частности, элементов работы в качестве операторов уникального научного оборудования на специальном практикуме по современным методам анализа функциональных материалов, что позволяет выпускать более подготовленных в теоретическом, экспериментальном и психологическом плане магистров-материаловедов.
- Существенное повышение учебно-методической работы на ФНМ (подготовлено 23 методические разработки и сборник положений), что позволит в 2007 г. запустить функционирование студенческой видеолаборатории, в рамках которой магистранты не только освоят учебный материал по современным тенденциям развития химического материаловедения, наноматериалам и нанотехнологиям, но и будут способны самостоятельно заниматься видеомонтажом и акустическим сопровождением учебных видеофильмов и медиапрезентаций. Сборник видеофильмов будет подготовлен к коммерческому распространению среди ВУЗов и других образовательных учреждений. Изданы современные иллюстративные материалы «Нано- и микроструктурированные материалы», включающие в себя альбом фотографий уникальных микроструктур, полученных в рамках функционирования ЦКП МГУ им. М. В. Ломоносова в результате выполнения научных исследований студентами и аспирантами ФНМ, и комментарии к ним.
- Совершенствование системы научно-практических конференций магистрантов, позволяющей развивать целый ряд социально-личностных и профессиональных компетенций.
- Создание аналитической лаборатории для проведения научной и экспериментально-практической работы магистрантов и ее информационное обеспечение, в том числе — с учетом открывающихся в 2007 г. программ дополнительной подготовки, в которых в качестве операторов оборудования, технического персонала, а также лекторов-дублеров будут участвовать магистранты.
- Создание интерактивной пополняемой базы данных статей магистрантов на официальном сайте ФНМ, в том числе по разделу «наноматериалы и нанотехнологии».
- Вовлечение магистрантов в активнейшую научную работу по проектам ФЦНТП, РФФИ, DFG, Euler, DAAD с соответствующим выходом научной продукции, повышением практических, организационных навыков магистрантов, а также улучшением их материального положения за счет паритетных выплат из средств проектов (в ряде научных групп выплаты из фондов научных проектов составили до 100 тыс. руб. в год на магистранта).
- Заключение договоров о научном и учебно-научном сотрудничестве с НТЦ «Бакор» и химическим факультетом Дуйсбурга-Эссена (Германия); ведутся переговоры с компаниями Saint Gobain (Франция), Micromasch USA и др. Впервые в практике факультета компания Saint Gobain (Франция) пошла на беспрецендентный шаг по реализации модели трехсторонней непрерывной подготовки научно-исследовательских кадров по согласованному с ФНМ МГУ профи-

лю работы на стадии пост-дока. SG обязуется формулировать по согласованию с ФНМ МГУ темы НИР, вводить дополнительные образовательные программы на стадии магистратуры и аспирантуры, оплачивать мероприятия по академической мобильности магистрантов и аспирантов (в рамках договоренностей), а также финансировать 2–3 ставки пост-дока выпускникам ФНМ, причем только в случае их гарантированной работы на территории РФ (предотвращение «утечки мозгов» и мотивация на эффективную научную работу). В качестве альтернативы компания предлагает «хоздоговорные» магистерские диссертации по взаимосогласованной тематике.

▪ Повышение академической мобильности магистрантов путем их участия в международных конференциях и школах, организация ФНМ МГУ совместно с университетом г. Бохума (Германия) Международной Российско-немецкой школы «Материалы — синтез, исследование и свойства». В школе приняли участие 13 магистрантов, аспирантов и сотрудников ФНМ, представители университетов Бохума и Дуйсбурга-Эссена. Школа проходила в Рурском университете Бохума и состояла из лекционных докладов российских и немецких преподавателей, аспирантских семинаров и постерных сессий магистрантов. С 01.01.2006 по 30.11.2006 студенты, аспиранты и сотрудники ФНМ, всего 62 человека, были командированы для участия с докладами в международных конференциях или выполнения научной работы в различных международных исследовательских центрах.

Участники Международной Российско-немецкой школы «Материалы — синтез, исследование и свойства» в г. Аахен (Германия)

Повышение материально-технического оснащения ФНМ МГУ реализовывалось, в основном, за счет закупки современного оборудования для Аналитической лаборатории (ЦКП МГУ). В частности, за счет средств проектов ФЦП, других проектов и грантов, за счет сотрудничества с институтами РАН были получены: атомно-силовой микроскоп NT MDT Integra Aura, рентгеновский дифрактометр Rigaku (Япония), прибор по определению площади поверхности и пористости Nova Quantachrome, SQUID-магнетометр.

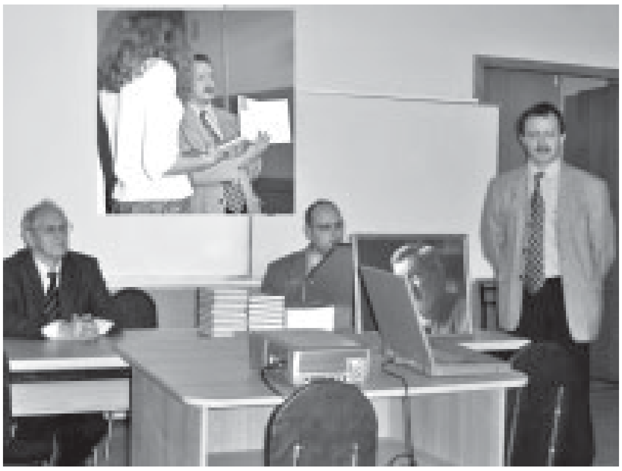
На официальном сайте ФНМ www.hsms.msu.ru создана страница «Инновационный Университет», осуществлен сбор материалов, и в октябре сформирована интерактивная база научных публикаций студентов и аспирантов ФНМ. В рамках Фестиваля Науки МГУ 27–29 октября проведена выставка-конкурс научных фотографий микроструктур материалов и наноматериалов, полученных магистрами и аспирантами ФНМ. Целью выставки явились популяризация научных достижений факультета для широкого круга потенциальных абитуриентов и демонстрация результатов факультета, выполненных с использованием оборудования ЦКП; дано интервью всероссийской информационной программе «Вести» о конкурсе научной фотографии ФНМ (вечерний выпуск 27 октября). На базе работ, представленных магистрантами и аспирантами ФНМ на конкурс научной фотографии (в рамках Фестиваля Науки МГУ) сформирована виртуальная выставка фотографий микроструктур неорганических материалов, закончена работа над созданием нового официального сайта ФНМ www.fnm.msu.ru, начата реализация глобального Интернет-проекта по популяризации знаний о наноматериалах, инновационной образовательной деятельности и научных достижений факультета наук о материалах. Были приобретены права на доменные имена www.nanometer.ru и www.nanometr.ru, на которых 1 января 2007 г. размещен общероссийский портал по наноматериалам и информация об отделении ФНМ в ЦКП МГУ.

Впервые на ФНМ МГУ начат выпуск ежемесячного информационного бюллетеня «Нанометр». Выпуски «Нанометра» располагаются на официальном сайте ФНМ в разделе «Инновационный университет», рассылаются по электронной почте (порядка 400 адресов) и избирательно в виде бумажных копий (порядка 80 адресов) членам РАН, представителям ВУЗов и компаний, работающих в области наноматериалов. В №7 (70) “Газеты о вузах и науке «Интеллект»”, которая выходит при содействии Совета ректоров вузов Москвы и Московской области, опубликована рекламная информация о бюллетене «Нанометр». В августе организовано взаимодействие ФНМ с сотрудниками Института Телевидения и Радиовещания (Москва) и проведена съемка 5 эпизодов на ФНМ МГУ для создания фильма о факультете и его участии в инновационной образовательной программе

Информационный бюллетень ФНМ «Нанометр»

МГУ. Выход фильма планируется на Первом канале (ОРТ) в мае–июне 2007 г.

ФНМ МГУ разработано положение и проведен конкурс на присуждение премии имени чл.-корр. РАН, профессора МГУ Николая Николаевича Олейникова за исследования в области неорганической химии твердого тела и химии наноматериалов; 29.09.2006 состоялось награждение победителя, которым стала студентка ФНМ Абрамова Вера за работу «Фотонные кристаллы на основе электрохромного оксида вольфрама». В конкурсе принимали участие и студенты из других вузов Москвы и Санкт-Петербурга.



Награждение победителей конкурса на премию имени чл.-корр. РАН Н. Н. Олейникова в области наноматериалов

Студенты ФНМ МГУ приняли участие во втором, очном, туре Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы» (г. Зеленоград, МИЭТ, 26–29 сентября). На конкурсе было представлено более 70 работ по различным направлениям. По результатам докладов было выбрано 20 проектов с наиболее перспективными работами (в том числе, Д. Семененко, А. Гаврилова, Л. Трусова и О. Котова). Авторам 10 лучших будет оказана помощь в поиске инвесторов и в подготовке заявки для участия во всероссийской программе «Старт» с целью коммерческой реализации проектов.

Выступление студентов и аспирантов ФНМ на Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы»

В рамках I Междисциплинарной школы-семинара «Химия неорганических материалов и наноматериалов» (27–29 октября) проведен круглый стол, посвященный проблемам нанотехнологий в России и обмену опытом преподавания наук о материалах в классических университетах. Выполнение ИОП на ФНМ МГУ позволило существеннейшим образом улучшить учебно-методическую работу на факультете, а также создать неоспоримый задел по переводу учебного процесса на кредитно-модульную систему. С точки зрения обеспечения экономической безопасности и устойчивого функционирования факультета в будущем ИОП позволила начать формирование новой, инновационной, модели подготовки конкурентоспособных магистрантов (не только ФНМ, но потенциально и из числа внешних поступивших в магистратуру бакалавров), включая их профилизацию как «думающих» операторов современного научного оборудования и исследователей, способных коммерционализировать результаты своей научной деятельности, побеждающих в борьбе идей и технологий.

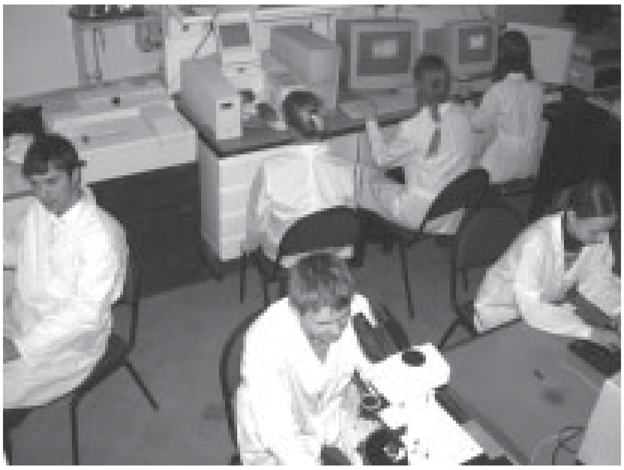
Гости из Санкт-Петербурга — участники I Междисциплинарной школы-семинара «Химия неорганических материалов и наноматериалов» — на выставке ФНМ «Красота материалов», проводившейся в рамках I Фестиваля Науки МГУ

С материально-технической точки зрения, ИОП позволила приобрести уникальное научное оборудование, грамотная эксплуатация которого поможет не только усилить эффективность и плодотворность научно-исследовательской работы магистрантов, но и привлечь к учебным программам и программам дополнительного образования ФНМ МГУ широкий общественный и профессиональный интерес. Выполнение подпроекта на ФНМ МГУ в 2006 г. проходило, в целом, достаточно эффективно, что позволило сделать задел для продолжения проекта и эфективной реализации запланированных мероприятий.

Нанотехнологии — детище современной фундаментальной науки. Последние достижения свидетельствуют о возможности создания новых поколений функциональных материалов, и про-

Руководитель рабочей группы подпроекта ФНМ Е. А. Киселева на выставке, посвященной инновационному образованию в РФ (Фундаментальная библиотека МГУ). На столе — часть выставочных учебно-методических пособий и положений, а также CD-дисков с виртуальными учебниками и иллюстративными материалами, изданных ФНМ МГУ в рамках проекта «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М. В. Ломоносова»

екты возможного использования нанотехнологий затрагивают практически все области человеческой деятельности. В то же время постепенно происходит переосмысление научных фантазий, которые приобретают черты реалистичности. Нанотехнологии — капиталовложение человечества на долгие годы, но только если им разумно распорядиться и позволить ученым, а не политикам или менеджерам, использовать нанограммы высокотехнологичной продукции для будущих мегаоткрытий. Несомненно, использование средств инновационного проекта МГУ на Факультете наук о материалах полностью отвечает интересам будущего развития этой самой приоритетной области в России и позволит уже в самом ближайшем будущем значительно усовершенствовать подготовку молодых исследователей-университетчиков самой высокой квалификации для нужд Российской Федерации.



Студенты и аспиранты ФНМ в Аналитической лаборатории ФНМ

Руководитель подпроекта,
Декан ФНМ МГУ, академик РАН
Ю. Д. Третьяков

Руководитель рабочей группы
подпроекта ФНМ, преп. **Е. А. Киселева**

Руководитель Экспертного совета
подпроекта ФНМ,
проф., чл.-корр. РАН **Е.А.Гудилин**

РАЗРАБОТКА ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ. ВЫЕЗДНАЯ ШКОЛА

С 15 по 18 ноября 2006 г. в Центре переподготовки руководителей (г. Пушкин, Ленинградская обл.) состоялась выездная школа актива учебно-методического объединения по классическим университетам МГУ им. М. В. Ломоносова с участием заместителей деканов и методистов факультетов, а также Учебного отдела МГУ им. Ломоносова.

Основной целью Школы было ознакомление собравшихся с тенденциями развития Болонского процесса и формирования Государственных образовательных стандартов нового, третьего, поколения, международное общение, обмен опытом, идеями, технологиями, интегра-

Зал пленарных заседаний в Центре переподготовки руководителей (г. Пушкин)

ция в образование самых передовых научных разработок — характерные черты развития науки и образования в настоящее время — наконец-то получают признание и поддержку на государственном и межгосударственном уровне. В 2003 г. Россия подписала Болонскую декларацию, вступив в Болонский процесс, целью которого является создание единой «Европы знаний», что подразумевает:

– повышение привлекательности и конкурентоспособности европейского образования;

– введение многоуровневого высшего образования;

– введение системы академических кредитов;

– контроль качества образования;

– создание системы академической мобильности.

Основной задачей для МГУ видится сохранение и развитие в этом процессе высококачественной системы образования в России и ее интеграция в европейское и мировое образовательное пространство.

Школа проходила в обстановке «мозгового штурма», когда современные образовательные технологии соседствовали с русской классикой — все заседания и работа в смешанных группах проводились в знаменитом Дворце князя Кочубея, прекрасно сохранившем интерьер и атмосферу России XIX века. Организаторы школы постарались, чтобы проведенные в Пушкине дни запомнилась участникам не только напряженной и плодотворной работой — для них была организована обзорная экскурсия по Царскому Селу с посещением Екатерининского дворца и восстановленной Янтарной Комнаты, интереснейшая экскурсия по Дворцу Кочубея с рассказом об истории знаменитой русской династии, а также музыкально-поэтический моноспектакль «Моцарт и Сальери». Результатами участия в школе для ФНМ МГУ явились разработка проекта макета ФГОС-3 по направлению «Химия, физика и механика материалов», а также горячее обсуждение проблем современного междисциплинарного образования с коллегами и всеми заинтересованными ветвями «учебной власти».

Последний день изнуряющего «мозгового штурма». Слева направо: проф. В. Ф. Шевельков (УМО, химический факультет МГУ), к. х. н. Е. А. Киселева (руководитель Рабочей группы подпрограммы ФНМ по новым материалам и химическим технологиям проекта «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М. В. Ломоносова»), проф. Е. А. Гудилин (зам. декана ФНМ), А. А. Новоселова (начальник отдела учебно-методического объединения по классическому университетскому образованию), А. Ш. Канукоева (представитель Дирекции проекта «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М. В. Ломоносова»)

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО ФАКУЛЬТЕТА НАУК О МАТЕРИАЛАХ

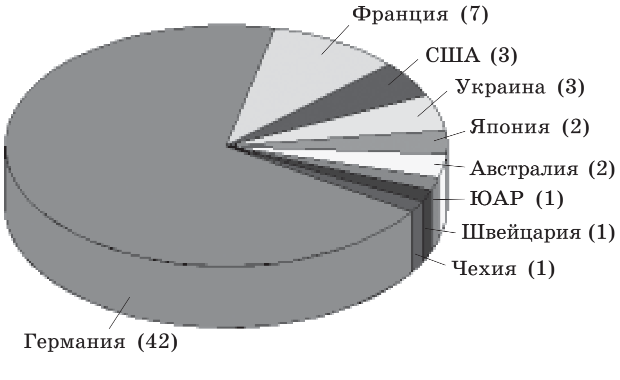
В последнее время значительно расширились научные контакты Факультета наук о материалах и увеличилось число совместных договоров о сотрудничестве как с зарубежными университетами, так и с различными исследовательскими организациями Германии, Франции, США, Китая, Японии, Южной Кореи.

Гибкий учебный план позволяет студентам ФНМ участвовать в зарубежных конференциях во время учебного года, проходить стажировки в иностранных университетах в течение 10 семестра.

В основном сотрудничество и совместная научная работа на факультете проводится в рамках таких грантов, как INTAS, DFG, DFG-РФФИ, DAAD, РФФИ-ГФЕН, CRDF и др.

Аспиранты факультета имеют возможность обучаться в совместной аспирантуре ФНМ с университетами Франции, после завершения которой, успешно защитив диссертацию, молодые исследователи получают не только российский диплом кандидата наук, утвержденный ВАК РФ, но и сертификат о присвоении степени PhD во Франции.

В настоящее время на Факультете наук о материалах обучаются студенты из Белоруссии, Казахстана, Китая, Молдовы и Украины.



Научные и учебные зарубежные командировки учащихся и сотрудников ФНМ в период с января по ноябрь 2006 г. (в скобках указано количество командированных)

Традиционным для ФНМ становится проведение российско-немецких материаловедческих школ «Материалы — синтез, характеризация и свойства», возможное благодаря финансовой поддержке Германской службы академических обменов (DAAD). Начало успешному проекту положила состоявшаяся в 2004 г. в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова I школа, в работе которой приняли участие аспиранты и сотрудники ФНМ МГУ и Рурского университета г. Бохума.

С 8 по 14 октября 2006 г. в Рурском университете (г. Бохум) Факультетом наук о материалах МГУ и Факультетом химии и биохимии Рурского университета была организована II школа, в которой приняли участие около 45 человек, при этом российская делегация была представлена 17 студентами, аспирантами и сотрудниками ФНМ и Химического факультета МГУ.

Проведение III школы данного цикла планируется в Москве в 2008 году.

В качестве основных иностранных партнеров Факультета наук о материалах можно выделить несколько институтов и университетов.

Факультет наук о материалах имеет давнее сотрудничество с Институтом Макса-Планка по исследованию твердого тела в г.Штутгарте (Германия) (сайт института www.fkf.mpg.de). Так, более десяти лет велись совместные работы в области сверхпроводимости с лабораторией проф. М. Янзена. В настоящее время совместная работа с группой проф. Янзена проходит в рамках проектов РФФИ и DFG и связана с разработкой методов синтеза магнитных нанокомпозитов на основе гексаферритов стронция и бария и манганитов лантана-стронция из стеклообразных предшественников. Такие нанокомпозиты могут использоваться для получения носителей информации со сверхвысокой плотностью магнитной записи, для изготовления постоянных магнитов с улучшенными свойствами, а также для создания устройств считывания информации.

С Рурским университетом г. Бохума (Германия) (www.uni-bochum.de) Факультет наук о материалах сотрудничает уже более 5 лет. Университет Бохума, один из крупнейших в Германии, является безусловным немецким лидером в области инновационных учебных программ. Основы для научного партнерства с МГУ были заложены благодаря грантам программы Эйлера, финансируемой Германской службой академических обменов. За это время более 20 студентов и аспирантов факультета посетили университет Бохума в рамках коротких научных стажировок. В настоящее время большинство совместных работ с немецкими коллегами посвящено исследованию функциональных наноматериалов.

Рурский Университет г. Бохум

Университет им. Сун Ят-Сена в г. Гуанчжоу (www.sysu.edu.cn) — крупнейший научный центр южного Китая. При университете функционирует Государственная лаборатория оптоэлектронных материалов и технологий (State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology) — ведущий китайский оптический центр, с которым Факультет наук о материалах имеет прочные научные связи. В настоящее время в рамках совместного российско-китайского проекта «Новые оптически активные материалы на базе фотонных кристаллов» (РФФИ – Национальный научный фонд Китая) ведутся исследования перспективных люминесцентных композитов – опаловых матриц, легированных органическими комплексами редкоземельных элементов. Плодотворное сотрудничество стало возможным, в частности, благодаря грамотному разделению обязанностей: российские исполнители проекта осуществляют синтез материалов, оптические свойства которых изучаются китайскими коллегами.

Акад. Ю. Д. Третьяков и проф. Ж. Чжоу во время встречи в Москве в 2006 г.

В 2005 году делегация ФНМ посетила г. Гуанчжоу, а в 2006 году проф. Ж. Чжоу, руководитель проекта с китайской стороны, совершил ответный визит в Москву. В дальнейшем планируется расширить сотрудничество за счет получения новых грантов, организации совместных научных школ и конференций, а также научных стажировок российских студентов в Китае и китайских — в Москве.

В течение нескольких последних лет Факультет наук о материалах МГУ успешно сотрудничает с химическим факультетом Университета Дуйсбурга-Эссена, проводя совместные исследования (в частности, с проф. Матиасом Эппле) в области получения биоматериалов на основе фосфатов кальция, используемых для замены костной ткани. Результаты совместной работы доложены на международных конференциях и опубликованы в научных журналах. В рамках сотрудничества были организованы несколько научных стажировок сотрудников.

Представители химического факультета Университета Дуйсбурга-Эссена (Германия) (www.uni-duisburg-essen.de) принимали активное участие в конференциях, организованных Факультетом наук о материалах в МГУ, в частности, в 7-ой Международной конференции «High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering», летних школах-семинарах «Materials-Synthesis, Characterization and Properties». В июне-августе 2006 г. подписан договор о сотрудничестве между Факультетом наук о материалах и химическим факультетом Университета Дуйсбурга-Эссена.

Церемония подписания договора с химическим факультетом Университета Дуйсбурга-Эссена

С 1999 г. Факультет наук о материалах сотрудничает с некоммерческим исследовательским объединением INNOVENT (Германия) (www.innovent-jena.de), областью интересов которого является разработка материалов, в первую очередь магнитных и биоматериалов, исследование их физических и химических свойств. Совместная работа с отделением «Магнитные и оптические системы» под руководством проф. П. Гернерта направлена на исследования магнитных нанокомпозитов на основе пористых матриц, таких как мезопористый оксид кремния, пористый оксид алюминия и др., а также моделированию магнитных свойств различных наноструктурированных объектов. Результаты подобных исследований могут быть использованы при создании материалов для высокой плотности магнитной записи.

В 2006 г. разработано рамочное соглашение о сотрудничестве ФНМ МГУ и компании Saint Gobain (Франция) (www.saint-gobain.com), подразумевающее различные варианты сотрудничества в образовательной и научной областях, включая совместные научные исследования, стажировки студентов-дипломников во Франции, учреждение премии Saint Gobain для лучших студентов.

II ШКОЛА «МАТЕРИАЛЫ — СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА», БОХУМ, ГЕРМАНИЯ, 8–14 ОКТЯБРЯ 2006 г.

С 8 по 14 октября 2006 г. в Рурском Университете Бохума состоялась II школа «Материалы — синтез, характеризация и свойства», организаторами которой выступили Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова и Факультет химии и биохимии Рурского университета Бохума. Эта школа продолжила традиции первой школы, организованной вышеуказанными сторонами в 2004 г. в Москве в МГУ.

В школе приняли участие около 45 человек, российская делегация была представлена 17 участниками.

Вечером в день приезда для участников школы был устроен вечер встречи на Факультете химии и биохимии Рурского университета. В непринужденной доброжелательной обстановке перед участниками выступил декан принимающего факультета проф. Р. Фишер, рассказавший об особенностях обучения на факультете. Среди наиболее интересных стоит отметить возможность выбора студентами во время обучения любого набора имеющихся предметов, а также то, что лучшие бакалавры (порядка 5 %) могут начать выполнение аспирантской работы, минуя магистратуру.

Первый день работы школы начался опять таки с доклада проф. Р. Фишера «Металлоорганические прекурсоры и молекулярные сита: новые перспективы материаловедения». В докладе было рассказано об успехах, достигнутых факультетом в последние годы, в частности, о получении новых композитов с каталитическими свойствами на основе меди и оксида цинка. Данные композиты представляли собой мезопористый оксид кремния, внутри пор которого методом осаждения из газовой фазы были помещены медь и оксид цинка.

Ассистент ФНМ к. х. н. Вересов А. Г. представил доклад «Биоматериалы». В живой и интересной манере докладчик рассказал об истории использования биоматериалов человечеством, об их нахождении в природе и применении в медицине. Особый акцент был сделан на материалы для замены костной ткани и протезирования зубов: пористую керамику на основе кальциевого гидроксоаппатита, биосовместимые стекла, цементы.

С. Воль (Рурский университет Бохума) представил доклад о новой методике характеризации материалов с использованием синхротронного излучения — мягкой эмиссии рентгеновского излучения.

После окончания лекций участники школы посетили с экскурсией лаборатории неорганической, технической и физической химии.

Второй день работы конференции начался с доклада доктора Ксиа Вэй (лаборатория технической химии Рурского Университета Бохума) «Синтез нанокомпозитов на основе оксида кремния и углерода с использованием газовой фазы». В докладе было рассказано о получении новых каталитически активных композитов, содержащих железо или палладий в углеродных нанотрубках и мезопористом оксиде кремния.

Российские участники школы

Обсуждение результатов школы (Слева направо: академик РАН Ю. Д. Третьяков, к. х. н. А. В. Лукашин, проф. Дэви, проф. Б. В. Романовский, проф. В. Грюнерт, к. х. н. Д. Д. Зайцев, проф. М. Эппле)

Проф. Дэви, которая также представляла Бохум, выступила с докладом «Получение материалов с высокой диэлектрической константой методом осаждения из газовой фазы». В первой части доклада был дан обзор метода CVD, его преимуществах, синтезе различных материалов с его помощью. Внимание автора было сфокусировано на диэлектрических материалах, среди которых можно выделить HfO_2, ZrO_2, TiO_2, $SrTiO_3$, Y_2O_3–ZrO_2.

Доцент ФНМ к. х. н. А. В. Лукашин в докладе «Магнитные наноматериалы» рассказал об истории развития магнитной записи, теории магнетизма однодоменных частиц и о получении магнитных частиц в нанореакторах — слоистых двойных гидроксидах, мезопористом оксиде кремния, пористом оксиде алюминия.

После обеда состоялась студенческая постерная сессия, в которой приняли участие около 25 человек с российской и немецкой сторон.

Программу дня завершил доклад проф. М. Эппле из Университета Дуйсбурга-Эссена об использовании наночастиц гидроксоаппатита в качестве носителей ДНК и их последующем внедрении в клетку, что приводило к изменению генетической программы.

В третий день работы конференции для участников была устроена экскурсия в город Аахен, расположенный около границы Германии с Бельгией, Голландией и Люксембургом. Помимо экскурсии по городу участники конференции посетили знаменитый собор Аахена, в котором проходила коронация немецких королей, отведали местные пряники.

Четвертый день начался с доклада декана ФНМ академика Ю. Д. Третьякова «Новые неорганические наноматериалы». Им были представлены результаты, полученные на Факультете наук о материалах за последние два-три года. В докладе рассказывалось о полупроводниковых наноматериалах, магнитных наночастицах для магнитной записи, гипертермии и доставки лекарств, вискерах, фотонных кристаллах и аэрогелях.

Далее выступил проф. Гис из Университета Бохума, сделавший доклад о таких методах исследования, как нейтронный магнитный резонанс и дифракция нейтронов электронов и рентгеновского излучения.

Во второй половине дня состоялся исследовательский семинар, который был проведен молодыми участниками без участия профессоров. На семинаре было представлено пять докладов:

— доктор С. Падилла-Мондежо. Пористые подложки гидрокосоаппатит/биоактивное стекло — получение и биосовместимость in vitro (Университет Дуйсбурга-Эссена);

— А. Синицкий. Фотонные кристаллы и упорядоченные массивы наночастиц (ФНМ МГУ);

— доктор М. В. Е. Ван ден Берг. Применение метода XAFS для изучения свойств каталитических материалов (Рурский Университет Бохума);

— А. Вячеславов. Магнитные нанокомпозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов (ФНМ МГУ);

— Т. Хиков. Получение нанокомпозитов с помощью фотолитографии (Рурский Университет Бохума).

Все доклады вызвали живую и плодотворную дискуссию.

В последний день работы школы Д-ром Б. Мейером был представлен доклад об использовании квантово-химических расчетов для моделирования свойств поверхности и адсорбированных структур.

Проф. Б. В. Романовский рассказал о новых каталитически активных материалах на основе Fe, Cu и $LaCoO_3$, введенных в матрицу цеолитов.

Закрытие школы прошло в Дуйсбурге, на территории старого металлургического завода, превращенного в развлекательный парк. Участники оставались очень довольны прошедшей школой, было принято решение провести III школу данного цикла в Москве в 2008 г.

I Междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов»

27–29 октября 2006 г., Факультет наук о материалах
(в рамках Фестиваля Науки МГУ им. М.В.Ломоносова)

Председатели оргкомитета

Акад. РАН **Ю. Д. Третьяков** (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва)
Акад. РАН **В. Я. Шевченко** (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Оргкомитет

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

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

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

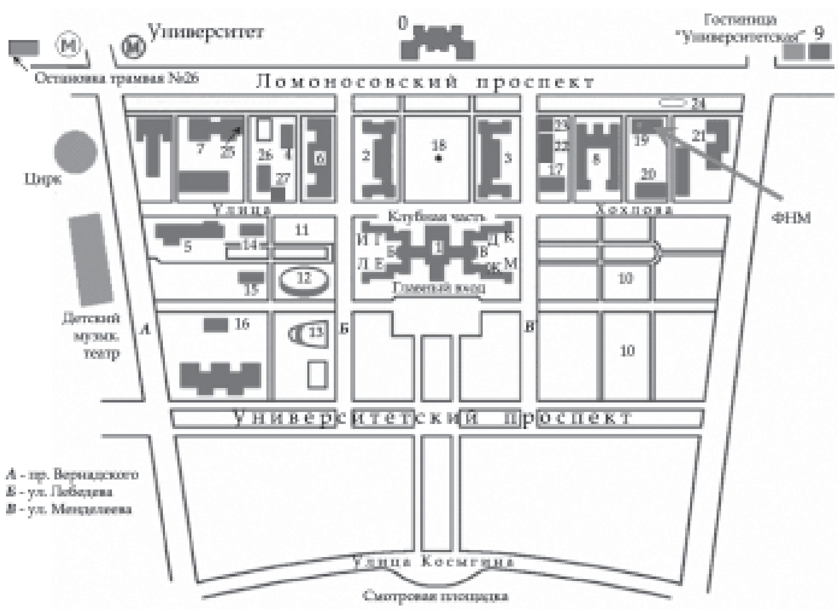
Рецензенты присланных тезисов для включения их в труды конференции (журнал «Альтернативная энергетика и экология»): члены оргкомитета и локального оргкомитета.

Место проведения конференции

Химический Факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, к.548, к.550. Проезд до ст. метро «Университет», далее любым транспортом 2 остановки до остановки «ДК МГУ» или «Библиотека МГУ».

Более подробная информация http://www.hsms.msu.ru/inno.html.

Контактный тел. (495)-939-47-29 (Евгений Алексеевич Гудилин).



ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

27 октября

До 10^{00} — встреча делегации ИХС РАН и доставка в университетский городок (отв. М. Чернышева)

10^{00}–11^{00} — размещение в гостинице «Университетская» (отв. М. Чернышева, А. Бледнов, Е. Досовицкий)

11^{00}–12^{00} — знакомство участников конференции

12^{00}–14^{00} — круглый стол по проблемам нанотехнологий в науке и образовании:

– академик РАН **Ю. Д. Третьяков.** Проблемы и перспективы развития нанотехнологий в России.

– доц. **А. В. Лукашин.** О финансировании нанотехнологий в РФ.

– чл.-корр. РАН **Е. А. Гудилин.** Программа «Инновационный Университет» на ФНМ МГУ им. М. В. Ломоносова.

14^{00}–15^{00} — посещение выставки фотографий и других мероприятий Фестиваля Науки МГУ (отв. А.Гаршев)

15^{00}–16^{00} — перерыв

16^{00}–18^{00} — экскурсия по ФНМ МГУ, ознакомление с оборудованием отделения ФНМ ЦКП МГУ (отв. Е. А. Гудилин, А. А. Елисеев, А. В. Гаршев)

28 октября

10^{00}–10^{30} — лекция «В поисках новых наноматериалов» (акад. РАН Ю. Д. Третьяков)

10^{30}–11^{00} — лекция «Наноструктурированные материалы» (чл.-корр. РАН Е. А. Гудилин)

11^{00}–11^{30} — лекция «Нанокомпозиты» (асс. А. А. Елисеев, доц. А. В. Лукашин)

11^{30}–12^{00} — лекция «Атомно-силовая микроскопия» (Д. Иткис, А. Бледнов)

12^{00}–13^{00} — обед

13^{00}–15^{30} — Семинар 1. «Материалы»

1. **О. Ю. Синельщикова** «Изучение процесса образования фаз на основе структуры $Ba_2Ti_9O_{20}$ в системах $BaO–TiO_2$, $BaO–SrO–TiO_2$».
2. **О. В. Альмяшева** «Гидротермальный синтез наночастиц и нанокомпозитов в системе $ZrO_2–Al_2O_3–H_2O$».
3. **М. И. Георгиевская** «Высокотемпературная кристаллохимия боратов $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ и $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$».
4. **А. В. Здравков** «Формирование нанокомпозитов в системе комплексы $Ru^{2+}–SiO_2$».
5. **И. Н. Цветкова** «Золь-гель синтез и исследование силикофосфатных и гибридных протонпроводящих нанокомпозитов».
6. **Е. Н. Плотников** «Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих силикатных расплавов».
7. **А. С. Плотникова** «Закономерности гетерогенных взаимодействий при синтезе реакционносвязанных защитных покрытий для углеродных материалов».
8. **К. Э. Пугачев** «Исследование материалов и покрытий методом атомно-силовой микроскопии».

15^{30}–16^{00} — кофе-брейк

16^{00}–18^{30} — Семинар 2. «Наноматериалы»

1. **С. Авдошенко** «Теоретическое и экспериментальное изучение динамики изменения структуры производных фуллерена».
2. **М. Чернышева** «Углеродные нанотрубки».
3. **В. Абрамова, А. Синицкий** «Фотонные кристаллы».
4. **А. Чеканова, О. Петрова, И. Саполетова** «Магнитные наночастицы для биомедицинских применений».
5. **Л. Трусов** «Синтез высокодисперсных частиц гексаферрита, легированного алюминием, методом кристаллизации оксидных стекол».
6. **Е. Померанцева** «Нитевидные кристаллы».
7. **П. Соколов** «Синтез наноматериалов на основе оксида цинка».
8. **А. Соин** «Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов».

18^{30}–19^{00} — чаепитие

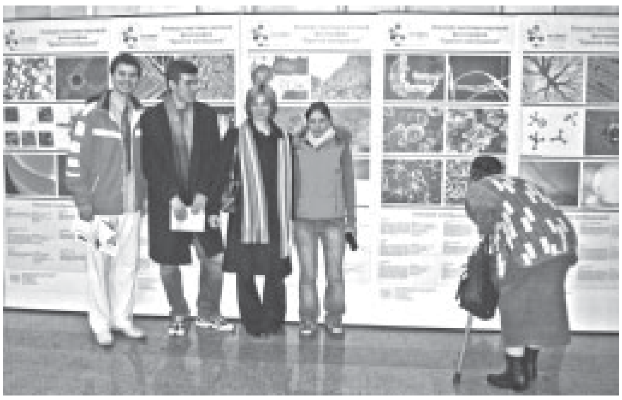
29 октября

ВЫСТАВКА–КОНКУРС НАУЧНЫХ ФОТОГРАФИЙ МИКРОСТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фестиваль Науки — грандиозный праздник, который захватил многие факультеты МГУ и продемонстрировал всем, кто хочет заниматься наукой, насколько это увлекательно и полезно. ФНМ МГУ организовал выставку-конкурс научной фотографии, направленный на популяризацию такой наукоемкой и междисциплинарной области исследований, как фундаментальное материаловедение. В конкурсе приняло участие более 100 работ.

Доц. В. И. Путляев, к. х. н. А. В. Кнотько и к. х. н. А. В. Гаршев — основная команда организаторов выставки и дискуссий у стендов

В работе жюри участвовали академик РАН Ю. К. Ковнеристый, директор Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (председатель), доцент химического факультета МГУ В. И. Путляев (секретарь), член-корреспондент РАН В. В. Гусаров, зам. директора Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, член-корреспондент РАН В. М. Иевлев, профессор Воронежского государственного университета, Л. Б. Грановский, зав. лабораторией локальных методов исследования геологического факультета МГУ. В качестве спонсора выступала компания «СервисЛаб» (www.servicelab.ru).

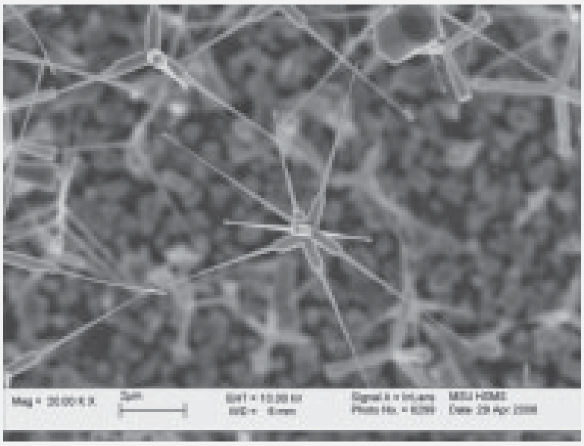


Студенты, аспиранты ФНМ (Д. Семененко, А. Синицкий, Е. Померанцева, А. Чеканова) — авторы фотографий (слева), а также их заинтригованные зрители (справа)

Жюри оценило все присланные на конкурс работы по специально разработанным критериям и по совокупности баллов присудило три основные денежные премии, отметив также и другие работы.

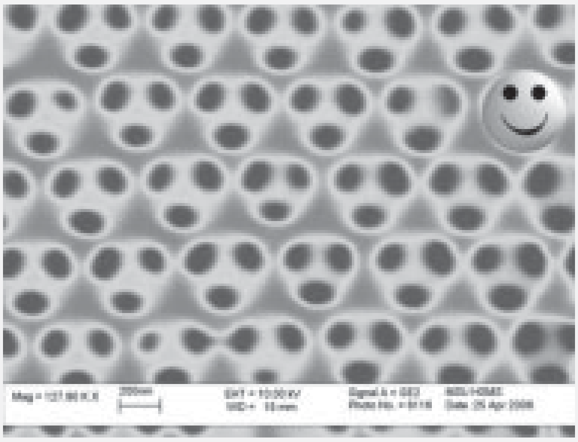
Процедура награждения

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



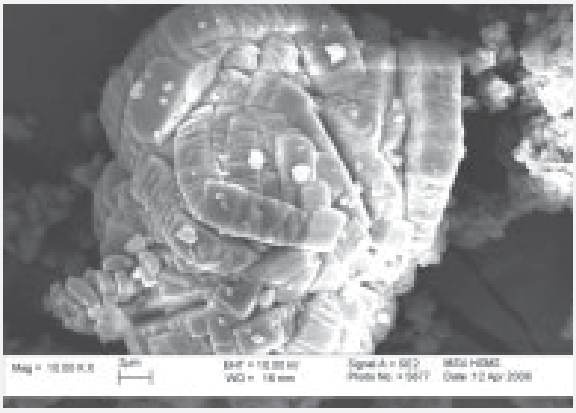
Тетраподы ZnO, полученные в горизонтальной трубчатой печи из газовой фазы путем испарения порошка металлического Zn и последующего окисления его в потоке Ar/O_2. Тетраподы ZnO представляют собой составные одномерные наноструктуры, обладающие свойством полевой эмиссии электронов. Они могут использоваться в качестве нанопроводников в многоканальных оптоэлектронных устройствах. Необычная геометрия достигается за счет роста четырех скрепленных монокристальных зародышей ZnO в направлении к вершинам тетраэдра по механизму «пар – жидкость – кристалл».

2 место: «Смайлик» (*сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+, цветовая обработка Adobe Photoshop CS2*). Авторы: Аспиранты **Кирилл Напольский и Александр Синицкий**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, sinitsky@inorg.chem.msu.ru



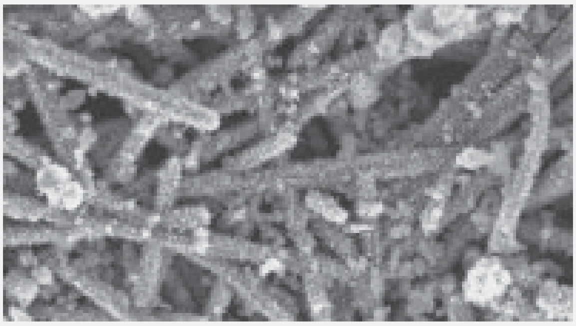
Упорядоченная никелевая магнитная структура, полученная электрокристаллизацией Ni в пустотах фотонного кристалла, состоящего из полистирольных микросфер. Дальнейшее растворение полистирольных микросфер приводит к образованию упорядоченной структуры, повторяющей систему октаэдрических и тетраэдрических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

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



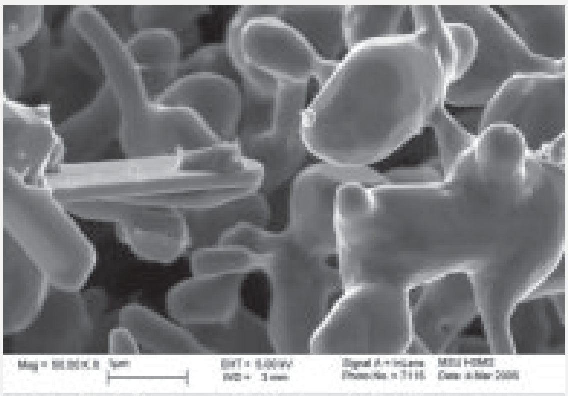
Агломерат частиц порошка $Al(OH)_3$ (моноклинная модификация — гиббсит). Гиббсит встречается в природе в составе бокситов и является промежуточным продуктом при производстве глинозема щелочными способами. В обыкновенных условиях гиббсит — наиболее устойчивая форма гидроксида алюминия. В гиббсит постепенно переходит метастабильный байерит — форма $Al(OH)_3$, получающаяся при осаждении из водных растворов солей аммиаком. Ускорить переход можно, если вещество нагреть. Данный образец интересен тем, что распределение частиц порошка по размеру бимодально: группа частиц размера порядка 1 микрона и агломератов из них со средним размером около 20 микрон. Агломераты, представленные на фото, и похожи внешне на кору головного мозга.

«Гусеницы» (*сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+*). Автор — асп. **Марина Козлова,** ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, mgk@inorg.chem.msu.ru



Образцы сложного туннельного манганита состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученные в виде нитевидных кристаллов, декорированных частицами криптомелана. Нитевидные кристаллы («усы», вискеры —от англ. whisker — волос, шерсть) — удобная форма для создания новых типов перспективных кристаллических материалов. Эффект декорирования вискеров наночастицами гидратированной формы MnO_2 происходит за счет роста нанокристаллов на поверхности вискеров при совместной обработке смеси барийсодержащих фаз различной морфологии в сильнокислой среде при нагревании. Данная морфология вискеров наблюдалась впервые. Полученные результаты имеют высокий практический потенциал, позволяя целенаправленно изменять химический состав и физико-химические свойства поверхности вискеров.

«Спинтроника» (*сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+*). Автор — асп. **Анастасия Чеканова,** ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, chekanova@inorg.chem.msu.ru

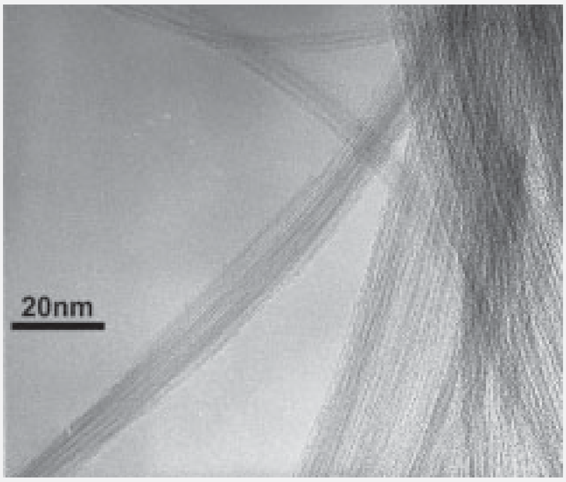


Образование протяженных пространственных перешейков между микросферами соединения $CaCuMn_6O_{12}$, полученных пиролизом ультразвукового «тумана» при температуре горячей зоны печи 950 °С. Огранка зерен-«клубней» и формирование плоских кристаллитов связаны с участием в процессах рекристаллизации следов жидких фаз, небольшие затвердевшие капли которых видны на кристаллите-«подставке» слева. Микросферы при рекристаллизации разрушаются, поскольку высокодисперсные системы неустойчивы и стараются уменьшить свою поверхностную энергию за счет сокращения площади поверхности путем агрегации.

«Калейдоскоп» (*оптический микроскоп Reihart, Австрия*). Автор — с. н. с., д. т. н. **Борис Петрович Михайлов**, ИМЕТ РАН, borismix@ultra.imet.ac.ru

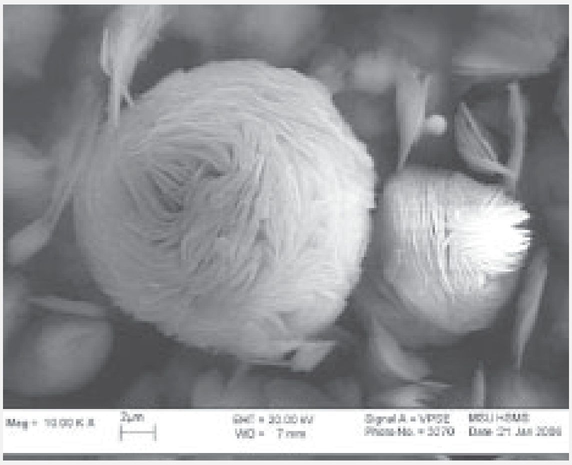
Микрофотография поверхности композита Bi-2223 после лазерного плавления (мощность луча 44 Вт/см^2) и термообработки на воздухе при 840 °С в течение 10 часов, ×1000. Исследования проведены с использованием поляризованного света при увеличениях от ×500 до ×1000, различная цветовая окраска наблюдаемых структурных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

«Волосы нанорусалки» (*демонстрировалось в репортаже программы «Вести» о проведении Фестиваля Науки в МГУ*). Автор — асп. **Чернышева Марина Владимировна**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, marina@inorg.chem.msu.ru



Микрофотография ПЭМ высокого разрешения пучков одностенных углеродных нанотрубок с диаметром внутреннего канала 1,4 нм, заполненных одномерными нанокристаллами йодида меди CuI. Синтез углеродных нанотрубок выполнен А. В. Крестининым (ИПХФ РАН, Черноголовка), синтез нанокомпозита осуществлен М. В. Чернышевой, А. А. Елисеевым и А. В. Лукашиным (ФНМ МГУ, Москва), изображение получено Н. А. Киселевым (ИК РАН, Москва) и J. L. Hutchison (University of Oxford) на приборе JEOL JEM 3000EX в Оксфорде. Редактирование микрофотографии в программе Adobe Photoshop. 100 % заполнение и кристаллизация нанонитей CuI в каналах одностенных углеродных нанотрубок достигнута впервые.

«Розы», приз зрительских симпатий. (*Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford*). Автор — ст. 4 к. **Антон Гаврилов**, ФНМ МГУ, лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, churagulov@inorg.chem.msu.ru



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

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

Большой интерес к Фестивалю проявили и средства массовой информации, в том числе и федерального уровня. Так, обсуждение стендов с научными фотографиями В. И. Путляевым (секретарем жюри) и корреспондентами информационной программы «Вести» привело не только к появлению репортажа о конкурсе на центральном телевидении, но и к проявлению научно-популярной активности самими корреспондентами — они проголосовали за понравившуюся им фотографию. Судя по репортажу, это могла быть работа «Волосы нанорусалки».

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

С. М. Авдошенко

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

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

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

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ZrO_2–Al_2O_3–H_2O

О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

В последнее десятилетие число работ, посвященных получению веществ в наноразмерном состоянии и изучению их свойств, постоянно растет. Авторы, как правило, используя различные методы синтеза наночастиц одного и того же состава [1–3], отмечают отличия в их структуре, морфологии и свойствах. В связи с этим представляется интересным исследование влияния предыстории наночастиц на механизм фазообразования и физико-химические свойства. Данная работа посвящена исследованию влияния предыстории исходных компонентов на образование наночастиц ZrO_2, Al_2O_3 и нанокомпозита в системе ZrO_2–Al_2O_3 в условиях гидротермальной обработки. Несмотря на то, что данные оксиды являются модельными для исследования процессов образования наночастиц, очень многие вопросы, связанные с фазообразованием в системах ZrO_2–H_2O, Al_2O_3–H_2O, ZrO_2–Al_2O_3–H_2O, устойчивостью той или иной модификации, морфологией наночастиц, остаются открытыми. В частности, в литературе отсутствует диаграмма состояния системы ZrO_2–H_2O в координатах давление – температура, тогда как для системы Al_2O_3–H_2O, наоборот, существует довольно большое количество подобных диаграмм, но все они значительно отличаются друг от друга. Поэтому в работе был проведен термодинамический расчет, на основании результатов которого построены соответствующие диаграммы состояния. В случае системы ZrO_2–H_2O следует отметить, что изменение структурного состояния исходного для гидротермальной обработки гидроксида циркония от аморфного к кристаллическому приводит к смещению области образования той или иной модификации ZrO_2 в сторону более высоких температур. В случае системы Al_2O_3–H_2O расчетная диаграмма состояния, как показано в работе [4], хорошо коррелирует с экспериментальными значениями температур перехода $Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH \rightarrow Al_2O_3$, однако, по-видимому, в связи с тем, что при расчете не рассматривались метастабильные состояния, на расчетной диаграмме состояния не отражено наличие присутствующих на экспериментальных диаграммах фаз γ-AlOOH (бемит) и γ-Al_2O_3.

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

На основании анализа зависимостей размера критического зародыша Al_2O_3 от условий гидротермальной обработки, представленных на рисунке, можно отметить, что поскольку размер критического зародыша γ-Al_2O_3 при прочих равных параметрах значительно превышает размер критического зародыша α-Al_2O_3, то вероятность образования γ-Al_2O_3 практически сводится к нулю.

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

Было проведено калориметрическое исследование процесса образования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях, на основании результатов которого можно заключить, что наибольшее влияния на ход процесса кристаллизации нанокристаллов ZrO_2 оказывает предварительная термическая обработка исходного гидроксида циркония. Анализ результатов рентгенофазового анализа образцов после калориметрического исследования подтверждает изменения хода процесса дегидратации, в частности, для одних образцов температура кристаллизации сдвигается в область более высоких температур и в условиях данного эксперимента мы ее не наблюдаем, для других образцов происходит значительное изменение фазового состава (увеличивается количество моноклинной модификации диоксида циркония). По-видимому, это связано с тем, что в ходе предварительной термической обработки происходит разрушение гидроксокомплекса Zr(OH)4, который является структурно близким *c*-ZrO_2 и по сути представляет из себя зародышеобразующие центры для формирования именно кубической модификации диоксида циркония [5]. Кинетическое исследование процесса формирования нанокристаллов ZrO_2 [5] свидетельствует о лавинообразном характере кристаллизации, что подтверждает наличие структурной аналогии между зародышеобразующими центрами и преимущественно формирующейся *c*-ZrO_2.

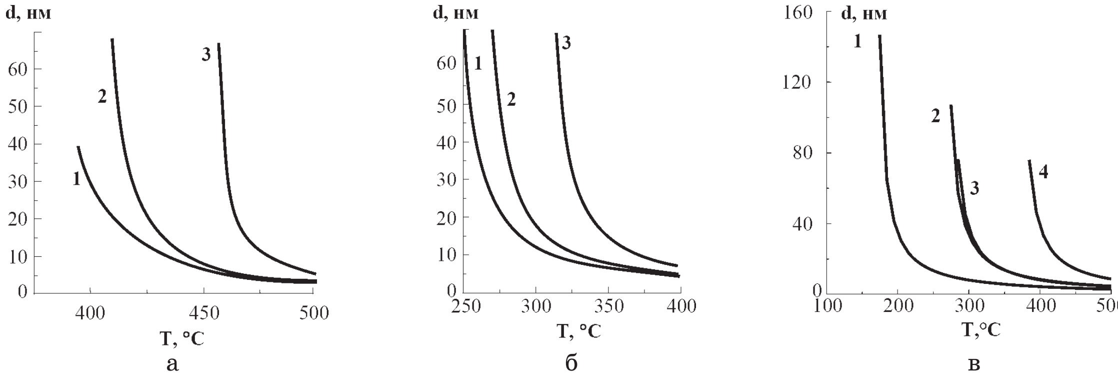


Рис. Зависимость размера критического зародыша от температуры при давлении сухого пара 70 МПа: а — $Zr(OH)_4$ — кристаллический; б — $Zr(OH)_4$ — аморфный (1 — $Zr(OH)_4 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$; 2 — $Zr(OH)_4 \rightarrow t\text{-}ZrO_2$; 3 — $Zr(OH)_4 \rightarrow c\text{-}ZrO_2$); в — Al_2O_3 (1 — $\gamma\text{-}AlOOH \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ (p = 20 атм); 2 — $\gamma\text{-}AlOOH \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ (p = 700 атм); 3 — $\gamma\text{-}AlOOH \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3$ (p = 20 атм); 4 — $\gamma\text{-}AlOOH \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3$ (p = 700 атм))

Отсутствие структурной аналогии между образующимся в ходе гидротермальной обработки $\alpha\text{-}Al_2O_3$ и предшествующей ему фазе $\gamma\text{-}AlOOH$ (бемит) делает невозможным реализацию лавинообразного механизма кристаллизации, что и подтверждается кинетическими исследованиями процесса дегидратации $Al(OH)_3$ и широким распределением частиц $\alpha\text{-}Al_2O_3$ по размерам [4].

Интересной с точки зрения исследования взаимного влияния компонентов на процессы фазообразования является и система $ZrO_2\text{–}Al_2O_3$. В литературе довольно много работ, посвященных процессу дегидратации в системе $ZrO_2\text{–}Al_2O_3\text{–}H_2O$ (см., например, [6–8]), причем практически все авторы при рентгенофазовом анализе наблюдают формирование только наночастиц диоксида циркония, предполагая на основании этого, что в ходе совместной дегидратации соответствующих гидроксидов образуется твердый раствор на основе диоксида циркония. Следует отметить, что некоторые авторы говорят о растворении до 80 мол. % оксида алюминия.

Исследование процесса гидротермальной дегидратации системы $ZrO_2\text{–}Al_2O_3\text{–}H_2O$, полученной путем осаждения гидроксида алюминия в суспензии нанокристаллов диоксида циркония, показало, что в ходе гидротермальной обработки композиции фиксируется первая стадии дегидратации с образованием бемита, а дальнейшее повышение температуры гидротермальной обработки приводит к образованию рентгеноаморфного оксида алюминия. Причем, дополнительная термическая обработка при температуре 1100 °С на воздухе не приводит к появлению на рентгенографических дифрактограммах пиков, отвечающих какой-либо алюминийсодержащей фазе. При этом, изменения параметров элементарной ячейки ZrO_2, а так же роста частиц диоксида циркония не наблюдается, из чего можно заключить, что наночастицы ZrO_2 диспергированы в матрице рентгеноаморфного Al_2O_3, которая препятствует росту частиц диоксида циркония за счет процесса перекристаллизации до высоких температур. С другой стороны, вероятно, среднее расстояние между наночастицами ZrO_2 значительно меньше размера критического зародыша Al_2O_3, что, в свою очередь, препятствует образованию кристаллического оксида алюминия [9].

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования можно заключить, что решающим фактором для образования наночастиц с определенной структурой и устойчивого их состояния является строение исходной композиции, определяющее процесс зародышеобразования в системе. Автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю – Гусарову Виктору Владимировичу.

Список литературы

1. Yuan Z. X., Vleugels J., O. Van Der Biest / Preparation of Y_2O_3-coated ZrO_2 powder by suspension drying // J. Mater. Scien. Let. 2000. Vol. 19. № 5. P. 359–361.

2. Швейкин Г. П., Штин А. П., Поляков Е. В. и др. Иерархия размеров частиц гидроксида циркония, осажденных на поверхность инертного носителя // Неорган. матер. 2005. Т. 41. № 5. С. 557–563.

3. Meskin P. E., Ivanov V. K., Barantchikov A. E. et al. Ultrasonically-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2, TiO_2, $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders // Ultrason. Sonochem. 13 (2006). P. 47–53.

4. Альмяшева О. В., Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. матер. 2005. Т. 41. № 5. С. 540–547.

5. Пожидаева О. В., Корыткова Э. Н., Романов Д. П., Гусаров В. В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 910–914.

6. Ulyanova T. M., Krutko N. P., Vityaz P. A. et al. Formation of zirconia-yttria-alumina nanostructured fibers, their structure and properties // Book of abstracts topical meeting of the European ceramic society «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites». June 27–29. 2006. P. 172.

7. Schmid C., Sabaizer O. Ultrasonic homogenization of equivolumetric Al_2O_3/ZrO_2 suspensions // J. Mater. Scien. 2000. Vol. 35 P. 1213–1217.

8. Narwankar R. K., Lange F. F., Levi C. G. Microstructure evolution of ZrO_2-(Fe_2O_3, Al_2O_3) materials synthesized with solution precursors // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. № 7. P. 1684–1690.

9. Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах ZrO_2-Al_2O_3, ZrO_2-SiO_2 // Журн. Физики и химии стекла. Т. 32. № 2. С. 224–229.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРАТОВ $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ И $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$

М. И. Георгиевская

Институт химии силикатов РАН
E-mail: m.georgievskaya@mail.ru

В обогащенной бором части тройной системы Na_2O–K_2O–B_2O_3 (между фазами $Na_2B_4O_7$, $K_2B_4O_7$ и B_2O_3) обнаружены и изучены твердые растворы в рядах NaB_3O_5–$K_3B_9O_{15}$ и $Na_2B_4O_7$–$K_2B_4O_7$.

Методы синтеза и исследования

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

Исследование образцов проводили с использованием комплекса методов:

а) «отжиг и закалка» (образцы исследуемых систем выдерживались в шахтной или силитовой печах при разных температурах и с разной временной выдержкой);

б) рентгенография (определение фазового состава и параметров элементарной ячейки);

в) терморентгенография (изучение термического поведения вещества, определение главных коэффициентов тензора термического расширения, температуры фазовых превращений, разложения и плавления);

г) термический анализ (ДТА и ТГ).

Система NaB_3O_5–$K_3B_9O_{15}$

К настоящему времени мы исследовали фазовые и структурные отношения в псевдобинарной системе NaB_3O_5–$K_3B_9O_{15}$ и обнаружили новое химическое соединение $NaK_2B_9O_{15}$ и твердые растворы $(Na_xK_{1-x})_3B_9O_{15}$, образованные на базе γ-KB_3O_5 ($P2_1/c$) [1] и существующие при $1 > x \geq 0{,}5$. Часть системы, обогащенная NaB_3O_5, представлена смесью твердого раствора $Na_{1,32}K_{1,68}B_9O_{15}$ и β-NaB_3O_5.

Кристаллические структуры и их термическое поведение. Структура $NaK_2B_9O_{15}$ и двух твердых растворов была определена методом Ритвельда (по порошковым данным), их термическое поведение изучалось методом терморентгенографии. На основании уточнения кристаллических структур показано, что в результате упорядоченного замещения Na–K по трем независимым позициям (рис. 1) образуется новое химическое соединение $NaK_2B_9O_{15}$, при этом сначала Na замещает K только в самой маленькой позиции K3 вплоть до ее заполнения в соединении $NaK_2B_9O_{15}$, формируя ряд непрерывных твердых растворов $(Na_{1-x}K_x)K_2B_9O_{15}$, затем Na статистически входит в обе оставшиеся позиции K1 и K2 до содержания 0,17 в каждой из них в предельном твердом растворе (ограниченный изоморфизм $Na(Na_{1-x}K_x)_2B_9O_{15}$) [2].

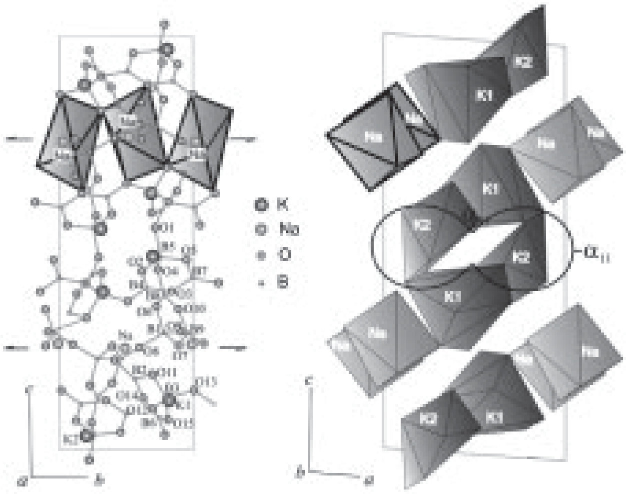


Рис. 1. Структура $NaK_2B_9O_{15}$ с фигурой тензора теплового расширения

Тепловое расширение $NaK_2B_9O_{15}$ имеет анизотропный характер. Параметры *b* и *c* практически не меняются, как и угол моноклинности β. Максимальное расширение приходится на параметр *a*. Ось тензора термических деформаций α_{22} направлена параллельно оси *b*; оси α_{11} и α_{33} находятся в плоскости моноклинности. Ось максимального теплового расширения ($\alpha_{11} = 52 \cdot 10^{-6}$ / °C) практически совпадает с осью *a*, а минимального ($\alpha_{33} = 1 \cdot 10^{-6}$ / °C) — с осью *c*. Тепловое расширение твердого раствора $Na(Na_{0,17}K_{0,83})_2B_9O_{15}$ подобно $NaK_2B_9O_{15}$.

Термические и химические деформации. Изучено соотношение термических (под воздействием температуры) и химических (при изоморфном замещении атомов K на Na) деформаций $K_3B_9O_{15}$, показано подобие этих деформаций в случае твердых растворов $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ (рис. 2): нагревание $K_3B_9O_{15}$ на 1 °C приводит в общих чертах к тем же деформациям структуры, как и увеличение содержания атомов K в твердых растворах $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ на 0,04 ат. % [2].

Плавление. В отличие от соединения $K_3B_9O_{15}$, которое разлагается в твердой фазе, соединение $NaK_2B_9O_{15}$ плавится по перитектической реакции. При температуре 630±20 °C на дифрактограмме $NaK_2B_9O_{15}$ появляются неотчетливые

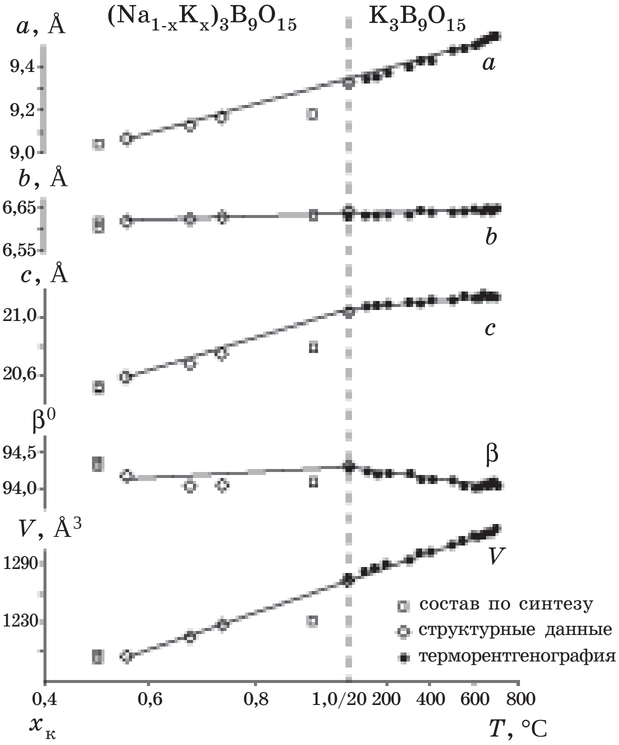


Рис. 2. Термические и химические деформации $K_3B_9O_{15}$

пики новой фазы, которая была идентифицирована как $K_5B_{19}O_{31}$. При 690±20 °C в образце присутствуют пики двух фаз: $NaK_2B_9O_{15}$ и $K_5B_{19}O_{31}$. При 720 °C наблюдаются только пики $K_5B_{19}O_{31}$ и галоаморфной фазы. Процесс плавления начинается при температурах около 705±15 °C и сопровождается значительным увеличением интенсивности пиков фазы $K_5B_{19}O_{31}$.

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

Система $Na_2B_4O_7$–$K_2B_4O_7$

В ряду $Na_2B_4O_7$–$K_2B_4O_7$ также обнаружены непрерывные твердые растворы $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$ с $x \leq 0{,}5$–$1{,}0$, кристаллизующиеся на основе структуры $K_2B_4O_7$ [3]; сингония триклинная, пр. гр. P-1; в части системы, обогащенной $Na_2B_4O_7$, твердые растворы не наблюдаются.

Образование твердых растворов. Выдержка керамических образцов составов $(Na_{0,25}K_{0,75})_2B_4O_7$ и $(Na_{0,5}K_{0,5})_2B_4O_7$ при 600 °C в течение 20 ч. приводит к формированию плохо окристаллизованных твердых растворов с наличием в образцах аморфной фазы. Выдержка стекол подобного состава в течение 30 ч. при 600 °C приводит к формированию хорошо окристаллизованных твердых растворов как в порошке, так и в кусках стекла. Параметры в ряду твердых растворов меняются от $a = 6{,}496(5)$, $b = 9{,}618(4)$, $c = 10{,}422(8)$ Å, $\alpha = 89{,}32(2)°$, $\beta = 102{,}70(6)°$, $\gamma = 101{,}29(6)°$ для чистого $K_2B_4O_7$, до $a = 6{,}458(5)$, $b = 9{,}512(5)$, $c = 10{,}175(7)$, $\alpha = 87{,}75(8)$, $\beta = 100{,}77(6)$, $\gamma = 102{,}56(7)$ для $(Na_{0,5}K_{0,5})_2B_4O_7$.

Термическое поведение. Методом терморентгенографии исследовали термическое поведение $K_2B_4O_7$ и двух твердых растворов $(Na_{0,25}K_{0,75})_2B_4O_7$ и $(Na_{0,5}K_{0,5})_2B_4O_7$, полученных кристаллизацией из стекла при 600 °C в течение 52 ч. Твердые растворы плавятся при температурах 750±20 °C ($K_2B_4O_7$), 700±20 °C ($(Na_{0,25}K_{0,75})_2B_4O_7$) и 680±20 °C ($(Na_{0,5}K_{0,5})_2B_4O_7$). Выявлена анизотропия зависимости параметров элементарной ячейки от температуры. Возможно, это связано с упорядоченным замещением атомов калия натрием в четырех позициях структуры $(Na_{1-x}K_x)_2B_4O_7$.

Автор искренне благодарит прежде всего, своих научных руководителей д. х. н. Р. С. Бубнову и проф. С. К. Филатова. Также хотелось бы выразить благодарность проф. Б. Альберт и доктору Р. Кордье из Дармштадского технического университета.

Работа поддержана грантами РФФИ 05-03-33246-а, INTAS YSF 05-109-4924 и Грантом правительства Санкт-Петербурга для аспирантов 2006 («Синтез, кристаллохимия и термическое поведение боратов в тройной системе Na_2O–K_2O–B_2O_3 и боросиликатов K и Rb»).

Список литературы

1. Бубнова Р., Фундаменский В., Филатов С., Полякова И. Кристаллическая структура и термическое поведение KB_3O_5 // ДАН. 2004. № 398 С. 249–253.

2. Bubnova R., Albert B., Georgievskaya M. et al. X-Ray Powder Diffraction Studies of Crystal Structure and Thermal Behaviour of a New Compound, $NaK_2B_9O_{15}$, and $(Na_{1-x}K_x)_3B_9O_{15}$ Solid Solutions // Solid State Chemistry. 2006. No. 179. P. 2954–2963.

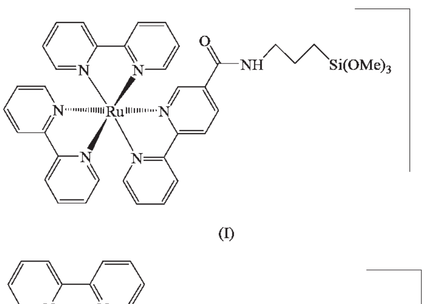
3. Krough-Moe. J. The Crystal Stricture of Potassium Diborate, $K_2O \cdot B_2O_3$. 1972. B28. P. 3089–3098.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ КОМПЛЕКСЫ Ru^{2+}–SiO_2

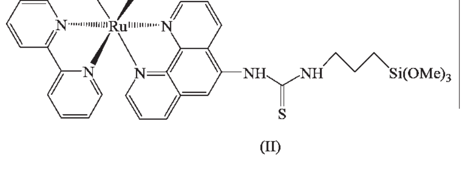
А. В. Здравков, Л. А. Коптелова, Н. Н. Химич

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

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



(I)



(II)

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

$$\equiv Si-OR + H_2O \xrightleftharpoons[\text{Этерификация}]{\text{Гидролиз}} \equiv Si-OH + ROH, \quad (1)$$

$$\equiv Si-OR + HO-Si\equiv \xrightleftharpoons[\text{Алкоголиз}]{\text{Конденсация}} \equiv Si-O-Si\equiv + ROH, \quad (2)$$

$$\equiv Si-OH + HO-Si\equiv \xrightleftharpoons[\text{Гидролиз}]{\text{Конденсация}} \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O, \quad (3)$$

$$=\underset{\substack{|\\ R-bipy'Rubipy_2Cl_2}}{Si}-OH + HO-Si\equiv \xrightleftharpoons[\text{Гидролиз}]{\text{Конденсация}} =\underset{\substack{|\\ R-bipy'Rubipy_2Cl_2}}{Si}-O-Si\equiv + H_2O. \quad (4)$$

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

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

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

В полученных образцах, предсталяющих собой монолитные прозрачные диски или цилиндры (рис. 1), концентрация комплексов рутения составляла от 0,5 до 15 %. С увеличением содержания комплексов в композитах окраска их постепенно меняется от желтой до красно-коричневой, увеличиваются плотность (от 1,34 г/см^3 для геля SiO_2 до 1,68 г/см^3 для образцов с концентрацией комплексов 15 %) и микротвердость наногибридов (от 98 до 165 кг/мм^2, соответственно). При этом значительно повышается их термостабильность. Данные по адсорбции – десорбции этанола на полученных композитах говорят о том, что по мере увеличения содержания органической составляющей в гибридах, образованных химическим связыванием компонентов системы между собой, происходит уменьшение числа и размера пор в матрице SiO_2, и при концентрации 10–15 % матрица становится монолитной.

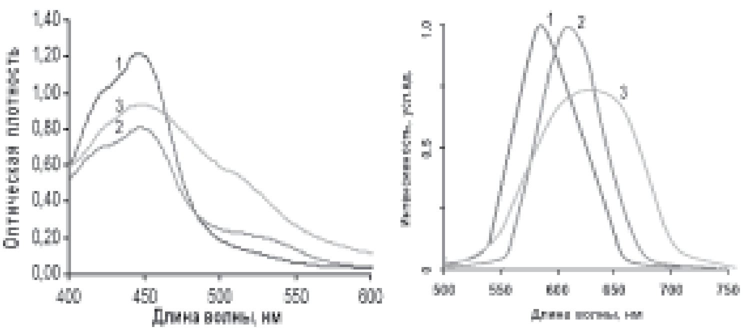


Рис. 2. Спектры поглощения (слева) и люминесценции наногибридов в системе $[RuL_3]Cl_2$ (5 %)–SiO_2. Кривые 1, 3 соответствуют композитам в системе кремнезем – комплексы (I), (II) соответственно. Кривая 2 — гибриду в системе ($[Rubipy_3]Cl_2$) (5 %)–SiO_2, полученному без образования химической связи между компонентами системы

Рис. 1. Образцы нанокомпозитов

Спектры поглощения и люминесценции гибридов (рис. 2) незначительно уширены по сравнению со спектрами растворов соответствующих комплексов рутения, при этом максимумы люминесценции композитов сдвинуты в сторону более коротких длин волн. Это можно объяснить эффектом неоднородного уширения спектров и жесткостью химического окружения комплексов в полимерной матрице.

Выводы

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

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

а) контролировать содержание комплекса рутения в нанокомпозите;

б) существенно повысить термостабильность получаемого материала и его физико-механические характеристики;

в) упростить процесс получения исходных полимерных структур.

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

Список литературы

1. Seddon A., Seddon K. R. The chemistry of Ruthenium. Amsterdam: Elsevier Science Publishes B.V., 1984.

2. Farah A. A., Veirot J. G. C., Najman M., Pietro W. J. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. A37. № 11. P. 1507–1529.

3. Ikeda S., Senna M. // J. Mater. Chem. 2004. № 14. P. 1071–1074.

4. Химич Н. Н. // ФХС. 2004. Т. 30. № 5. С. 586–603.

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

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ γ–Fe_2O_3 ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

О. Петрова

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

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

Для доставки лекарств и ряда других практически важных применений необходимо разработать методику, приводящую к максимальному увеличению площади поверхности магнитных наночастиц. Увеличение площади поверхности магнитных наночастиц может быть достигнуто с помощью использования приемов темплатного синтеза наночастиц на основе оксида железа (III) путем создания в них мезопористой структуры с размером пор около 6 нм. Для получения мезопористых наночастиц маггемита использовали метод микроэмульсий. Для пространственно-ограниченного осаждения гидратированных оксидов железа (III) была выбрана система гептан-вода. В качестве мицеллообразующего агента, формирующего жидкокристаллические матрицы, использовали цетилтриметиламмоний-бромид $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, в качестве осаждающего агента — раствор аммиака. Полученный микроэмульсионным методом порошок изотермически отжигали на воздухе при температурах 200–1000 °С в течение 20 мин. с последующей закалкой (трубчатая печь Nabertherm).

Ключевым моментом в достижении требуемых магнитных характеристик образцов является поиск оптимальных режимов их термообработки, приводящих к формированию метастабильной гамма-модификации оксида железа (III). По данным рентгенофазового анализа исходный порошок, полученный методом микроэмульсий, является рентгеноаморфным (М1). В зависимости от температуры изотермического отжига наблюдается преобладание фазы α-Fe_2O_3 или γ-Fe_2O_3. В сравнительно узком диапазоне температур 350–400 °С удается добиться доминирования метастабильной магнитной фазы γ-Fe_2O_3, которая содержит α-Fe_2O_3 лишь в качестве незначительной примеси. Дальнейшее увеличение температуры отжига ведет к значительному увеличению количества термодинамически стабильной фазы α-Fe_2O_3 (рис. 1). Использование ПАВ при получении образцов оксида железа (III) существенно изменяет поверхностные свойства образцов. Взаимодействие неорганического прекурсора с мицеллообразующим ПАВ имеет важное значение в образовании мезопористых материалов. Так, магнитный образец М4 (γ-Fe_2O_3) характеризуется (рис. 2) достаточно большой площадью поверхности 40 м^2/г, которая в два раза выше площади поверхности образца, полученного в тех же условиях синтеза без добавления ПАВ. Подобная величина площади поверхности хорошо коррелирует со средним значением размеров ОКР, составивших 30–40 нм, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц образца. Кроме того, образец содержит систему мезопор, что подтверждается кривой распределения пор по радиусам, среднее значение этого важнейшего параметра составило ~ 6 нм.

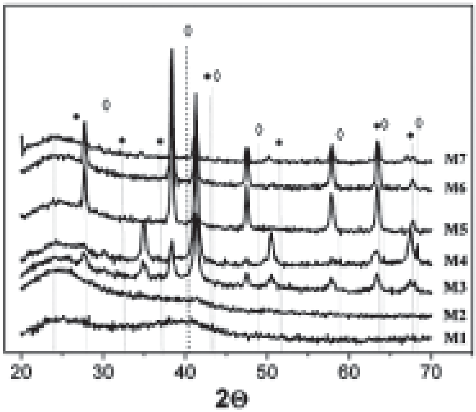


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом микроэмульсий, после кратковременной термообработки (20 мин.) при различных температурах: ∗ — фаза γ-Fe_2O_3; ◇ — фаза α-Fe_2O_3. М1 — рентгеноаморфный образец; образцы, полученные после отжига М1 при температуре 200 °С — М2, 300 °С — М3, 400 °С — М4, 500 °С — М5, 600 °С — М6, 1000 °С — М7

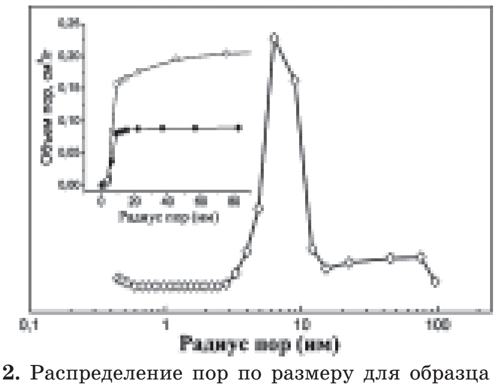


Рис. 2. Распределение пор по размеру для образца γ-Fe_2O_3 (М4), рассчитанное из данных капиллярной адсорбции азота. На вставке приведены сорбционные характеристики образца М4 в сопоставлении с контрольным образцом, полученным без использования ПАВ

Таким образом, при темплатном синтезе с использованием микроэмульсий формируются мезопористые магнитные наночастицы γ-Fe_2O_3 размером 20–25 нм (рис. 3) с площадью поверхности 40 $м^2/г$ и средним размером пор около 6 нм, которые перспективны для доставки лекарств в организме человека благодаря возможности сорбции лекарственных препаратов на поверхности наночастиц.

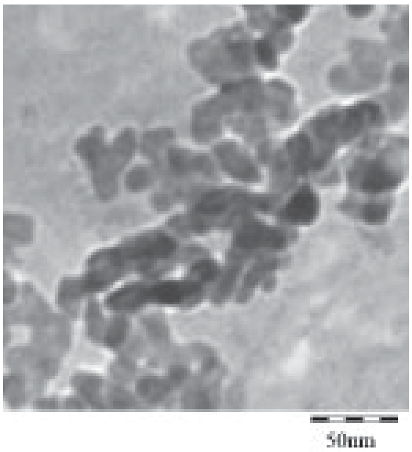


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ наночастиц γ-Fe_2O_3 (M4)

Также были получены наночастицы γ-Fe_2O_3, стабилизированные олеиновой кислотой, в процессе термического разложения $Fe(CO)_5$ в диоктиловом эфире, сопровождаемом контролируемым окислением образующихся наночастиц железа с помощью триметиламин N-оксида (рис. 4). По данным РФА было установлено, что полученные наночастицы имеют структуру шпинели, а по составу отвечают γ-Fe_2O_3 (рис. 5).

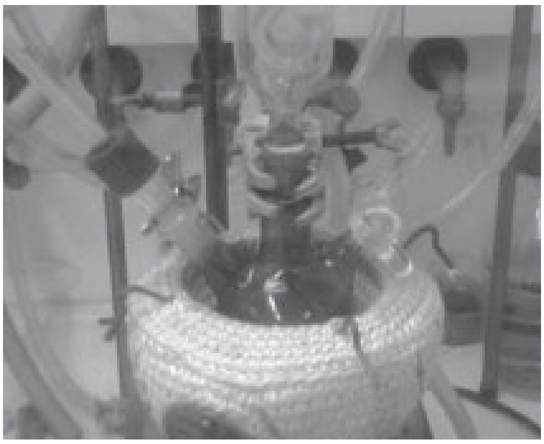


Рис. 4. Синтез наночастиц γ-Fe_2O_3 в инертной атмосфере

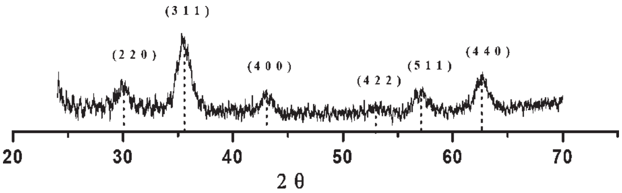


Рис. 5. РФА наночастиц γ-Fe_2O_3 в олеиновой оболочке

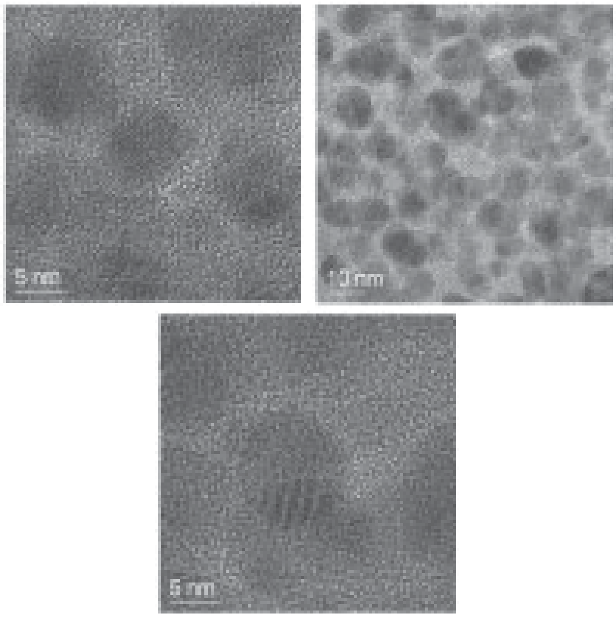


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ наночастиц γ-Fe_2O_3 в олеиновой оболочке

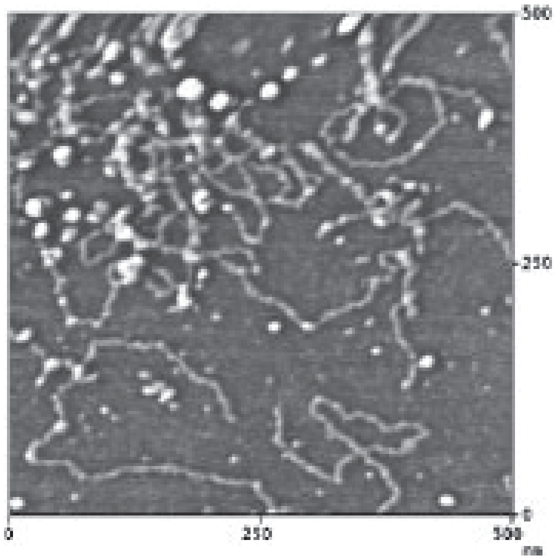


Рис. 8. Данные АСМ по наночастицам γ-Fe_2O_3, собранными на молекулах ДНК

На рис. 6 представлены микрофотографии наночастиц γ-Fe_2O_3 в олеиновой оболочке, средний размер частиц составляет 4–6 нм.

Полученные наночастицы γ-Fe_2O_3 перспективны для биомедицинских применений благодаря столь малому размеру полученных наночастиц и возможности дальнейшей модификации их поверхности, поскольку наночастицы изолированы в оболочке из олеиновой кислоты. Так, была показана возможность дальнейшей модификации полученных наночастиц γ-Fe_2O_3 молекулами ДНК. На рис. 7 представлены данные АСМ, показана самосборка наночастиц γ-Fe_2O_3 на молекулах ДНК. Таким образом, в настоящей работе представлены результаты по синтезу и свойствам наночастиц γ-Fe_2O_3, предназначенных для биомедицинских применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Е. Н. Плотников

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

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

В настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1020 K исследованы термодинамические свойства стеклообразующих оксидных расплавов Cs_2O–B_2O_3 и Cs_2O–B_2O_3–SiO_2. Исследование проведено на масс-спектрометре МС-1301. В работе изучены термодинамические свойства 24 составов системы Cs_2O–B_2O_3–SiO_2, охватывающих концентрационную область с содержанием оксида цезия 6–50 мол. %, оксидов бора и кремния — 10–75 мол. %. На рис. 1 представлены характерные зависимости активностей компонентов в расплавах системы для разреза с постоянным соотношением компонентов B_2O_3:SiO_2. Видно, что в расплаве присутствуют сильные взаимодействия оксида цезия с боросиликатной сеткой расплава. Анализ полученных данных позволяет нам заключить, что связывание ионов цезия происходит преимущественно с борокислородными тетраэдрами, а наибольшее влияние на снижение летучести оксида цезия оказывает увеличение содержания бора.

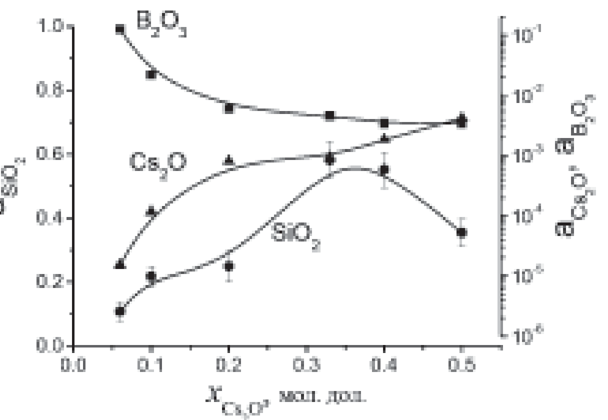


Рис. 1. Зависимость активностей компонентов расплавов системы Cs_2O–B_2O_3–SiO_2 при температуре 1020 K от содержания Cs_2O, для разреза при соотношении мольных долей B_2O_3:SiO_2 = 3:2

Экспериментальное исследование термодинамических свойств расплавов Cs_2O–B_2O_3–SiO_2 показало, что рассматриваемая система характеризуется значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Полученные экспериментальные данные были использованы в дальнейшем при моделировании температурно-концентрационных зависимостей вязкости.

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

В настоящей работе на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [1–2] разработан новый метод, учитывающий вакантные узлы решетки, которые рассматриваются как элементы структуры с нулевой массой и нулевой энергией взаимодействия, но обладающие объемом. На основе предложенного вакансионного варианта ОРТАР рассчитаны термодинамические свойства трехкомпонентных расплавов боросиликатных и алюмосиликатных систем: Cs_2O–B_2O_3–SiO_2, Na_2O–B_2O_3–SiO_2, CaO–Al_2O_3–SiO_2, MgO–Al_2O_3-SiO_2. Данные системы составляют основу всех стекломатериалов. Для каждой из стеклообразующих систем определены расчетные параметры, выведены уравнения расчета термодинамических свойств, численными методами найдены решения систем уравнений и вычислены значения термодинамических функций.

Для расчета величин термодинамических функций в расплавах системы Cs_2O–B_2O_3–SiO_2 содержание индивидуальных оксидов задавалось с шагом 0,5 мол. % в пределах x_{Cs_2O} = 6–50, $x_{B_2O_3}$ = 10–75, x_{Si_2O} = 10–75 мол. %. Результаты расчета энергии Гиббса в расплавах системы Cs_2O–B_2O_3–SiO_2 представлены на рис. 2.

В работе также рассчитаны термодинамические свойства расплавов систем Na_2O–B_2O_3–SiO_2 при 1273 K, CaO–Al_2O_3–SiO_2 при 1900 K, MgO–Al_2O_3–SiO_2 при 1890 K и сопоставлены с литературными данными. При этом погрешность расчета термодинамических свойств систем Cs_2O–B_2O_3–SiO_2, Na_2O–B_2O_3–SiO_2, CaO–Al_2O_3–SiO_2, MgO–Al_2O_3–SiO_2 составила 9–18 %, что находится в диапазоне значений определения этих свойств различными экспериментальными мето-

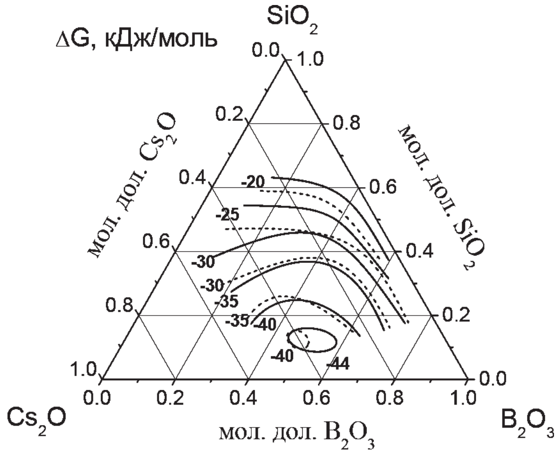


Рис. 2. Интегральная энергия Гиббса в расплавах системы $Cs_2O–B_2O_3–SiO_2$ при температуре 1020 K, рассчитанные на основе вакансионного варианта ОРТАР (пунктирные линии) и полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (сплошные линии)

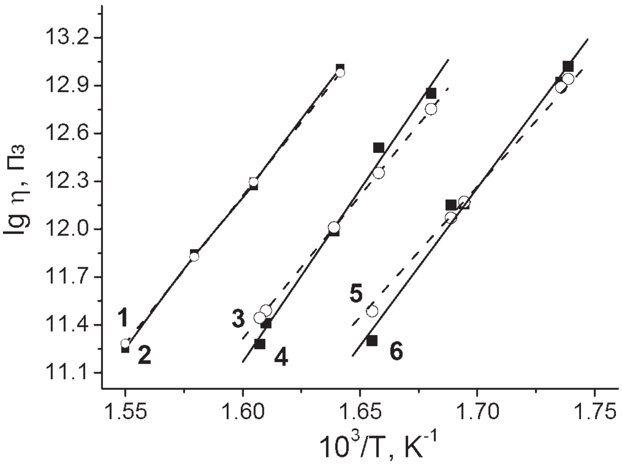


Рис. 3. Результаты расчета вязкости расплавов $6Cs_2O–56B_2O_3–38SiO_2$ (1, 2), $10Cs_2O–72B_2O_3–18SiO_2$ (3, 4), $6Cs_2O–75B_2O_3–19SiO_2$ (5, 6) на основе вакансионного варианта ОРТАР в настоящей работе (1, 3, 5), и экспериментальные данные [3] (2, 4, 6)

дами высокотемпературной химии (ЭДС, метод потока, измерения потери массы, эксперименты по растворимости). На основании термодинамических характеристик, рассчитанных вакансионным методом ОРТАР, нами показана возможность оценки и прогнозирования физико-химических свойств расплавов — таких, как вязкость. В основе нашего подхода лежит подход Адама и Гиббса, согласно которому вязкость выражается следующим уравнением:

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

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

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

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

Для иллюстрации достоверности предложенного подхода на рис. 3 сопоставлены результаты расчета вязкости некоторых расплавов системы $Cs_2O–B_2O_3–SiO_2$ с экспериментальными данными [3].

На основе приведенного метода расчитаны вязкости для расплавов стекол систем $Cs_2O–B_2O_3–SiO_2$, $Na_2O–B_2O_3–SiO_2$, $K_2O–B_2O_3–SiO_2$. Сопоставление их с экспериментальными данными [3–5] показало, что средняя относительная погрешность расчета не превышала 1,6, 3,5 и 1 % соответственно.

Таким образом, по результатам экспериментального и теоретического исследования термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов, содержащих один оксид-модификатор и два оксида-стеклообразователя, показано, что расплавы цезиево-боросиликатной системы характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Разработанный вакансионный вариант ОРТАР показал высокую точность расчета, сравнимую с экспериментом. На примере температурных зависимостей вязкости щелочно-боросиликатных расплавов проиллюстрировано, что предложенный подход позволяет на основании термодинамических характеристик расплавов прогнозировать их физико-химические свойства с относительной погрешностью 1–3,5 %.

Список литературы

1. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
2. Barker J. A. Statistical thermodynamics of associated solutions // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. No. 3. P. 375–380.
3. Столяр С. В. Температурные зависимости вязкости некоторых стекол тройной системы $Cs_2O–B_2O_3–SiO_2$ // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 76–79.
4. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. III, Ч. 1. Л.: Наука, 1977.
5. Mazurin O. V., Streltsina M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya T. P. Physical sciences data 15. Handbook of glass data. Part C. Ternary silicate glasses. Amsterdam: Elsevier, 1987.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ РЕАКЦИОННО–СВЯЗАННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. С. Плотникова

ИХС РАН, Лаборатория покрытий, Санкт-Петербург

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

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

В настоящей работе проводится синтез температуроустойчивых покрытий ZrB_2–$MoSi_2$ на углеродные материалы и исследование механизма и кинетики гетерогенных реакций в процессе их формирования и эксплуатации, что позволит выбирать оптимальные режимы формирования покрытий, прогнозировать температурно-временные параметры их службы и получать покрытия с заданными свойствами.

Покрытия синтезированы по шликерно-обжиговой технологии в статичной атмосфере воздуха при температурах 1100 и 1400 °С. Исследован диапазон составов системы $(100\text{-}x)\cdot ZrB_{2\text{-}x}\cdot MoSi_2$, где содержание дисилицида молибдена составляло 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мол. %. Испытания на термостабильность проведены в пределах от 0,25 до 25 ч.

Исследовано влияние оксидов кремния различной физико-химической природы и дисперсности на жаростойкость покрытий ZrB_2–$MoSi_2$. В качестве источника SiO_2 использовались порошки аэросила, кварцевого песка и кварцевого стекла с размером частиц 20 нм, < 63 мкм и < 70 мкм соответственно, а также промышленные золи кремниевой кислоты различных производителей (табл. 1).

Наилучшими характеристиками обладают покрытия ZrB_2–$MoSi_2$ с добавлением наноразмерных золей SiO_2, причем чем меньше частицы оксида кремния, тем выше скорость образования герметизирующего защитного слоя. Установлено, что оптимальной температурой форми-

Таблица 1

Характеристика золей кремниевой кислоты

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

рования является 1400 °C. При 1100 °C образование герметизирующего слоя происходит медленнее, однако покрытие выполняет защитную функцию, выгорания графита не происходит (рис. 1). О кинетике окисления судили по изменению массы материалов в процессе термообработки. Изменение массы обусловлено образованием нелетучих (ZrO_2, SiO_2) и летучих оксидов (B_2O_3, MoO_3, CO_2) в процессе высокотемпературного окисления исходных компонентов, графита и пленкообразующих веществ.

$$ZrB_{2(тв.)} + 2{,}5O_2 \rightarrow ZrO_{2(тв.)} + B_2O_{3(ж.)},$$

$$MoSi_{2(тв.)} + 3{,}5O_2 \rightarrow ZrO_{2(тв.)} + B_2O_{3(ж.)}.$$

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

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

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

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

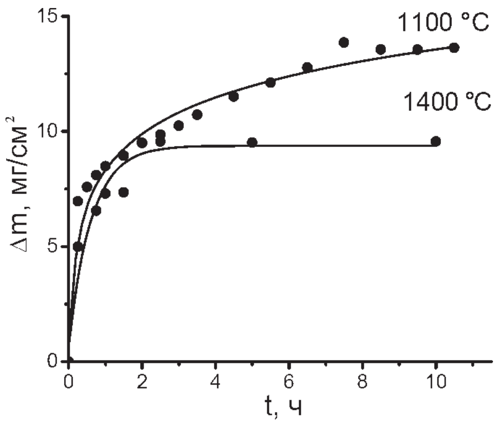


Рис. 1. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытиями $70{\cdot}ZrB_2$–$30{\cdot}MoSi_2$–золь SiO_2 при температурах 1100 и 1400 °C

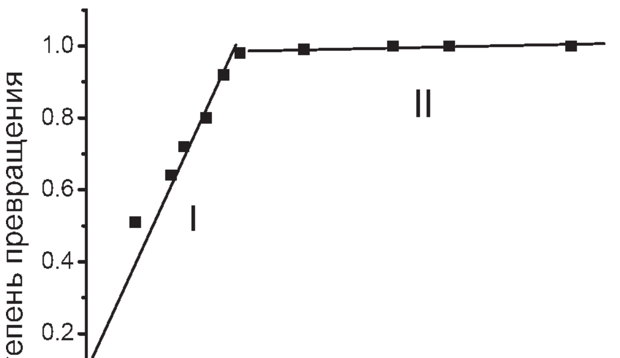


Рис. 2. Кинетика реакции синтеза покрытий $60{\cdot}ZrB_2$–$40{\cdot}MoSi_2$–золь SiO_2 при 1400 °C в параболических координатах

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

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

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

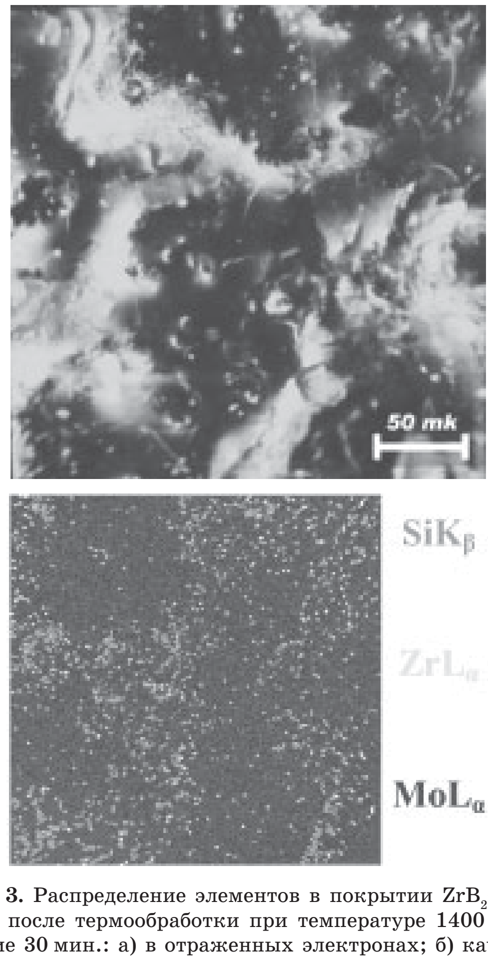
Кинетика I стадии процесса может быть описана в рамках модели:

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

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

I стадия процесса формирования покрытий ZrB_2–$MoSi_2$–золь SiO_2 хорошо описывается параболической зависимостью с параметрами реакции $k = 0{,}40$–$0{,}55$, $\alpha_0 = 0{,}11$–$0{,}35$.

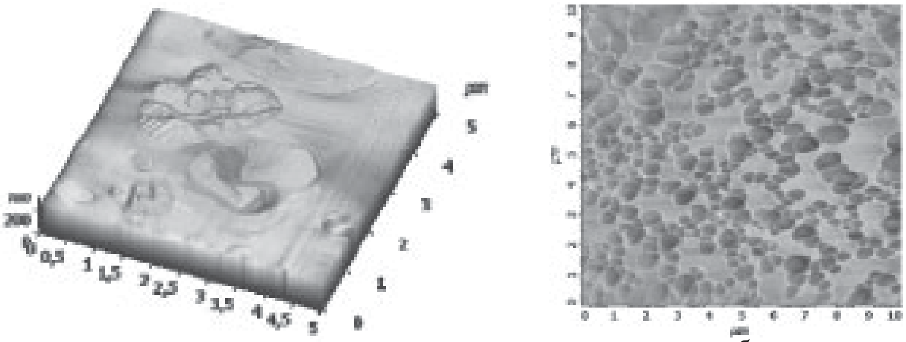
Структура покрытий исследована методом электронно-зондового микроанализа на установке Камебакс (рис. 3). Анализ показал, что по-



а

б

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



а б

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

Таблица 2

Расчетный состав стекла, образующегося на поверхности покрытий

№№	Составы композиций, мол. %						Состав стекла	
	$MoSi_2$	ZrB_2	Si	B_4C	SiC	SiO_2	B_2O_3	SiO_2
1	5	95	—	—	—	13,4	80,3	19,7
2	10	90	—	—	—	13,6	72,8	27,2
3	20	80	—	—	—	14,0	59,7	40,3
4	30	70	—	—	—	14,5	48,4	51,6
5	40	60	—	—	—	15,0	38,7	61,3
6	50	50	—	—	—	15,4	30,2	69,8
7	—	—	65	35	—	—	51,9	48,1
8	—	5	65	30	—	—	50	50
9	—	20	65	15	—	—	43,5	56,5
10	—	100	—	—	—	—	100	—
11	—	87,1	—	—	12,9	—	87,1	12,9
12	—	76,2	—	—	23,8	—	76,2	23,8
13	—	45,3	—	—	54,7	—	45,3	54,7
14	—	87,7	—	—	—	12,3	87,7	12,3
15	—	77,2	—	—	11,4	11,4	77,1	22,9
16	—	68	—	—	21,3	10,7	68	32
17	—	41,6	—	—	50	8,4	41,6	58,4
18	—	82,7	—	—	—	17,3	82,7	17,3
19	—	68	—	—	—	32	68	32
20	—	55,4	—	—	—	44,6	55,4	44,6
21	—	—	61,2	38,8	—	—	56	44
22	—	—	74,7	25,3	—	—	40,4	59,6

* цветом отмечены составы покрытий с наилучшими эксплуатационными характеристиками

верхностный слой стеклокристаллических покрытий неоднороден по составу и имеет сложную гетерогенную структуру — в сложнолегированной матрице стекла распределены микро-, ультра- и нанодисперсные частицы оксидов.

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

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

В таблице 2 представлен расчетный состав стекла, образующегося на поверхности покрытий в процессе высокотемпературного окисления. Анализ наших экспериментальных (№ 1–9) и литературных данных (№ 10–22) показал, что наилучшие защитные свойства обеспечиваются в случае стеклорасплава с соотношением содержания оксида бора к оксиду кремния 0,65...1,50. Вероятно, эти составы обладают оптимальным сочетанием вязкости в процессе термообработки и пластичности при охлаждении.

Таким образом, путем введения в систему ZrB_2–$MoSi_2$ нанодисперсных частиц SiO_2 получены термостабильные покрытия в воздушной атмосфере при 1400 °С.

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

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

НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Е. А. Померанцева[1], *М. Г. Козлова*[1], *Л. С. Леонова*[3],
Ю. А. Добровольский[3], *Т. Л. Кулова*[4], *А. М. Скундин*[4],
Е. А. Гудилин[1, 2], *Ю. Д. Третьяков*[1, 2]

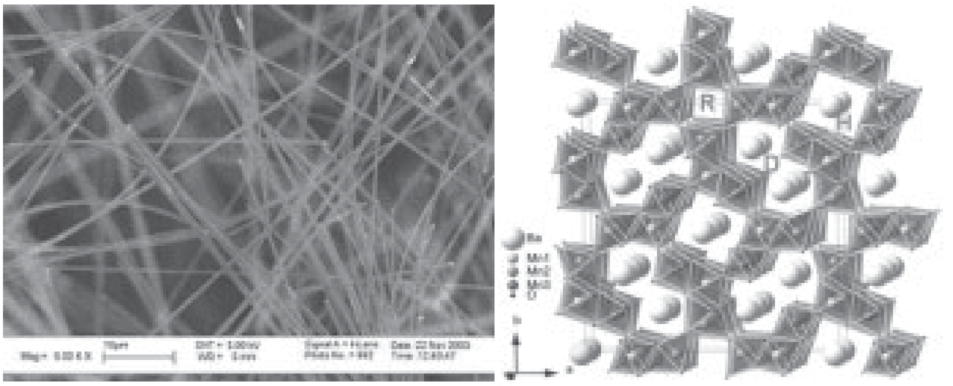
[1] Факультет наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
[2] Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
[3] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
[4] Институт электрохимии РАН, Москва

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

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

В данной работе мы предлагаем простой и дешевый метод получения вискеров сложного манганита бария $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ за счет изотермического испарения дешевых хлоридных флюсов (KCl, NaCl). При толщине 0,5–1 мкм вискеры достигают нескольких миллиметров в длину (рис. 1а). Фаза $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ обладает туннельной кристаллической структурой (рис. 1б), построенной из октаэдрических блоков MnO_6, с туннелями трех типов, как заполненных катионами бария, так и пустых ($I4/m$, $a = 18{,}228(4)$ Å, $c = 2{,}8402(6)$ Å). Структурные особенности соединения предполагают возможность внедрения катионов-гостей в туннели фазы. Нами были разработаны методики внедрения протонов (с целью получения протонного проводника) и лития (с целью получения материала для литий-ионных батарей).

Впервые получена H-форма нитевидных кристаллов $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ за счет обработки концентрированными кислотами. При протонировании вискеров происходят значительные изменения микроструктуры кристаллов. Обработка концентрированными кислотами ведет к деламинированию сросшихся вискеров с образованием нановолокон толщиной 50–100 нм (рис. 2а). Образование H-формы вискеров сопровождается анизотропным уменьшением параметров решетки перпендикулярно направлению структурных туннелей, что связано с ионным обменом ~ 5 ат. % бария на H^+ (30 % всего бария, находящегося в структуре), а также с повышением средней степени окисления марганца от +3,50 до +3,85. Установлено, что вхождение протона в струк-



а б

Рис. 1. Морфология (а) и кристаллическая структура (b) вискеров фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ (R — рутилоподобные туннели, не заполненные катионами бария, H — голландитоподобные туннели, заполненные одним рядом катионов бария, D — туннели сложной формы, заполнены двумя рядами катионов бария)

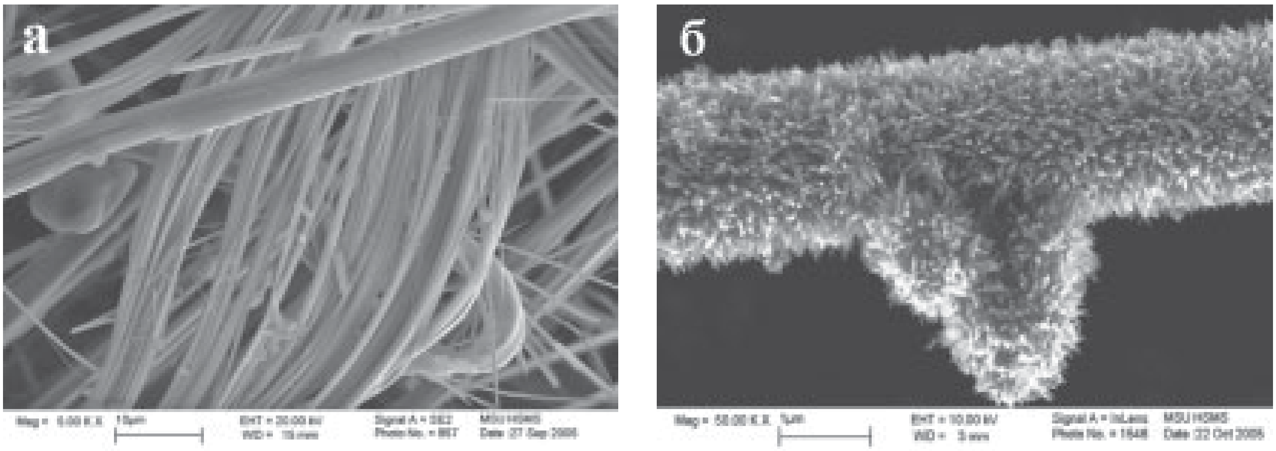


Рис. 2. Морфология вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ после обработки конц. HNO_3 при комнатной температуре в течение 9 дней (а) и «декорирование» вискеров при совместной кислотной обработке с порошком $BaMnO_3$ при 65 °C

туру происходит не в форме свободных ионов гидроксония, замещающих эквивалентное количество Ba^{2+}, а сопровождается образованием связей Mn–OH. В протонированной форме фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ протоны связей Mn–OH обладают достаточно большой лабильностью, что приводит к возникновению протонной проводимости. При совместной обработке смеси барий-содержащих фаз различной морфологии в сильнокислой среде при повышенных температурах происходит декорирование вискеров наночастицами гидратированных форм MnO_2 (рис. 2б). Таким образом, разработаны методики модифицирования поверхности вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, что может быть использовано для катализа и улучшения сенсорных свойств.

Разработаны методики введения лития в кристаллическую структуру вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ за счет электрохимической интеркаляции и при реакции ионного обмена с растворами и расплавами солей лития. Было обнаружено, что внедрение лития происходит легче в протонированные вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, чем в исходные. Так, выдерживание в растворе солей лития в течение 15 дней не привело к внедрению лития в исходные вискеры, тогда как в Н-форму вискеров при тех же условиях вошло ~ 1 атома лития на элементарную ячейку. Количество электрохимически интеркалированного лития в Н-форму вискеров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в несколько раз превышает количество лития, интеркалированного в исходные вискеры. Это может быть связно со степенью окисления марганца в исследуемых материалах (+3,5 в исходных вискерах и +3,85 в протонированных). Характер изменения параметров кристаллической решетки свидетельствует, что такие неорганические волокна не должны подвергаться разрушению в циклах зарядки – разрядки при использовании в качестве электродного материала для батарей.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ПРИОРИТЕТНОМУ НАПРАВЛЕНИЮ РАЗВИТИЯ НАУКИ, ТЕХНОЛОГИЙ И ТЕХНИКИ «ИНДУСТРИЯ НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛЫ»”

18-19 января 2007 г., Москва, Россия

ЦЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ

Рассмотрение результатов работ за 2005–2006 годы по приоритетному направлению развития науки, технологий и техники «Индустрия наносистем и материалы» в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 годы.

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ (СЕКЦИИ)

- Нанотехнологии и наноматериалы
- Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров
- Технологии создания и обработки кристаллических материалов
- Технологии механотроники и создания нано- и микросистемной техники
- Технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов
- Технологии создания мембран и каталитических систем
- Технологии создания биосовместимых материалов

К участию в конференции приглашаются ученые и специалисты, выполняющие работы по контрактам с Роснаукой по федеральной целевой научно-технической программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 годы, исследователи и разработчики в области нанотехнологий от высшей школы, РАН, организаций заинтересованных министерств и ведомств, представители бизнес-сообщества, фондов.

Заявки на участие в конференции принимаются до 14 января 2007 года.

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

Федеральное государственное учреждение «Российский научный центр «Курчатовский институт» (123182, г. Москва, площадь И.В. Курчатова, 1)

КОНТАКТЫ

Заявки принимаются по e-mail conf@fcntp.ru, факс 629-97-53.

ФОРМА ПОДАЧИ ЗАЯВКИ

1. Фамилия, имя, отчество.
2. Название организации.
3. Занимаемая должность.

http://fcntp.ru/conferencein.asp

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ $Ba_2Ti_9O_{20}$ В СИСТЕМЕ $BaO–SrO–TiO_2$ И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

О. Ю. Синельщикова

Руководитель С. А. Петров, лаборатория ФХНС

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

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

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

Примерами титанатов с иной формой туннелей могут служить фазы $Ba_2Ti_9O_{20}$ и $BaTi_4O_9$. В $BaTi_4O_9$ туннели составлены из пентагональных призм. $Ba_2Ti_9O_{20}$ можно рассматривать как искаженную голландитовую фазу, в которой туннели частично перекрыты блоками из двух октаэдров. Обе эти фазы обладают хорошими диэлектрическими характеристиками в микроволновой области, кроме того, фаза $Ba_2Ti_9O_{20}$, так же как голландит, может быть использована как фаза SYNROC.

Метод синтеза особенно важен при получении электрокерамики, где диэлектрические характеристики очень чувствительны к присутствию примесных фаз и пористости спеченного материала. В случае $Ba_2Ti_9O_{20}$, образование которого идет через ряд промежуточных соединений, а именно $BaTiO_3$, $BaTi_5O_{11}$, $BaTi_4O_9$, и требует для получения однофазных продуктов, при твердофазном синтезе либо длительных обжигов при температуре 1250–1360 °С, либо введения небольших добавок (около 1–2 моль %) ZrO_2, SnO или SrO. Это часто приводит к нежелательному изменению диэлектрических характеристик, поэтому очевидна перспективность использования методов растворной химии. Методы, подобные соосаждению, и золь-гель ведут к смешению компонентов на молекулярном уровне и позволяют получить на стадиях высушивания осадка (для соосаждения) и предварительного обжига (для золь-гель методов) нанокристаллические порошки с однородными по размеру частицами, большой удельной поверхностью и лучшей спекаемостью при более низких температурах.

Задачей данной работы являлось сравнение механизма образования фазы $Ba_2Ti_9O_{20}$ при использовании различных методов приготовления исходных смесей: механического перетирания оксидов и карбонатов, метода соосаждения из водных растворов хлоридов и метода самовозгорания цитратно-нитратного геля и сопоставление электрофизических характеристик продуктов, полученных из этих исходных смесей.

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

Приготовление исходной смеси методом соосаждения и по золь-гель технологии производилось согласно схемам рис. 1. При изготовлении геля соотношение солей металлов с лимонной кислотой было (BaO, SrO) : TiO_2 : $C_6H_8O_7$ = 2:9:6.

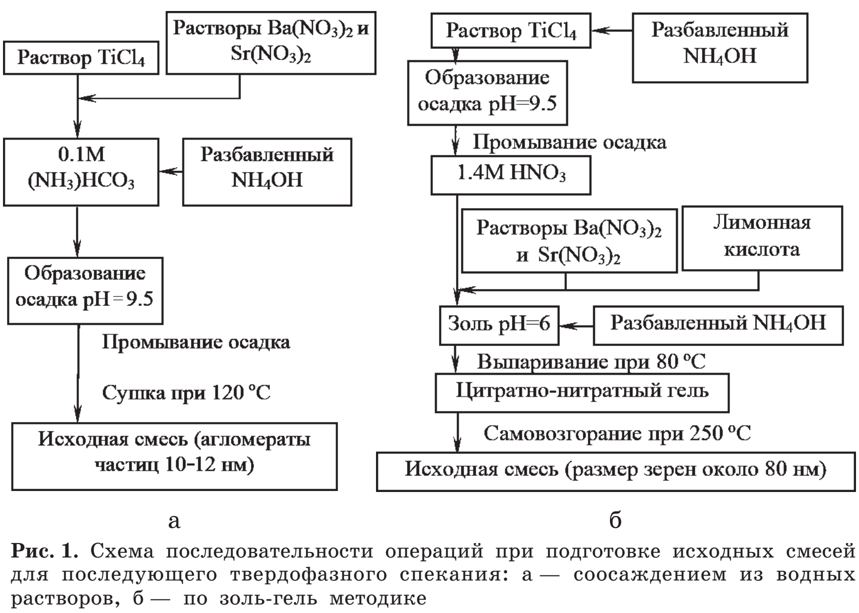


Рис. 1. Схема последовательности операций при подготовке исходных смесей для последующего твердофазного спекания: а — соосаждением из водных растворов, б — по золь-гель методике

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

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

Результаты экспериментального изучения процессов фазообразования при термической обработке исходных смесей, полученных тремя исследуемыми методами, обобщены в таблице 1. Фазообразование при синтезе $Ba_2Ti_9O_{20}$ и $(Ba, Sr)_2Ti_9O_{20}$ — во всех случаях многостадийный процесс, протекающий через промежуточные соединения различного состава.

Мы полагаем, что решающую роль в процессе фазообразования в системе $BaO–TiO_2$ играют несколько факторов: гомогенность, дисперсность компонентов исходной смеси и метастабильность промежуточной фазы $BaTi_5O_{11}$.

В таблицу 2 сведены результаты измерений диэлектрических характеристик и линейной усадки изучаемых составов. Наилучшими являются показатели $Ba_2Ti_9O_{20}$, полученного методом соосаждения.

Таблица 1

Схемы фазообразования в исследованных системах

Способ приготовления исходной смеси	$BaO – TiO_2$	$BaO – SrO – TiO_2$
Механическое перетирание оксидов и карбонатов	$\xrightarrow{1000\,°C} TiO_2 +$ $BaTi_4O_9$(основная фаза) $\xrightarrow{1300\,°C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{1000\,°C} TiO_2 + (Ba,Sr)Ti_5O_{11}$ $(Ba,Sr)Ti_4O_9$(основная фаза) $\xrightarrow{1300\,°C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$
Соосаждение из водных растворов солей	$\xrightarrow{800\,°C} TiO_2 + BaTi_4O_9 +$ $BaTi_5O_{11}$(основная фаза) $\xrightarrow{1150\,°C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{800\,°C} TiO_2 + (Ba,Sr)Ti_4O_9 +$ $(Ba,Sr)Ti_5O_{11}$(основная фаза) $\xrightarrow{1150\,°C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$
Золь-гель метод	$\xrightarrow{>250°\,C} TiO_2 +$ $BaTi_4O_9$(основная фаза) $\xrightarrow{1300°\,C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{>250\,°C} TiO_2 + (Ba,Sr)Ti_5O_{11} +$ $(Ba,Sr)Ti_4O_9$(основная фаза) $\xrightarrow{1250\,°C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$

Таблица 2

Диэлектрические характеристики $Ba_2Ti_9O_{20}$ и твердого раствора $Ba_{1,8}Sr_{0,2}Ti_9O_{20}$, синтезированных разными методами, измеренные на частоте 100 кГц

Состав образца		Метод приготовления исходной смеси		
		Механическое перетирание оксидов и карбонатов	Соосаждение из водных растворов солей	Золь-гель метод
$Ba_2Ti_9O_{20}$	Диэлектрическая проницаемость ε	36,5	52,3	33,9
	Тангенс диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$	4×10^{-4}	$2,7\times10^{-4}$	7×10^{-4}
	Линейная усадка %	5,67	9,2	5,58
$Ba_{1,8}Sr_{0,2}Ti_9O_{20}$	Диэлектрическая проницаемость ε	37,6	51,5	32,2
	Тангенс диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$	3×10^{-4}	10×10^{-4}	5×10^{-4}
	Линейная усадка %	11,33	13,25	9,7

Выводы

1. Образование $Ba_2Ti_9O_{20}$ и твердого раствора $(Ba, Sr)_2Ti_9O_{20}$ при твердофазном взаимодействии в системах $BaO–TiO_2$, $BaO–SrO–TiO_2$ из исходных смесей, приготовленных тремя различными способами: механическим перетиранием реактивов, соосаждением из водных растворов, по золь-гель методике, — это многоступенчатые процессы, протекающие через образование промежуточных соединений $BaTi_4O_9$ и $BaTi_5O_{11}$.

2. Природа промежуточных соединений определяется совокупным влиянием ряда факторов. Основные из них: гомогенность, дисперсность исходной смеси и метастабильность промежуточных фаз. Наиболее благоприятные условия для образования $Ba_2Ti_9O_{20}$ существуют в том случае, когда промежуточной фазой является метастабильный титанат $BaTi_5O_{11}$. Дефектность структуры $BaTi_5O_{11}$, наличие политипов снижают его термодинамическую стабильность, что повышает скорость протекания реакции образования $Ba_2Ti_9O_{20}$ и скорость образования зародышей этой фазы. Это определяет возможность получения однофазной керамики на основе $Ba_2Ti_9O_{20}$ при температуре 1150 °С.

3. Образец состава $Ba_2Ti_9O_{20}$, синтезированный из исходной смеси, полученной соосаждением, показал наилучшие диэлектрические характеристики.

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ АПАТИТОВ

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

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

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

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

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

В данной работе синтез образцов Si-ГАП $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xOH_{2-x}$ (x = 0; 0,2; 0,5) проводили, используя 3 методики, согласно уравнениям (1)–(3) (все условия синтеза приведены после уравнений):

$$10Ca(NO_3)_2 + (6\text{-}x)(NH_4)_2HPO_4 + xSiO_2(aq) + (14+_x)NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6\text{-}x}(SiO_4)_x(OH)_{2\text{-}x}\downarrow + 20NH_4NO_3 + (21\text{-}2x)H_2O \tag{1}$$

(pH = 9–10; $[Ca^{2+}]$ = 0,1 M; T = 80 °C; t = 5 часов + гидролиз $Si(C_2H_5O)_4$);

$$10Ca(NO_3)_2 + (6\text{-}x)(CH_3O)_3PO + x(C_2H_5O)_4Si + (29\text{-}0,5x)H_2O \rightarrow Ca10(PO_4)_{6\text{-}x}(SiO_4)_x(OH)_{2\text{-}x} + (6\text{-}x)CH_3OH + 4xC_2H_5OH + 20HNO_3 \tag{2}$$

(водно-спиртовой раствор; T = 80–150 °C; t = 24 часа);

$$(3\text{-}x)Ca_2P_2O_7 + (4+2x)CaO + xSiO_2 + H_2O(пар) \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6\text{-}x}(SiO_4)_x(OH)_{2\text{-}x} \tag{3}$$

(T = 1100 °C, t = 3 часа).

В случае твердофазного синтеза получали хлор и фторапатиты (ХАП и ФАП), используя отжиги при T = 1100–1200 °C в течение t = 3–10 часов (уравнения (5)–(6)).

$$(3\text{-}0,5x)Ca_2P_2O_7 + (3 + 1,5x)CaO + xSiO_2 + (1\text{-}0,5x)CaA_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6\text{-}x}(SiO_4)_xA_{2\text{-}x} \tag{4}$$

$$(3\text{-}x)Ca_2P_2O_7 + (3+x)CaO + xSiO_2 + xCaSO_4 + CaA_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6\text{-}2x}(SiO_4)_x(SO_4)_xA_2 \tag{5}$$

Важной характеристикой синтетически полученных Si-ГАП является их термическая устойчивость. Так, образцы с x = 0,2 и 0,5, полученные по реакции (4), содержали заметные количества α-$Ca_3(PO_4)_2$, образец Si-ГАП с x = 0,5, полученный с помощью методики (1) и отожженный при T = 1100 °C в течение t = 3 часа, также содержал небольшие количества α-$Ca_3(PO_4)_2$. Этим подтверждается известный из литературы факт о высокотемпературной стабилизации α-$Ca_3(PO_4)_2$ оксидом кремния. Образцы ГАП и Si-ГАП, полученные по реакции (2) после отжига при T = 1100 °C в течение t = 3 часов, содержали CaO, и это, скорее всего, связано с возможным несоблюдением стехиометрии еще в полученном геле из-за сильной летучести $(CH_3O)_3PO$. Все остальные образцы (до и после отжигов) являются однофазными согласно PCDF cards № 11-293 (ГАП), № 33-271 (ХАП) и № 15-876 (ФАП).

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

$Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$ $a = 9,3085(1)$ Å $c = 6,8117(1)$ Å $(P6_3/m)$;
$Ca_{10}(PO4)_{5,8}(SiO_4)_{0,2}(OH)_{1,8}$ $a = 9,3875(7)$ Å $c = 6,8964(3)$ Å $(P6_3/m)$;
$Ca_{10}(PO4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$ $a = 9,4083(7)$ Å $c = 6,9149(3)$ Å $(P6_3/m)$;

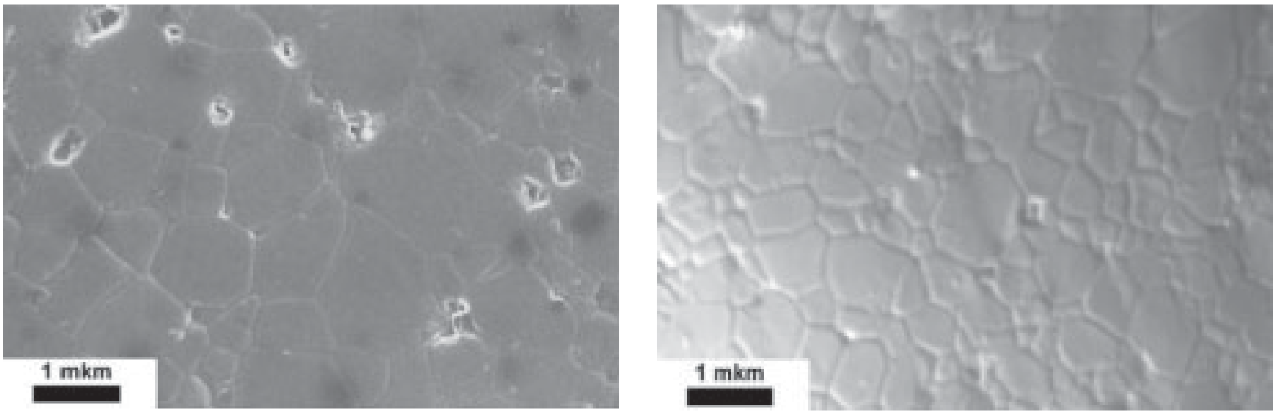
причем изменение параметров a и c между вторым и третьим образцом менее значительное, чем между образцами ГАП и Si-ГАП с $x = 0,2$. Это, вероятно, свидетельствует о том, что стехиометрического замещения в случае $x = 0,5$ не происходит.

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

$$PO_4^{3-} + OH^- \leftrightarrow SiO_4^{4-} + V_{OH} \equiv Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}.$$

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

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ **1,67** – Ca/P ~ 1,7 (РСМА) – Ca/P ~ 1,71 (АЭС)
$Ca_{10}(PO_4)_{5,8}(SiO_4)_{0,2}(OH)_{1,8}$ **1,72** – Ca/P/Si ~ 51/29(1,76)/1 – Ca/P ~ 1,75
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$ **1,82** – Ca/P/Si ~ 20,3/11(1,84)/1 – Ca/P ~ 1,84



а б

Рис. 1. Микрофотографии плотной керамики ГАП (а) и Si-ГАП (с $x = 0,5$) (б)

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

Пористая керамика из образца Si-ГАП (с $x = 0,5$) была получена методом реплик. В качестве реплики использовался поролон: изначально готовилась суспензия порошка в этиловом спирте, потом поролоновый спонжик (1 см^3) пропитывался полученной суспензией, высушивался и отжигался при 1250 °C 3 часа. Полученные образцы имеют развитую открытую пористость (с размером пор 100–200 мм), причем сам материал является очень хорошо спеченным, не имеет микропор (рис. 2).

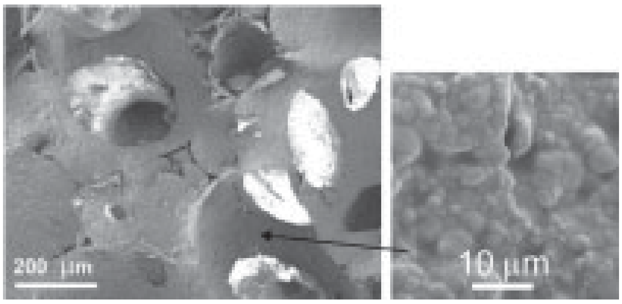


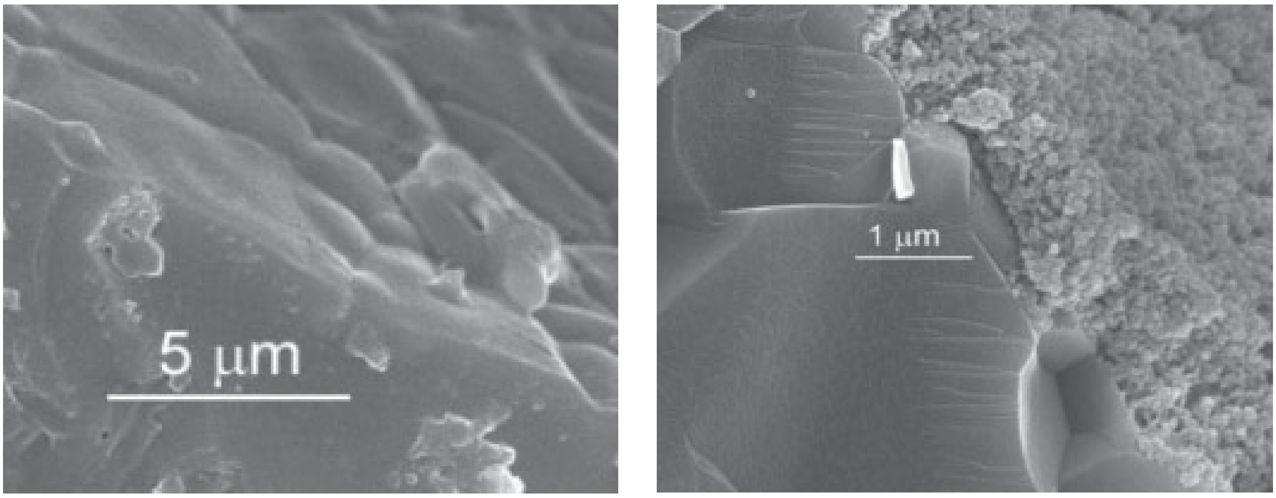
Рис. 2. Микрофотографии пористой керамики Si-ГАП (с $x = 0,5$)

Образцы Si-ГАП в модельных реакциях in vitro проявляют большую биоактивность по сравнению с незамещенным ГАП. На рисунке 3 показаны сколы плотной керамики Si-ГАП (с $x = 0,5$) после 6 часов в растворе, имитирующем состав межтканевой жидкости (SBF) и после 7 суток. Можно видеть, что на поверхности образуется слой нового карбонатгидроксилапатита толщиной ~ 1 мкм (в случае ГАП-керамики данный слой имел толщину ~ 300 нм). Известно, что образованию нового фосфатного слоя на поверхности Si-ГАП способствуют силанольные (Si–O–H) связи [1].

Образцы Si-ГАП также обладают и более высокой растворимостью в слабокислых растворах (рис. 4а). Избыток кремния, вероятно, сегрегируется на поверхности частиц, обеспечивая тем самым резкий рост pH от времени на начальных стадиях гидролиза.

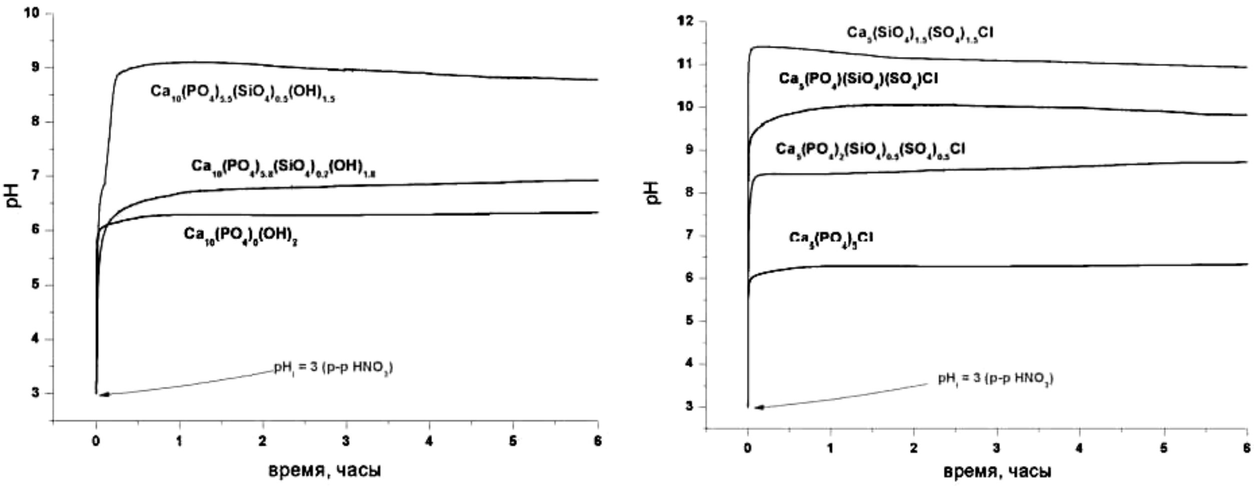
Наибольшей же растворимостью обладают образцы $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3A_2$ (A — Cl, F) (рис. 4б).

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



а б

Рис. 3. Микрофотографии керамики Si-ГАП (с $x = 0{,}5$), выдержанные в растворе SBF в течение 6 часов (а) и 7 суток (б)



а б

Рис. 4. рН-метрия порошков анионмодифицированных апатитов

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ Z pot. (ave) = -1 мВ;
$Ca_{10}(PO_4)_{5,8}(SiO_4)_{0,2}(OH)_{1,8}$ Z pot. (ave) = -17 мВ;
$Ca_{10}(PO_4)_{5,8}(SiO_4)_{0,2}(OH)_{1,8}$ 10 мин. Z pot. (ave) = -3 мВ;
$Ca_{10}(PO_4)_{5,8}(SiO_4)_{0,2}(OH)_{1,8}$ 20 мин. Z pot. (ave) = -1 мВ.

Растворение сегрегированного слоя SiO_2(aq) в течение 20 минут при pH = 3 обеспечивает почти нейтральный поверхностный заряд частиц (как в случае ГАП).

Список литературы

1. Hench L. L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. No. 7. P. 1705–28.

2. Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W. Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite // J. Biomed. Mater. Res. 1999. Vol. 44. P. 422.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В СОЛЕВЫХ МАТРИЦАХ

П. С. Соколов[1], *А. Н. Баранов*[2], *И. Ю. Пинус*[3], *А. Б. Ярославцев*[3], *М. И. Никитин*[3], *А. С. Алиханян*[3]

[1] Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

[2] Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

[3] Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к наноматериалам на основе оксида цинка. Оксид цинка — это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре, обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией [1,2].

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

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

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

Микроструктура исходного гидроксокарбоната цинка и его взаимодействие с солевой матрицей оказывают существенное влияние на морфологию получающегося материала. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), гидроксокарбонат цинка состоит из множества нановолокон диаметром 50–60 нм и длиной более 10 мкм. При помоле гидроксокарбоната цинка с солевой матрицей происходит его разрушение на более мелкие частицы. В зависимости от условий сублимационного обезвоживания гидроксокарбонат цинка может содержать разное количество кристаллизационной воды (в диапазоне $x = 0{,}3-2$), определяемое по данным ТГА. До температуры 250 °С на кривых потери массы $Zn_2(OH)_2CO_3{\cdot}xH_2O$ наблюдается ступенька, обусловленная удалением химически связанной воды и разложением солевого прекурсора до нанокристаллического оксида цинка по реакции:

$$Zn_2(OH)_2CO_3{\cdot}xH_2O \rightarrow ZnO + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow \quad (1).$$

В нанокомпозите с NaCl разложение гидроксокарбоната цинка замедляется и происходит при более высоких температурах — 350 °С. Из-за большого различия в плотностях $Zn_2(OH)_2CO_3{\cdot}xH_2O$ (d = 3,97 г/см^3) и ZnO (d = 5,67 г/см^3) в процессе термического разложения частиц гидроксокарбоната цинка происходит их интенсивная усадка и разрушение в наноразмерные кристаллы ZnO. По данным [6] при измерении *in situ* методом высокотемпературного РЭМ помольных смесей $Zn_2(OH)_2CO_3{\cdot}xH_2O$ и NaCl интенсивный рост ZnO происходит в пространстве между кристаллами NaCl. При измерении *in situ* методом высокотемпературного РФА происходит образование фазы ZnO при $T > 400$ °С. При дальнейшем отжиге широкие пики ZnO сужаются вследствие кристаллизации [6].

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

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

Состав газовой фазы над системой в диапазоне температур 500–700 °C определяли методом масс-спектрометрии в эффузионной ячейке Кнудсена. Отмечено образование цинк-хлоридных комплексов ZnCl2 и NaZnCl3 над некоторыми составами $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$/NaCl. Над композитами аналогичного состава, но с крупнокристаллическим оксидом цинка образование комплексов в условиях масс-спектрального эксперимента обнаружено не было. Вероятным объяснением данного явлению может быть таким: высокотемпературный гидролиз NaCl в следовых количествах воды, которая остается от разложения гидроксокарбоната цинка, по механизму [8]:

$$NaCl + H_2O \rightarrow HCl + NaOH \qquad (2)$$

и взаимодействие продуктов гидролиза с внедренным нанокристаллическим оксидом цинка:

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$
$$ZnCl_2 + NaCl \rightarrow NaZnCl_3.$$

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

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

Столбчатые и звездчатые структуры ZnO были синтезированы из водных растворов солей цинка, осаждаемых концентрированным аммиаком в присутствии неионогенного ПАВ — полиэтилен гликоля [10]. Существенное различие в микроструктуре получаемых материалов, вероятно, связанное с рядом факторов: условия смешивания растворов соли и аммиака (размер и форма капель, высота бюретки над раствором), время выдерживания осадка в маточном растворе, температурный режим, количество и природа водорастворимого полимера (полиэтилен гликоля).

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

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

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

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

Список литературы

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$

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

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

Методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа изучены фазовые соотношения в системе $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$ в области существования гексаферрита стронция. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 1150 °C на воздухе. Гексаферрит стронция находится в моновариантном равновесии с оксидом железа и фазой $Sr_3Fe_2Ge_4O_{14}$. В прилегающей трехфазной области наблюдается равновесие $SrFe_{12}O_{19}–Sr_3Fe_2Ge_4O_{14}–Sr_2Fe_2GeO_7$. С увеличением содержания стронция в системе фаза $Sr_2Fe_2GeO_7$ исчезает и появляется твердый раствор $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$.

Введение

Магнитотвердые материалы на основе гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ широко применяются в промышленности для получения постоянных магнитов. Он характеризуется большим значением константы магнитной анизотропии, что обуславливает достаточно высокие значения коэрцитивной силы. Основными достоинствами гексаферрита стронция являются химическая инертность и термическая устойчивость, а также его относительно низкая стоимость [1]. Однодоменные частицы гексаферритов, имеющие размеры в субмикронном диапазоне, обладают значительно повышенными значениями коэрцитивной силы и могут быть использованы для создания высококачественных магнитов и магнитных жидкостей [2, 3]. Подобные частицы могут быть получены методом кристаллизации оксидных стекол [4]. Состав исходного стеклообразного предшественника влияет на его физико-химические характеристики и, следовательно, на процессы кристаллизации. Таким образом, представляется важной задачей исследование новых химических систем и составов, пригодных для получения стекол и их дальнейшей кристаллизации с целью получения частиц гексаферрита. Ранее нами были исследованы процессы образования гексаферрита стронция в боратной и силикатной системах [5–9]. Оксид германия является отличным стеклообразующим оксидом и может значительно расширить возможности синтеза частиц гексаферритов методом кристаллизации стекол. Для успешного использования оксида германия в этих целях необходимо знание фазовых соотношений в системе $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$.

Экспериментальная часть

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

Смеси порошков были спрессованы в таблетки и отожжены в течение 24 часов при 1100 °C и еще 24 часа при 1150 °C с промежуточным помолом и таблетированием. Образцы были закалены на воздухе. Рентгенограммы образцов были получены с использованием камеры-монохроматора типа Гинье FR-552 ($CuK\alpha1$-излучение) и дифрактометра ДРОН 3М. Микроструктура образцов была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50 VP (LEO), оборудованного детектором для локального рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy+ Oxford, который позволяет количественно определять элементы, начиная с углерода.

Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов представлены в таблице 1.

Фазовый состав образца 1 показывает, что область существования гексаферрита стронция со стороны значительных содержаний германия ограничена линией равновесия $Fe_2O_3–Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$. Данные для образцов 2–5 позволяют однозначно очертить трехфазную область $SrFe_{12}O_{19}–Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}–Sr_2GeFe_2O_7$. Данные РСМА подтверждают состав фазы гексаферрита стронция.

В образцах 6 и 7 вместо фазы $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$ появляется фаза, соответствующая ортоферриту стронция $SrFeO_{3-\delta}$, в котором железо частично замещается на германий. Отметим, что для $SrFeO_{3-\delta}$ дефицит по кислороду может находиться в пределах от 0 до 0,5, так как железо в указанном соединении может иметь степени окисления +3 и +4. Учитывая возможность переменной степени окисления железа, твердый раствор на основе ортоферрита стронция мы рассматриваем как возможно дефицитный по кислороду.

Образцы 8, 9 и 10 были синтезированы с целью уточнения содержания германия в твердом растворе $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$. По данным РСМА, образец 8 попадает в область твердых растворов со степенью замещения железа на германий около 10 %. В образцах 9 и 10 появляется еще одна железосодержащая фаза $Sr_4Fe_6O_{13}$. Образец 9 находится в области, ограниченной составами

Таблица 1

Данные РФА

№ п/п	Номинальный состав	Кристаллические фазы
1	$0{,}15SrO+0{,}34Fe_2O_3+0{,}17GeO_2$	α-Fe_2O_3, $SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$
2	$2SrO+6Fe_2O_3+2GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$ (следы), $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$
3	$2{,}5SrO+6Fe_2O_3+2GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$, $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$
4	$3SrO+6Fe_2O_3+2GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$, $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$
5	$4SrO+6Fe_2O_3+2GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$, $Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$ (следы)
6	$0{,}36SrO+0{,}26Fe_2O_3+0{,}12GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$, $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$
7	$0{,}37SrO+0{,}28Fe_2O_3+0{,}07GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_2GeFe_2O_7$, $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$
8	$0{,}47SrO+0{,}24Fe_2O_3+0{,}05GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr(Fe ,Ge)O_{3-\delta}$
9	$0{,}38SrO+0{,}3Fe_2O_3+0{,}02GeO_2$	$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_4Fe_6O_{13}$, $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$
10	$0{,}48SrO+0{,}25Fe_2O_3+0{,}02GeO_2$	$Sr_4Fe_6O_{13}$, $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$

$SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_4Fe_6O_{13}$, а также твердым раствором $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$. Для образца 10 устанавливается равновесие $Sr_4Fe_6O_{13}$–$Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$ в твердом растворе, степень замещения составляет около 8 %.

Исходя из полученных данных, можно построить изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$ при 1150 °С в области существования гексаферрита стронция (рисунок).

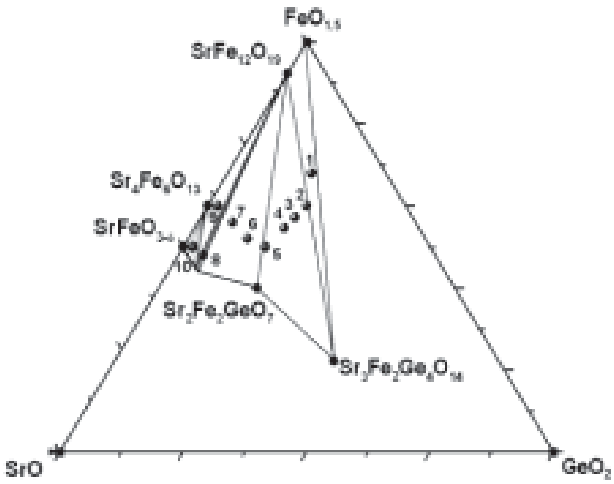


Рис. Сечение фазовой диаграммы системы $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$ при 1150 °С в области существования $SrFe_{12}O_{19}$. Отмечены точки, соответствующие синтезированным образцам

При малом содержании стронция в системе гексаферрит сосуществует с оксидом железа и германийсодержащей фазой $Sr_2Fe_2Ge_4O_{14}$. В прилегающей трехфазной области имеется равновесие $SrFe_{12}O_{19}$–$Sr_3Ge_4Fe_2O_{14}$–$Sr_2GeFe_2O_7$, то есть гексаферрит сосуществует с двумя германийсодержащими фазами. Далее, с увеличением содержания стронция, гексаферрит находится в моновариантном равновесии с фазой $Sr_2GeFe_2O_7$ и твердым раствором $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$ с содержанием Ge 10 мол. %. В очень узком интервале составов гексаферрит сосуществует с твердыми растворами $Sr(Fe, Ge)O_{3-\delta}$ — содержание германия в твердых растворах меняется от 10 до 8 мол. %. Затем в равновесии снова появляется третья фаза — $Sr_4Fe_6O_{19}$.

Для успешного синтеза частиц гексаферрита при кристаллизации оксидных стекол должны быть выполнены следующие условия: образцы должны содержать достаточное количество стеклообразующего оксида, а образующийся гексаферрит должен быть доминирующей железосодержащей фазой (желательно, единственной). В случае системы $SrO–Fe_2O_3–GeO_2$ трудно подобрать составы, отвечающие таким условиям, поэтому оксид германия лучше использовать как модифицирующий в сочетании с другими стеклообразующими оксидами — B_2O_3, SiO_2.

Список литературы

1. Coey J. M. D. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. Vol. 226–230. P. 2107–2112.

2. Müller R., Ulbrich C., Schüppel W. et al. // Journal of the European Ceramic Society. 1999. Vol. 19. P. 1547–1550.

3. Müller R., Hiergeist R., Steinmetz H. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 201. P. 34–37.

4. Shirk B. T., Buessem W. R. // Journal of the American Ceramic Society. 1970. Vol. 53. P. 192–196.

5. Зайцев Д. Д., Казин П. Е., Гаршев А. В. // Неорганические материалы. 2004. № 40. С. 1009–1013.

6. Зайцев Д. Д., Казин П. Е., Третьяков Ю. Д. и др. // Неорганические материалы. 2004. № 40. С. 1265–1269.

7. Zaitsev D. D., Kushnir S. E., Kazin P. E. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 301. P. 489–494.

8. Zaitsev D. D., Kazin P. E., Tretyakov Yu. D., Jansen M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. Vol. 292C. P. 59.

9. Zaitsev D. D., Gravchikova E. A., Kazin P. E. et al. // International Journal of Applied Ceramics Technology. 2006. Vol. 3. P. 279–283.

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКОФОСФАТНЫХ И ГИБРИДНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

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

* Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН
ул. Одоевского, 24, корп. 2, Санкт-Петербург, 199155

** Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 8, Киев, 03148, Украина
Тел: (812) 328-8596; факс: (812) 328-5401; e-mail: laich@isc.nw.ru

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

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

Целью данной работы является золь-гель синтез и исследование фрактальной структуры силикофосфатных систем для получения протонпроводящих материалов. Для осуществления данной цели были поставлены следующие задачи:

1) определение корреляционных связей между условиями золь-гель синтеза и фрактальными свойствами получаемых силикофосфатных материалов, обладающих высокой протонной проводимостью (порядка 10^{-2}–10^{-3} S/см);

2) нахождение оптимальных составов золь-гель систем и условий проведения синтеза.

Объектами исследования являлись силикофосфатные и гибридные золь-гель системы, для синтеза которых в качестве прекурсоров были взяты тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ и H_3PO_4. Растворителем являлся этанол C_2H_5OH. Катализатором процесса гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) являлась соляная кислота HCl. Основные компоненты были взяты в следующих мольных соотношениях при варьировании воды и ортофосфорной кислоты: $Si(OC_2H_5)_4$:C_2H_5OH:H_2O:HCl:H_3PO_4 = 1:4:(6–8):0,01:(0,4–0,8). В качестве модификаторов использовались (моль /1моль ТЭОС): а) полиионены $(1{,}2–2)\cdot10^{-4}$; б) полиаминогуанидин $(2{,}5\cdot10^{-4})$; в) дихлорорганосилоксан $(2\cdot10^{-3})$. Для введения в золи HCl, HF, H_3PO_4 и C_2H_5OH использовались продажные реактивы с содержанием 35 мас. % HCl, 40 мас. % HF, 85 мас. % H_3PO_4 и 92 мас. % C_2H_5OH, соответственно.

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

В работе использовались следующие методы исследования: вискозиметрия (использовался рео-вискозиметр Хопплер); дифференциально-термический анализ (дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи); рентгенофазовый анализ (дифрактометр Д-500). Определение фрактальной размерности силикофосфатных нанокомпозитов проводилось в импульсном пространстве по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Кривые МУРР получали, используя камеру Кратки. Съемка кривых проводилась в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4°. Ионную проводимость изучали, используя диэлектрический спектрометр с диапазоном частот 10^2–10^5 Гц в температурном интервале от 213 до 333 К (в токе азота).

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

Рентгенофазовый анализ показал, что зарождение кристаллической фазы ($Si(PO_4)_4$, SiP_2O_7) в фосфосиликатном термообработанном при 533 К материале начинается только при достаточно большой концентрации фосфатной составляющей (мольное соотношение P:Si = = 0,2:1 и выше). Однако образование кристаллического $Si(PO_4)_4$, которое происходит при повышенной температуре (более 473 К) в результате взаимодействия H_3PO_4 с продуктами гидролиза и конденсации ТЭОС нежелательно, так как известно, что электропроводность материалов, полученных на основе таких силикагелей, намного меньше. Это объясняется тем, что источником проводимости служит свободная ортофосфорная кислота, которая находится в порах силикагеля и содержание которой существенно уменьшается в результате образования фосфатов кремния. В этой связи введение полиионена может являться положительным фактором, т. к. он препятствует образованию кристаллических фосфатов кремния.

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

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

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

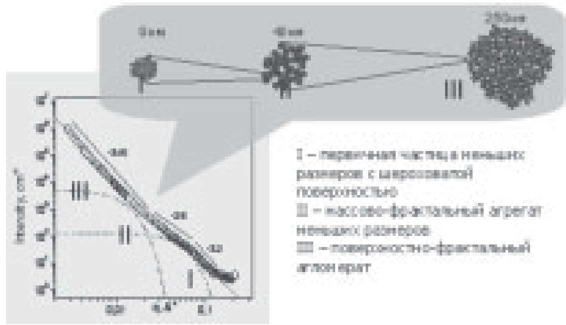


Рис. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния для нанокомпозита с использованием полиионена, полученного при гомогенизации исходного золя у/з обработкой

в нанокомпозитах с полиионенами почти во всех случаях на первом фрактальном уровне образуется поверхностный фрактал.

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

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-0332893 и персональным грантом для молодых специалистов, Администрации Санкт-Петербурга (М 05-3. 6К-279).

Список литературы

1. Matsuda A., Yoshitaka N., Tadanaga K. et al. // Solid State Ionics. 2003 Vol. 162–163. P. 253–259.

2. Matsuda A., Hirata K., Tatsuminago M., Minami T. J. // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2000. Vol. 108. No. 1. P. 45–50.

3. Шилов В. В., Шилова О. А., Ефимова Л. Н. и др. // Перспективные материалы. 2003. № 3 С. 31–37.

4. Шилова О. А., Шилов В. В. // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. Сб. науч. тр. под ред. акад. А. П. Шпака. Т. 1. № 1. Киев: Академпериодика, 2003. С. 9–83.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ВО ВНУТРЕННЕМ КАНАЛЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ

М. В. Чернышева, А. А. Елисеев, Е. А. Киселева А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков, С. В. Савилов[1], Н. А. Киселев[2], О. М. Жигалина[2], А. В. Крестинин[3], Р. М. Закалюкин[3], Дж. Хатчисон[4]

Факультет наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

[1] Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

[2] Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

[3] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

[4] Отделение материаловедения Оксфордского университета, Великобритания

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

Внедрение вещества, энергия Ферми которого лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π-сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, приводит к изменению ее электронных свойств. Так, интеркаляция во внутренний канал ОСНТ металла с высокой плотностью свободных электронов приведет к повышению ее уровня Ферми, а интеркаляция полупроводникового материала, наоборот, к его снижению. Следует отметить, что внедрение функциональных материалов (магнитных металлов, полупроводников) позволяет не только контролируемо изменять электронные свойства углеродных нанотрубок, но и управлять проводимостью таких наноструктур с помощью внешнего воздействия (магнитного поля, освещения). Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (1,0–1,4 нм). При этом возникает возможность непосредственного влияния на структуру кристаллизующихся наночастиц и управления их анизотропией. Актуальность этой тематики определяется возможностью разработки нового класса многофункциональных наноматериалов, а также возможностью интеграции полученных классов композитных наноструктур с существующей микро- и наноэлектроникой (например, для создания сенсорных устройств). Настоящая работа посвящена контролируемому росту одномерных проводящих (CuI, CuCl, AgCI, AgCl), оптических (CdS, Se, Te) и магнитных (Fe, Co, Ni, «BiMn») нанокристаллов в каналах углеродных нанотрубок диаметром 1–1,4 нм и исследованию их влияния на электронные свойства полученных нанокомпозитов. ОУНТ были получены методом каталитического электродугового синтеза с последующей очисткой и окислением в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 30 минут. Внедрение различных химических соединений во внутренний канал углеродных нанотрубок осуществляли капиллярным методом — пропиткой открытых ОСНТ расплавами солей в вакууме (0,01 мбар) при температурах, на 100 °С превышающих точку плавления соответствующей соли или сплава (CuI, CuCl, AgCI, AgCl, Se, Te, BiMn (1:1)), с последующей медленной кристаллизацией наночастиц (до 0,02 °С/мин); либо раствором соли в вакууме с последующей химической модификацией. Для заполнения ОУНТ наночастицами CdS использовали двухстадийный метод пропитки из расплава, состоящий в последовательной обработке открытых

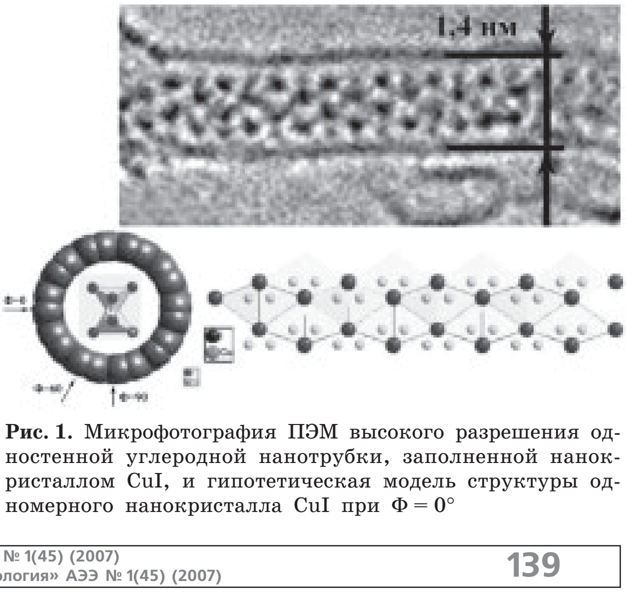


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенной углеродной нанотрубки, заполненной нанокристаллом CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при $\Phi = 0°$

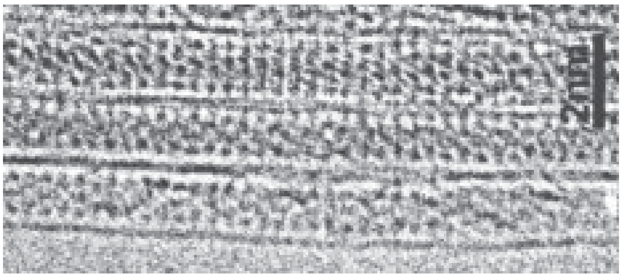


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенных углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами AgI

ОУНТ расплавом CdI2 в вакууме (0,01 мбар) при температуре 488 °C, а затем — серы (при 288 °C), в ходе которой происходила реакция с образованием частиц CdS.

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

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

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

Выяснено, что электронные свойства нанокомпозитов определяются проводимостью обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. На основе полученных данных разработан метод контролируемого изменения электронных свойств ОСНТ методом внедрения электрон-донорных и электрон-акцепторных соединений во внутренний канал нанотрубки.

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

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

ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ФНМ МГУ

Центр коллективного пользования Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» (ЦКП МГУ) создан в 2001 г. на базе лабораторий физического, химического факультетов и факультета наук о материалах с целью объединения усилий ученых МГУ по разработке и совершенствованию нанотехнологий и для расширения возможностей использования имеющегося в МГУ аналитического и технологического оборудования. Анализ основных результатов деятельности ЦКП МГУ за эти годы свидетельствует об успешной реализации поставленной задачи, о значительном расширении возможностей коллективного использования имеющегося в ЦКП МГУ дорогостоящего аналитического и технологического оборудования учеными не только Московского университета, но и организаций Российской Федерации, проводящих исследования в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники», других федеральных целевых ведомственных и академических программ, а также в соответствии с тематическими планами организаций, финансируемых из федерального бюджета.

Деятельность ЦКП МГУ направлена на решение задач, выполняемых в рамках приоритетных направлений развития образования, науки, технологий и техники Российской Федерации. В основе концепции развития ЦКП МГУ на 2005–2010 гг. лежит совершенствование комплекса услуг по приборному и научно-методическому обеспечению прецизионных измерений основных физико-химических характеристик и получению наноструктурированных материалов. С этой целью внедряется принцип формирования полностью укомплектованных блоков аналитического сертифицированного оборудования, структуризации и аккредитации лабораторий, на базе которых создан ЦКП МГУ, дальнейшей разработки и аттестации методик исследований. Особое внимание будет уделяться приборному обеспечению проведения междисциплинарных исследований по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации, определяемых интеграцией научных дисциплин, возникновением новых проблемно-ориентированных поисковых фундаментальных задач на стыке наук. Лидирующее положение Московского государственного университета в образовательной системе Российской Федерации определяет в качестве важнейшей составляющей деятельности ЦКП МГУ научно-методическое обеспечение подготовки и переподготовки специалистов, повышения квалификации научно-педагогических кадров, подготовки научных кадров — кандидатов и докторов наук, предоставление возможности молодым специалистам и студентам работать и обучаться на современной приборной базе. Наличие уникального научно-исследовательского оборудования в ЦКП МГУ позволит российским ученым активно участвовать в крупных международных проектах на равных с зарубежными учеными из ведущих мировых научных центров. ЦКП направлен на получение и исследование следующих типов наноматериалов и наноструктур:

1) полупроводниковые наноструктуры и композиты, люминесцентные наноматериалы;
2) магнитные наноструктуры и композиты, молекулярные магнетики;
3) магнитные наночастицы в стеклообразных матрицах;
4) многооболочечные наночастицы с «распознающими» способностями;
5) наноструктуры с нелинейными диэлектрическими свойствами;
6) супрамолекулярные (наноячеистые) материалы и клатраты;
7) кластерные материалы;
8) фуллереноподобные материалы;
9) нанобиоматериалы;
10) гибридные органо-неорганические и неоргано-органические наноматериалы;
11) тонкие пленки, гетероструктуры и сверхрешетки;
12) пленки Лэнгмюра-Блоджетт и самособирающиеся слои, послойная сборка сложных структур с квантовыми и туннельными эффектами;
13) частично упорядоченные гелевые покрытия, мезопористые структуры и аэрогели;
14) самоорганизующиеся структуры на поверхностях с анизотропным или нелинейным смачиванием;
15) искусственные иерархические структуры, полученные нанолитографией;
16) микроэлектромеханические системы;
17) конструкционные наноматериалы;
18) материалы наноионики;
19) сенсорные материалы;
20) материалы фотоники.

Современная система университетского образования требует развития междисциплинарных естественно-научных связей, в первую очередь — разработки инновационных подходов преподавания в РФ науки о материалах, которая чрезвычайно популярна в силу высокой инновационной отдачи исследований в данной области.

Отделение ФНМ Центра коллективного пользования МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» оснащено самым современным, в ряде случаев — уникальным оборудованием, предназначенным для решения самого широкого спектра исследовательских задач и переподготовки научных кадров.

Рентгеновское оборудование

▪ Рентгеновский дифрактометр с приставкой для высокотемпературного, низкотемпературного и текстурного анализа Rigaku D/MAX 2500

▪ Рентгеновские дифрактометры Дрон 3М, Stoe, и др.

Микроструктурные исследования

▪ Цифровой сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50VP (LEO) с системой ренгеноспектрального микроанализа INCA Energy+ (Oxford)

▪ Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2000 FXII (200 кВ)

▪ Металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon) с высокотемпературным столиком (до 1500 °С в различных газовых атмосферах)

▪ Атомно-силовой микроскоп NTEGRA Aura (NT MDT) с возможностью различных вариантов исследования (магнито-силовая микроскопия и др.)

Магнитные, электрофизические и электрохимические измерения

▪ SQUID-магнетометр Cryogenic S-700

▪ Установка для измерения температурной зависимости сопротивления материалов

▪ Установка для измерения комплексной магнитной восприимчивости SCC (APD Cryogenics); весы Фарадея

▪ Электрохимическая система потенциостат Solartron EI 1287/анализатор частот Solartron 1255B (Solartron)

Термоаналитические исследования

▪ Комплексный дифференциально-термический и термогравиметрический анализ — термоанализаторы (Perkin-Elmer Pyris Diamond, Derivatograph Q-1500)

▪ Дифференциальный сканирующий калориметр (Perkin Elmer Delta 7)

Спектроскопические исследования

▪ Система Раман-спектрометр Renishaw InVia Reflex

▪ УФ-вид. спектрофотометр Lambda 35 (Perkin-Elmer)

▪ ИК-спектрофотометр Spectrum One (Perkin-Elmer);

▪ Люминесцентный спектрометр LS 55 (Perkin-Elmer)

▪ Атомно-эмиссионный спектрометр Optima 5300DV с возможностью анализа химического состава проб с использованием индуктивно-связанной плазмы с лазерной приставкой для анализа состава поверхности твердых веществ

Масс-спектральный анализ

▪ Масс-анализатор ионов и нейтральных частиц INA-3 (LEYBOLD-HERAUS)

▪ Лазерный масс-спектрометр LAMMA-1000 (LEYBOLD-HERAUS)

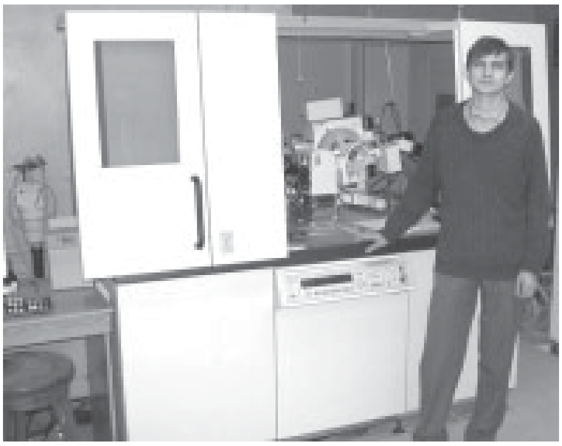
Анализ площади поверхности и пористости

▪ NOVA 4200e (QUANTACHROME INSTR., USA, метод капиллярной адсорбции азота)

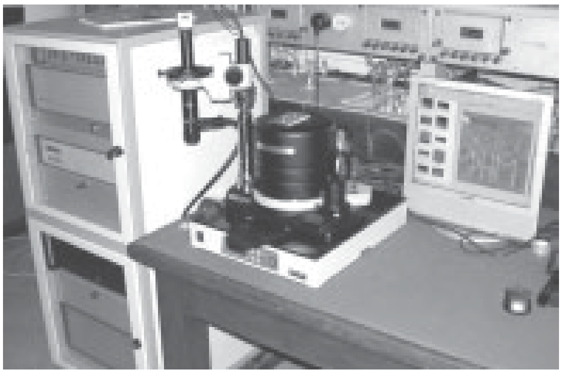
Прочее оборудование:

▪ Лазерный анализатор частиц Analyzitte 22 (FRITCH)

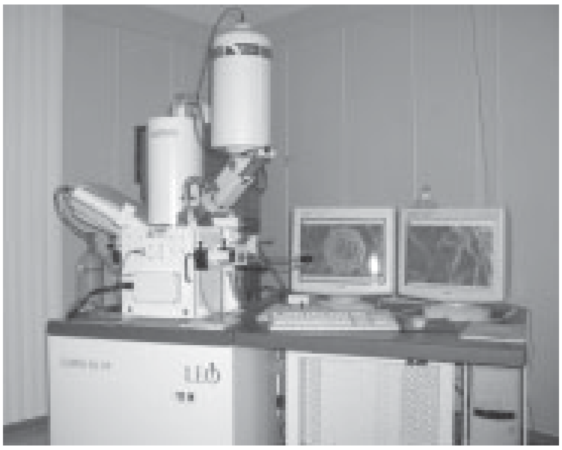
▪ Сублиматоры (USIFROID SMH-15)



Рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX 2500



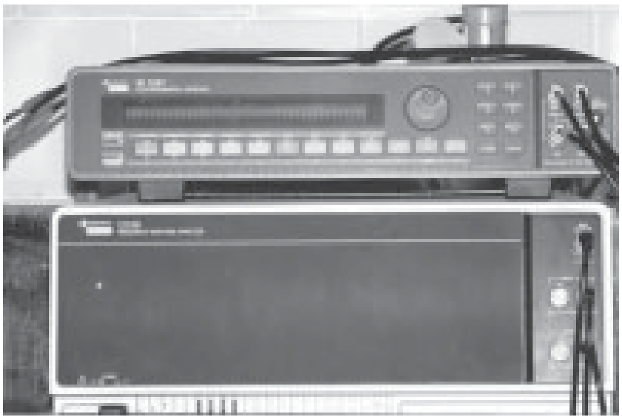
Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT NTEGRA Aura



Цифровой сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Leo Supra 50 VP

Термоанализатор Pyris Diamond

Атомно-эмиссионный спектрометр Optima 5300DV



Электрохимическая система Solartron

Анализатор сорбции газов NOVA 4200e

- Шаровые мельницы планетарного типа (FRITCH Pulverizette Series)
- Прессы для холодного/теплого (до 250–500 °C) прессования (CARVER)
- Трубчатые и камерные печи различных конструкций до 1200–1650 °C
- Аналитические весы Sartorius
- Системы мембранной очистки воды
- Установки осаждения тонких пленок из газовой фазы (MOCVD)
- Установки гидротермального синтеза
- Установки высокотемпературного пиролиза аэрозолей
- Микропипетки, магнитные мешалки с подогревом до 300 °C и пр.

ОТДЕЛЕНИЕ ФНМ ЦКП МГУ ПРИГЛАШАЕТ К СОТРУДНИЧЕСТВУ

1. Реализация совместных научных проектов (ведомственных, федеральных, международных, РФФИ).
2. Научно-практические стажировки магистрантов, аспирантов и сотрудников с возможностью исследования собственных образцов, программы дополнительного образования.
3. Переподготовка кадров и повышение квалификации.
4. Комплексный анализ материалов и разработка методик их получения.
5. Совместная (целевая) аспирантура и докторантура.
6. Выполнение хоздоговорных работ.

Адрес для переписки:
119992, Москва, Ленинские Горы, Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Контактное лицо:
Д. х. н., проф. Евгений Алексеевич Гудилин
Тел. (495)-939-47-29
Факс. (495)-939-09-98
E-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru
Интернет: www.hsms.msu.ru, www.fnm.msu.ru, www.nanometer.ru

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, НАНОТРУБКИ И НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ — ПУТЕВОДНАЯ НИТЬ СОТРУДНИЧЕСТВА

Наш корреспондент Ольга Баклицкая-Каменева беседует с профессором Евгением Алексеевичем Гудилиным, чл.-корр. РАН, заместителем декана Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, лаборатория неорганического материаловедения Химического факультета МГУ (зав. лаб. академик РАН Ю. Д. Третьяков).

— Намечается сотрудничество между Факультетом наук о материалах МГУ и Научно–техническим центром «ТАТА» из Сарова. Что привлекает московских ученых в такой кооперации?

— Во-первых, образовательная составляющая. У нас уже учились студенты из Сарова, и мы готовы принимать их и дальше. Саров — крупный научный центр с известными специализированными научно-техническими школами, которые даже психологически готовят ребят к научным исследованиям, и не только в области ядерной энергетики. Они, можно сказать, «варятся» в среде, где ведутся интересные разработки. И я думаю, что Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», который несет мощное образовательное начало, был отчасти рассчитан также и на таких студентов. Очень удачно, что после обучения у нас они могут возвращаться на работу в родной город, таким образом укрепляя связи между МГУ и Саровом.

Во-вторых, мы приветствуем развитие научного сотрудничества с учеными этого крупнейшего наукограда. Нам было интересно узнать, что в Сарове очень успешно идут разработки по водородной энергетике. До этого у нас были доклады других исследователей по этой тематике, но выступление на нашем семинаре Александра Леонидовича Гусева, главного редактора журнала «Альтернативная энергетика и экология», высветило очень актуальную тему, которая нас уже давно интересует. Кроме того, нам было очень интересно узнать много нового об истории водородной энергетики. Другая заинтересовавшая нас тема — проблема хранения и транспортировки водорода. Водород — особое вещество, химикам и физикам это хорошо известно. Он легко проникает в структуру вещества, меняя его свойства, является уникальным восстановителем, легко вступает в реакции на поверхности веществ. Поэтому разработка сенсоров водорода — это перспективное, с нашей точки зрения, направление, которым активно занимается НТЦ «ТАТА». Сенсорика — наукоемкая область, которая опирается на серьезные фундаментальные знания, позволяет создавать совершенно реальные устройства, которые имеют высокий спрос на рынке наукоемких технологий. Создание сенсоров водорода требует объединения усилий химиков, физиков и материаловедов. Поэтому мы были бы рады сотрудничать в этой области. И, наконец, мы готовы сотрудничать и на информационном поле. Совсем недавно мы начали издавать информационный бюллетень «Нанометр», а сайт с одноименным названием задуман как общероссийский портал по нанотехнологиям. Сейчас в его разработке принимает участие компания Самсунг. Мы заинтересованы в сотрудничестве наших сайтов и печатных изданий, в обмене информацией.

— Расскажите о ваших разработках в области химического синтеза, в том числе с использованием углеродных наноматериалов.

— Многие из наших студентов и аспирантов занимаются фуллеренами и их производными на кафедре термохимии (Химфак МГУ), в том числе, разделением химической модификацией и пр. Кроме того, мы получили специальный грант по Федеральной целевой научно-технической программе по заполнению углеродных нанотрубок различными веществами, что приведет к созданию нанокомпозитов с уникальными свойствами.

Это интересная тема. Космического лифта, конечно, никто не сделает, а вот изготовить рабочие элементы для полевых транзисторов и наноэлектроники или сенсорные датчики с их помощью можно. И вопрос стоит даже не в получении нанотрубок, это сейчас не так сложно сделать (или можно просто купить), а в том, чтобы их изменить так, чтобы можно было повысить чувствительность и точность датчиков на их основе. На нанотрубках, видимо, будет построена новая наноэлектроника или даже молекулярная электроника, а также уникально чувствительные сенсоры.

— Не могли бы Вы подробнее остановиться на том, какие сенсоры можно изготавливать из нанотрубок.

— Речь может идти и о водородных сенсорах. На химическом факультете МГУ в лаборатории профессора А. М. Гаськова они уже разрабатывались на основе SnO_2 и композитов — $SnO_2–Al_2O_3$, Вы видите, что это не углеродные структуры. Сегодня нанотрубки производят в большом количестве. Но если отбросить фантастику типа космического лифта, то по пальцам можно перечесть их применения. С оксидными нанотрубками вообще беда. Мы со студентами и аспирантами в основном видим статьи, где рассматривают только структуру, площадь поверхности или способ синтеза вещества, а о реальных применениях речи почти не идет.

И здесь есть много белых пятен. Мы готовы сотрудничать с НТЦ «ТАТА» в этой области. Так, диоксид марганца и сложные оксиды на его основе — известные сенсорные и каталитические системы, которые было бы интересно совместить с нанотрубками. Это может быть, например, просто тонкая пленка между двумя электродами или губка (мембрана), покрытая нанотрубками. Надо отметить, что углеродные нанотрубки уже использовались раньше, а вот оксидные — нет. Оксид марганца в этом отношении — очень интересный состав. Из вещества с одной формулой мы можем создать его разные формы: в виде порошка, нитяных кристаллов, нанотрубок или геля. Это будут материалы с различными свойствами, но с практически одинаковой формулой. Кроме чистых веществ можно использовать композиты. Понятно, что чувствительность водородных сенсоров увеличится, если водород будет в атомарном состоянии, что достигается обычно за счет получения композитов с наночастицами металлов платиновой группы. Есть с чем повозиться химикам и материаловедам.

От наших коллег из Сарова мы ждем технического или химического задания по изготовлению материалов с определенными свойствами, которые они потом могли бы проверить на своих испытательных стендах. Мы можем, в свою очередь, разработать способ синтеза, получить и полностью охарактеризовать физикохимические свойства таких материалов. Это был бы очень хороший симбиоз, потому что объект интересный, и, главное, мы надеемся в этой новой области обнаружить практическое применение нанотубуленов и нитевидных кристаллов. Саровчане, вероятно, больше интересуются техническими устройствами, а нам интересен сам материал, процесс его получения: пощупать, посмотреть и провести корреляции. В этом смысле задача поставлена для нас с ног на голову. Задано применение, а под него надо разработать материал.

— Вы уже несколько лет занимаетесь вискерами. Что это такое?

— Действительно, три-четыре года назад мы смогли получить оксид марганца в виде нитевидных кристаллов длиной несколько миллиметров. Вискеры — это особое состояние кристаллов. Посмотрите на объемный кристалл — его можно распилить, молотком стукнуть — и он развалится, а вискеры – это волосы, они гнутся. Из них можно плести войлок, получать минеральную кристаллическую вату. Они бездефектны и миниатюрны. Свойства вискеров удивительны, но практически не изучаются. Их растят кристаллографы, для остального большинства — это слишком сложные объекты. Самое интересное, что у выращенной нами в виде вискеров фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ вещества есть структурные туннели. Примеры таких вискеров с такой туннельной структурой в литературе практически не описаны. Это был когда-то случайный продукт, но нам удалось оптимизировать методику (на эту тему была написана дипломная работа, сейчас автор, бывшая дипломница Екатерина Померанцева, готовится к защите кандидатской диссертации), теперь у нас их выращивают студенты на практикуме.

Вискеры — очень красивый пушистый войлок. Если небольшой стакан полностью заполнить таким войлоком, то его масса окажется порядка 50 миллиграмм. Мы случайно столкнулись с тем, что при обработке кислотой эти нитевидные кристаллы расщепляются на нановискеры. У вещества увеличивается площадь поверхности, и, главное, оно становится протонным проводником. Кроме того, возможность достаточно быстрого ионного обмена позволяет модифицировать их поверхность разными d-элементами: медью, кобальтом, никелем, серебром, чем угодно. Мы получаем широкий диапазон модификации химических свойств поверхностей, которые можно также модифицировать и морфологически за счет наноструктурирования. Манганитные вискеры — очень интересный объект для создания новых уникальных материалов, что было доказано в ходе выполнения по данной теме двухлетнего проекта ФЦНТП. Поэтому я предложил группе Гусева в качестве второго объекта для исследований материалы на основе модифицированного оксида марганца. С такими совершенно новыми объектами никто не работает. Разумеется, они представляют интерес в рамках сенсорной тематики. Мы рассматривали данный уникальный материал и как сенсор на этанол, катализатор дожига CO в выхлопных газах автомобильных двигателей и т. д. Но нам бы хотелось продвинуться дальше, почему бы не с водородными сенсорами? Известно, например, что в метанольном топливном элементе при окислении метанола кислородом через мембрану используется лучший катализатор — платина. Но в этом процессе образуется CO, яд для каталитических наночастиц платины. Надо его как-то нейтрализовать. Это первая проблема. Вторая состоит в том, что платина — это чернь, то есть находится в высокодисперсном состоянии, для которого требуется носитель. Он не должен иметь наноразмера; лучше, чтобы он был в виде войлока, проницаемого для потока газа. Если платину осадить на эти вискеры, которые к тому же доокисляют CO, то мы получим некое подобие синергетического воздействия, симбиотического материала. Платиновый катализатор действует как обычно, а все, что его отравляет, доокисляется манганитными вискерами — носителями.

Мы умеем также получать вискеры на основе диоксида олова (широкозонного полупроводника). Если на них измерять потенциал в некой среде, то они будет чувствовать все изменения, которые происходят на поверхности. По сути, мы получаем одиночный «ус» — сенсор. Если его модифицировать, то можно таких сенсоров субмикронного размера «натыкать» на микрочипе несколько сотен штук на квадратный миллиметр. Иными словами, мы можем получить искусственный «нос» на сотню различных запахов (ядовитых веществ).

Таким образом, нанотрубки и вискеры — это интереснейшие объекты, которые пока неограниченно используются на практике. Распространенный тезис «углеродные нанотрубки пригодны для всего» не совсем правилен. Они для многого пригодны, но не для всего, и не везде они лучше других материалов. Исследования в области неуглеродных нанотрубок занимают свою нишу, и они не менее интересны. В рамках нашего будущего сотрудничества с НТЦ «ТАТА» мы попытаемся эту ситуацию изменить.

Научный обозреватель О. Б. Баклицкая-Каменева

КОНКУРС «НОВАЯ ГЕНЕРАЦИЯ»

Ежегодный конкурс «Новая генерация» проводится Российской академией наук с 2002 г. С 2004 г. РАО «ЕЭС России» выступает его организатором и осуществляет финансирование призового фонда. Целью конкурса «Новая генерация» является поддержка талантливых молодых исследователей, содействие профессиональному росту научной молодежи и поощрение творческой активности молодых ученых. На сегодняшний день лауреатами конкурса стали 183 студента и 216 молодых ученых. На конкурс выдвигаются научные работы, вносящие значительный вклад в развитие научных знаний, отличающиеся оригинальностью в постановке и решении научных задач.

13 декабря в Президентском зале здания Российской академии наук прошло вручение наград победителям конкурса на соискание премии «Новая генерация». Премия присуждается молодым ученым или коллективам молодых ученых за работы в области энергетики и смежных наук. Со стороны организаторов конкурса — РАО ЕЭС России и РАН — присутствовали член Правления РАО «ЕЭС России» Леонид Гозман, а также члены Президиума РАН (академик Владимир Фортов). Были награждены 65 молодых и талантливых исследователей, работающих в области энергетики. Победителям вручили памятные дипломы и значки.

Среди участников и победителей конкурса были молодые ученые с Факультета наук о материалах — студенты, аспиранты и молодые сотрудники:

аспирант ФНМ КОТОВА Оксана Вячеславовна за работу «Координационные соединения тербия(III) как основа создания новых электролюминесцентных материалов»;

с. н. с. САМОЙЛЕНКОВ Сергей Владимирович за работу «Тонкие пленки и покрытия высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) — материалов для электроники и электроэнергетики»;

аспиранты ПОМЕРАНЦЕВА Екатерина Андреевна и ГРИГОРЬЕВА Анастасия Вадимовна за работу «Создание материалов для химических источников тока, катализаторов и сенсоров на основе вискеров и нанотрубок оксидов переходных материалов»;

студент АЛЦЫБЕЕВ Александр Евгеньевич за работу «Синтез и исследование пивалата циркония как прекурсора для осаждения пленок диоксида циркония».

Источник: http://www.rao-ees.ru

С 75-ЛЕТНИМ ЮБИЛЕЕМ АКАДЕМИКА ТРЕТЬЯКОВА ЮРИЯ ДМИТРИЕВИЧА ПОЗДРАВЛЯЕТ ПЕРВЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ РФЯЦ-ВНИИЭФ АКАДЕМИК РАН ТРУТНЕВ ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

Глубокоуважаемый Юрий Дмитриевич!

Примите искренние поздравления со славным юбилеем — 75-летием со дня рождения.

Выдающийся ученый и педагог, Вы снискали заслуженный авторитет не только в России, но и далеко за ее пределами. Ваши фундаментальные исследования и разработки в области российского химического материаловедения поистине уникальны.

Многочисленные научные труды, автором которых Вы являетесь, имеют весомое значение для решения фундаментальных и прикладных проблем в областях общей, неорганической, физической химии, химического материаловедения и нанотехнологий.

Ваша жизнь — прекрасный пример для подражания, Вы воспитали большое количество учеников, ставших кандидатами и докторами наук.

Убежден, что Ваш богатейший опыт и знания будут и впредь способствовать прогрессу отечественной научно-технической мысли.

Желаю Вам, уважаемый Юрий Дмитриевич, здоровья, добра, счастья и долгих результативных лет работы!

С глубоким уважением,
Первый заместитель
научного руководителя
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
академик РАН
Трутнев Ю. А.

УВАЖАЕМЫЙ

ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ !

Коллектив Института Физики Взрыва Российского Федерального Ядерного Центра (РФЯЦ-ВНИИЭФ) горячо поздравляет Вас с 75-летним Юбилеем!

Мы знаем и высоко ценим Ваш талант в области химического материаловедения.

Вы являетесь организатором науки в нашей стране в общей, неорганической, физической химии и в области нанотехнологий.

Вот уже много лет Вы - бессменный Декан факультета наук о материалах Московского Государственного Университета, созданного по Вашей инициативе.

Мы высоко ценим Вашу многогранность и творческую активность во всех сферах Вашей деятельности.

Под Вашим талантливым руководством воспитано не одно поколение ученых, заслуживших мировое признание и являющихся лидерами в современной отечественной науке.

Мы желаем Вам творческого долголетия и новых научных достижений, крепкого здоровья, счастья и творческих успехов!

Директор ИФВ
РФЯЦ-ВНИИЭФ А.Л.Михайлов

ПОЗДРАВЛЯЕМ!

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
МГУ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

К 75-летию академика РАН Юрия Дмитриевича Третьякова

Академик РАН Юрий Дмитриевич Третьяков — один из наиболее талантливых и неординарных представителей российского химического материаловедения, виднейший организатор науки нашей страны в областях общей, неорганической, физической химии, химического материаловедения и нанотехнологий. 4 октября 2006 г. он отметил свой 75-летний юбилей в полном расцвете творческих сил как выдающийся Ученый, организатор и бессменный декан интереснейшего факультета нового типа Московского Государственного Университета, преподаватель и воспитатель новых поколений молодых ученых, а также современный руководитель крупнейшей кафедры неорганической химии (МГУ им. М. В. Ломоносова).

Декан ФНМ МГУ академик Ю. Д. Третьяков (слева) и ректор МГУ академик В. А. Садовничий (справа) (2006 г.)

Юрий Дмитриевич окончил Химический факультет Ростовского государственного университета в 1954 г., выполнив диплом по теме о равновесиях в водно-солевых системах. После окончания аспирантуры Химического факультета Московского государственного университета в 1958 г. он защищает кандидатскую диссертацию, в которой калориметрическими методами было исследовано возникновение высококоэрцитивного состояния в магнитных сплавах. Долгое время Юрий Дмитриевич вместе с академиком В. А. Легасовым занимался фундаментальными основами и жизненно важными проблемами химических технологий в СССР. В 1984 г. он был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1987 г. — действительным членом АН СССР. С 1987 г. он является действительным членом Международной Академии керамики (IAC), а с 1999 г. — действительным членом Европейской Академии наук.

Вся научная и творческая деятельность Ю. Д. Третьякова теснейшим образом связана с Московским университетом. Сразу же после защиты кандидатской диссертации Ю. Д. Третьяков начинает новый для нашей страны цикл работ по исследованию суперсовременных (для того времени) магнитных оксидных материалов. Одновременно с разработкой основ «химических» методов гомогенизации ферритообразующих компонентов Ю. Д. Третьяков со своими сотрудниками начал проводить фундаментальные термохимические и термодинамические исследования ферритов, в основу которых были положены представления об этих веществах как о фазах переменного состава, характеризующихся широкими областями катионной и анионной (кислородной) нестехиометрии. Основными экспериментальными методами, получившими широкое распространение в лаборатории при выполнении этих исследований, стали калориметрия и микрокалориметрия Кальве. При изучении гетерогенных равновесий Ю. Д. Третьяковым широко используются такие классические методы экспериментальной термодинамики как динамический (метод закалки) и статический (метод прямого манометрического измерения давления кислорода в закрытой системе) методы. Особое внимание уделяется развитию метода электродвижущих сил (ЭДС) с твердым кислородпроводящим электролитом на основе оксида циркония. В результате многолетних исследований была изучена термодинамика большого числа оксидных соединений: ферриты со структурой шпинели и граната, ортоферриты и купраты редкоземельных элементов, алюминаты, силикаты, германаты, титанаты, хромиты, галлаты, индаты, танталаты, ниобаты и другие бинарные оксиды. Результаты этих исследований были обобщены в вышедшей в издательстве МГУ в 1974 г. монографии Ю. Д. Третьякова «Химия нестехиометрических оксидов».

Ученый. Академик Ю. Д. Третьяков, с проф. Х. Шмальцридом и коллегами из МГУ на конференции по дефектам в твердом теле и нестехиометрическим оксидам (Ваальс, Бельгия, 2002 г.)

Накопленный опыт и достижения в исследовании термодинамических свойств ферритов позволили вплотную заняться и успешно решить одну из важнейших фундаментальных и прикладных проблем процесса получения ферритовых материалов — проблему воспроизводимости структурно-чувствительных свойств ферритовых изделий, формирующихся при их термической обработке. Успехи, достигнутые лабораторией в области синтеза новых материалов и исследования их фундаментальных свойств были отмечены в 1961 г. Ломоносовской премией Первой степени (К. Г. Хомяков, Ю. Д. Третьяков, Л. А. Резницкий). Одновременно, учитывая актуальность и оригинальность совместных работ по изучению ферритов, проводимых на химическом и физическом факультетах, ректорат МГУ принял решение об организации исследований по первой Межфакультетской проблемной тематике: «Исследование новых магнитных материалов». В дальнейшем исследования по Межфакультетским проблемам стали одной из важнейших форм научного сотрудничества между учеными МГУ, работающими на разных факультетах. Необходимо подчеркнуть, что многие достижения при исследовании ферритов стали возможны благодаря плодотворным контактам, которые постоянно развивал Ю. Д. Третьяков, с физическим факультетом МГУ им. М. В. Ломоносова, а также с целым рядом отраслевых предприятий. Работы, выполненные Ю. Д. Третьяковым в этот период, находят свое естественное завершение в защите им докторской диссертации (1965 г). Вслед за этим за достаточно короткий срок издаются три монографии: в 1967 г. в издательстве «Химия» вышла в свет книга Ю. Д. Третьякова «Термодинамика ферритов», в 1973 г. — в издательстве МГУ книга «Физико-химические основы термической обработки ферритов» (Ю. Д .Третьяков, Н. Н. Олейников, В. А. Граник), а в 1978 г. в издательстве «Химия» — книга Ю. Д. Третьякова «Твердофазные реакции». Выполненные работы в этой области также были высоко отмечены — им была присуждена премия ВХО им. Д. И. Менделеева (1967 г.).

Создание в нашей стране оригинального и исключительно плодотворного материаловедческого направления — «Химия, технология и термодинамика ферритов» — в значительной степени обязано трудам Ю. Д. Третьякова и его научной школы. Работы по этой тематике, проводимые в конце шестидесятых – начале семидесятых годов, пробудили у Ю. Д. Третьякова интерес к синтезу и физико-химическому изучению и других магнитных материалов. Одними из таких новых, необычных материалов были халькогенидные магнитные полупроводники со структурой шпинели AB_2X_4 (A = Cd, Fe, Co, Cu, Ga, In; B = Cr, Co; X = S, Se, Te) и твердые растворы замещения на их основе. Учитывая специфику синтеза новых материалов («поштучное» изготовление каждого образца в результате длительного отжига в ампулах), ставится большая серия поисковых экспериментов. Цель этих экспериментов — отработка оптимального варианта твердофазного синтеза. Одновременно решаются и другие задачи — проводится определение областей существования однофазной шпинели, изучение определяющего влияния катионной и анионной стехиометрии на магнитные и электрические свойства, исследования термической устойчивости этих соединений на воздухе и в инертной атмосфере, определение стандартных энтальпий образования и теплоемкости, коэффициентов линейного расширения, термодинамических характеристик магнитного превращения «ферромагнетик–парамагнетик». Результаты этих исследований были обобщены в вышедшей в 1981 г. в издательстве Московского университета монографии К. П. Белова, Ю. Д. Третьякова, И. В. Гордеева, Л. И. Королевой и Я. А. Кеслера «Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели». В этой монографии нашли дальнейшее развитие возможности принципиального подхода к анализу корреляций типа «состав – воздействие – свойство» при рассмотрении материалов со сложной структурой и свойствами.

Наиболее ярким событием конца шестидесятых годов, безусловно, является возрождение работ по криохимическому методу получения многокомпонентных веществ и материалов. Как известно, идея метода заключается в быстром замораживании (например, в жидком азоте) раствора, содержащего соли катионов, которые входят в состав синтезируемого вещества, и последующем сублимационном обезвоживании продуктов криокристаллизации. Проведение этих двух оригинальных стадий, реализованных в определенных условиях, позволяет получать высокооднородные продукты не только для систем, образующих солевые твердые растворы, но и для систем, не обладающих таким свойством. Криохимический метод был предложен профессором К. Г. Хомяковым и Ю. Д. Третьяковым в конце пятидесятых годов. Однако сообщение о нем на одном из совещаний, обсуждавших проблемы синтеза ферритовых порошков, было встречено буквально «в штыки». Основными аргументами оппонентов, выступавших против этих работ, были, во-первых, длительность процесса сублимационого обезвоживания и, во-вторых, слабое развитие техники, позволяющей успешно реализовать эту стадию, что делало криохимический метод, по их мнению, бесперспективным. После длительного обсуждения в лаборатории было принято решение сосредоточить усилия на развитии равновесного метода кристаллизации, успехи которого к этому времени уже были неоспоримы. Перспективность этого метода была подтверждена исследователями в США. В 1968 г. появилось краткое сообщение о новом методе получения «керамики из растворов», схема которого в точности копировала уже реализованный в нашей лаборатории криохимический метод. Итак, в конце шестидесятых годов, с опозданием почти на десять лет, вновь были начаты широкомасштабные исследования по криохимии, и на примере криохимического метода получения многокомпонентных оксидных материалов были разработаны основные принципы создания репрезентативной диагностики для сложных химических процессов.

В 1979 г. решением Ректората МГУ создается лаборатория криохимической технологии, и группа сотрудников, руководимая Ю. Д. Третьяковым, переводится в составе нового подразделения на кафедру химической технологии, именно в этот период и была выполнена основная часть криохимических исследований. В начале восьмидесятых годов эти работы были завершены и переданы на завод «Прогресс», где начал успешно работать цех по производству ферритовых дисков — заготовок для изготовления важнейших деталей ЭВМ — магнитных головок, обеспечивающих запись и считывание информации. Для линии по производству ферритовых дисков на заводе «Прогресс» были специально разработаны установки для заключительной стадии процесса — горячего прессования, обеспечивающего получение конечных изделий с плотностью не менее 99,9 % от теоретической величины. Проведенные исследования показали, что такой фантастический результат оказался доступен только благодаря применению в данном процессе ферритовых порошков с криохимической предысторией. За разработку криохимического метода получения ферритовых материалов с уникальными свойствами Выставка достижений народного хозяйства (ВДНХ) в 1983 г. наградила лабораторию Почетным дипломом ВДНХ I степени, а группу сотрудников — золотой, серебряной и бронзовой медалями ВДНХ. Результаты исследований процессов, сопутствующих получению материалов криохимическим методом, нашли свое отражение в книге Ю. Д. Третьякова, Н. Н. Олейникова, А. П. Можаева «Основы криохмической технологии», вышедшей в издательстве «Высшая школа» в 1987 г., и в книге Ю. Д. Третьякова, Н. Н. Олейникова и О. А. Шляхтина "Cryochemical Technology of Advanced Materials", опубликованной в издательстве "Chapman and Hall" в 1997 году.

Воспитатель. Академик Ю. Д. Третьяков на неофициальной встрече со студентами лаборатории неорганического материаловедения в период заката высокотемпературной сверхпроводимости (2004 г.)

Научные интересы Ю. Д. Третьякова всегда были созвучны современным вызовам. В 1986 г. швейцарскими физиками А. Мюллером и Д. Беднорцем, ставшими Нобелевскими лауреатами, был открыт новый класс оксидных соединений, обладающих свойствами высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Во многих странах начинается создание национальных программ по исследованию свойств этих соединений и по поиску новых сверхпроводников. В национальной программе нашей страны вначале предполагалось создать три раздела, задачей которых было бы исследование крупных и широко сформулированных проблем: изучение фундаментальных физических свойств ВТСП, химия и технология новых материалов и, наконец, решение важнейших прикладных задач. В процессе обсуждения этих программ заведующий кафедрой академик В. А. Легасов и академик Ю. Д. Третьяков обратились в ГКНТ с предложением сделать химический факультет МГУ ведущей организацией второго раздела программы. Мотивация была весьма заманчивой: при решении проблем химического материаловедения, особенно крупных и сложных, нельзя не использовать тот огромный научный потенциал, который накопила в этой области вузовская наука. При этом они убедительно, с цифрами в руках, доказывали, что при решении актуальных материаловедческих проблем в высокоразвитых странах основную роль играют факультеты материаловедения, находящиеся в лучших университетах. ГКНТ, обсудив с правительством это предложение, принимает решение сделать химический факультет МГУ организацией, координирующей второй раздел национальной программы по исследованию ВТСП — «Химия и технология». Руководителем второго раздела был назначен академик Ю. Д. Третьяков. Так впервые в истории организации научных исследований в нашей стране координирующей организацией становится ВУЗ — химический факультет МГУ. В результате выполнения этого цикла исследований по ВТСП были разработаны оптимальные режимы термической обработки ВТСП-материалов на основе построенных P-T-x диаграмм и определения коэффициентов диффузии катионов и анионов кислорода в зависимости от кислородной стехиометрии. Именно эти разработки позволили создать огромное число высококачественных легированных образцов для физических измерений, что позволило при постановке совместных работ получить основную фундаментальную информацию о физических свойствах этих соединений и самого явления ВТСП. Было показано, что получение материалов с теми или иными структурно-чувствительными свойствами тесно связано с предварительным синтезом порошков с определенной реальной структурой. Кроме того, направленный синтез реальной структуры определенного типа позволяет значительно повысить химическую стабильность ВТСП-фаз. Одновременно с началом работ по созданию методов направленного синтеза было начато изучение кислородной нестехиометрии ВТСП-фаз, в первую очередь, фаз семейства $RBa_2Cu_3O_x$, так как именно этот параметр определяет возможности возникновения сверхпроводящего состояния. Значительное внимание было уделено развитию расплавных методов получения ВТСП, без которых получение объемных материалов с высокими значениями транспортного критического тока не представляется возможным. При разработке этой проблемы концепция о существовании в твердофазных материалах трех иерархических уровней структуры (микро-, мезо- и макроструктуры) получила дальнейшее развитие, и в расплавных ВТСП-материалах дополнительно были выделены основные «подуровни» (те или иные элементы структуры, играющие важную роль в формировании структурно-чувствительных свойств этих материалов). В процессе экспериментальной работы была создана концепция, согласно которой любое воздействие вызывает одновременное изменение всех подуровней ВТСП-материалов с расплавной предысторией. Работа по изучению твердофазных систем с переменной фрактальной размерностью ведутся и в «дочерней» лаборатории — лаборатории «Химической синергетики», организованной в ИОНХ РАН и руководимой Ю. Д. Третьяковым. Одновременно в лаборатории активно ведутся исследования влияния ультразвуковой и СВЧ-обработки на твердофазные процессы в широких температурных интервалах, которые существенно изменяют реальную структуру твердого тела. В результате проведенных исследований были получены объемная керамика и ленты ВТСП с плотностью критического тока до 10^4 А/см^2. Работа, проводимая в области химии и технологии ВТСП, имеет широкое международное признание. На протяжении ряда лет кафедра при активной и многогранной поддержке ректора, академика РАН В. А. Садовничего и декана Химического факультета академика РАН В. В. Лунина организует международный семинар по химии ВТСП (MSU-HTSC), ставший уже традиционным (в июне 2001 г. состоялся уже седьмой семинар). Бессменным руководителем оргкомитета этих семинаров является академик Ю. Д. Третьяков.

Декан. Академик Ю. Д. Третьяков на праздновании дня материаловеда на ФНМ МГУ (2005 г.)

Несомненно, особое по своей высочайшей значимости достижение, которое стало залогом формирования новых поколений молодых и талантливых ученых, заключается в том, что Юрий Дмитриевич является инициатором создания и деканом нового междисциплинарного подразделения МГУ — Высшего колледжа наук о материалах, преобразованного в Факультет наук о материалах, 15-летний юбилей которого отмечался в прошлом году. Необходимость создания специального материаловедческого факультета в классическом университете была продиктована насущными потребностями быстро развивающейся науки и техники на рубеже 21-го века, особенно в областях, находящихся «на стыке» различных наук. Создание факультета на базе химического, физического и механико-математического факультетов МГУ объединило молодых талантливых сотрудников, работающих в области материаловедения, а также профессоров МГУ и исследователей из научных институтов РАН и различных ведомств.

Факультет наук о материалах МГУ — уникальное для классических университетов России учебное подразделение, выпускающее элитарных материаловедов-исследователей с фундаментальной университетской подготовкой. Одновременно Ю. Д. Третьяков является заведующим кафедрой неорганической химии (с 1988 г.) и заведующим лабораторией химической синергетики ИОНХ РАН (с 1994 г.).

Главное, что поражает в личности Юрия Дмитриевича (особенно это ощущается теми, кто с ним непосредственно общается), — это многогранность и постоянная высокая творческая активность его деятельности. Многогранность научная, многогранность педагогическая и, главное, выдающаяся многогранность Юрия

Дмитриевича как крупнейшей общественно-политической личности, сформировавшейся в нашей сложной и неоднозначной эпохе. Недаром ему, в составе творческого коллектива совсем недавно (2004 г.) была присуждена Государственная премия РФ в области науки и техники за цикл работ «Фундаментальные основы синтеза оксидных функциональных материалов (ферритов, манганитов, купратов)». Одновременно с этим Московский Университет и лично ректор МГУ высоко оценили выдающуюся педагогическую деятельность академика Ю. Д. Третьякова. Он награжден многочисленными грамотами и премиями, а его ученики, в том числе и самые молодые, многократно завоевывали золотые медали РАН, многочисленные гранты международных фондов и организаций, стипендии крупнейших российских и зарубежных компаний.

Академик Ю. Д. Третьяков выполняет огромную общественно-организационную работу, являясь членом редколлегий журналов «Успехи химии», «Журнала неорганической химии», «Неорганические материалы», «Материаловедение», «Химическая технология», “Journal of Solid State Chemistry”, “Ceramics International”, ISJAEE членом президиума Правления Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, председателем Экспертного Совета подпрограммы «Новые материалы и химические технологии» проекта «Инновационный Университет», членом Совета по нано- и биотехнологиям МГУ им. М. В. Ломоносова. Именно последнее направление — наноматериалы и нанотехнологии — рассматривается им сейчас как наиболее приоритетное, что является его личным ответом на новые вызовы времени. Благодаря целенаправленной деятельности академика Ю. Д. Третьякова для центра коллективного пользования МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» приобретается самое современное, в большинстве случаев — уникальное для России и даже Европы исследовательское и синтетическое оборудование. Результатом данной работы уже сейчас явилось не только резкое повышение числа престижных публикаций и выигранных научных грантов, но и уменьшение оттока студентов и аспирантов за рубеж. Академик Ю. Д. Третьяков является одним из крупнейших экспертов-практиков по нанотехнологиям в Российской Федерации, что позволяет ему на национальном уровне проводить формирование перспективных планов развития РФ в области наукоемких технологий.

Руководитель. Академик Ю. Д. Третьяков, и коллектив кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Юрий Дмитриевич читает общие и специальные курсы лекций, много лет инновационно и комплексно совершенствуя преподавание общей и неорганической химии на химическом факультете МГУ, а также разрабатывая новые образовательные технологии и образовательные стандарты направления «Химия, физика и механика материалов» на ФНМ МГУ. Он подготовил свыше 70 кандидатов и 5 докторов наук, является автором около 20 учебников и учебных пособий, к которым относятся и современные учебники по химии твердого тела, твердофазным превращениям и наноматериалам, ряд тематических обзоров в крупнейших российских и международных изданиях, которые вышли уже в 2005–2006 гг.

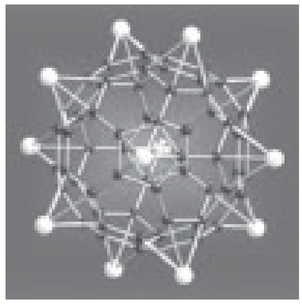
Коллектив факультета наук о материалах и химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова сердечно поздравляет Юрия Дмитриевича с юбилеем и желает новых творческих свершений на благо науки и просвещения!

Материалы статьи основаны на оригинальном тексте воспоминаний чл.-коор. РАН Н. Н. Олейникова и дополнены Е. А. Гудилиным. Фотографии — из архива факультета наук о материалах и лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

НОВОСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ПРЕДЛОЖЕН ЕЩЕ ОДИН АККУМУЛЯТОР ВОДОРОДА

В поиске эффективных способов хранения водорода на борту транспортных средств очередной шаг сделали Пуру Джена (Puru Jena) и его коллеги из университета Вирджинии (Virginia Commonwealth University). Они рассчитали возможность впитывания водорода фуллеренами, инкрустированными снаружи атомами лития.



Черные шарики — атомы углерода, светлые — лития (иллюстрация Qiang Sun, Puru Jena/VCU)

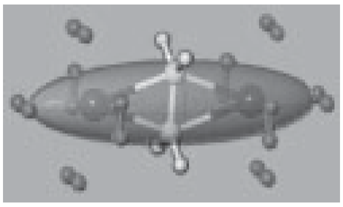
Согласно компьютерному моделированию, сферическая молекула углерода, состоящая из 60 атомов, может быть соединена с 12 атомами лития, каждый из которых может удерживать по пять молекул водорода — всего, таким образом, 60.

Спроектированный в Вирджинии материал теоретически может нести водород в количестве 13 % от своего веса, а плотность упаковки водорода на единицу объема будет вдвое выше, чем даже у жидкого водорода.

Сейчас Джена и его коллеги проводят эксперименты с реальным получением легированных литием бакиболлов (фуллеренов) и насыщением их водородом, чтобы проверить выполнимость идеи и диапазон условий, при которых такая комбинация атомов будет работать (а диапазон должен быть очень широким).

Источник: http://www.membrana.ru

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ЭТИЛЕН–ТИТАНОВОЙ ТАРЕ



Этилен-титановый комплекс с 10 присоединенными молекулами водорода

Исследования, проведенные группой ученых из Национального института стандартов и технологий и университета Билкента в Турции, показали, что этилен в будущем может быть использован для хранения и транспортировки водорода, сообщает EurekAlert. Согласно расчетам, прикрепление атомов титана к противоположным сторонам молекулы этилена приводит к тому, что получившийся этилен-титановый комплекс может присоединить до 20 молекул водорода. Высвобождение водорода происходит, если вещество слегка нагреть.

Относительное количество водорода, которое может поглотить этилен-титановый комплекс, составляет примерно 14 вес. %. Несмотря на трудность изготовления, твердотельные накопители водорода предпочтительней жидких и газовых, для транспортировки которых требуются емкости большого объема.

Доктор Танер Йилдирим (Taner Yildirim) и его коллеги в ходе более ранних исследований обнаружили несколько материалов, пригодных для накопления и хранения водорода, в том числе углеродные нанотрубки, покрытые атомами титана. Однако эти материалы трудно синтезировать — в отличие от комплексов на основе этилена с добавлением титана или других переходных металлов, которые обладают высоким потенциалом для создания накопителей водорода большой емкости.

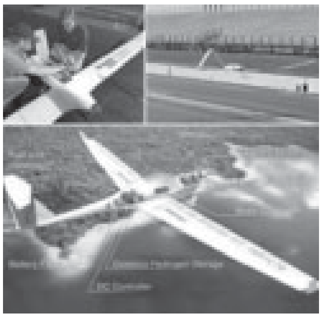
Источник:http://rnd.cnews.ru

ОТ ЗЕМЛИ ОТОРВАЛСЯ РЕКОРДНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ БЕСПИЛОТНИК

Специалисты технологического института Джорджии (Georgia Institute of Technology) подняли в небо крупнейший в мире самолет с топливными элементами на сжатом водороде.

Беспилотный аппарат с размахом крыльев в 6,7 м оснащен батареей топливных элементов, мощностью 500 Вт. Это немного для самолета такого размера, так что авторам конструкции — Адаму Броутону (Adam Broughton) и его коллегам из лаборатории аэрокосмических систем (Aerospace Systems Design Laboratory), а также из других подразделений института, пришлось поломать голову над снижением веса и аэродинамического сопротивления машины. Баллон для водорода, кстати, был сделан из баллончика от пейнтбольного ружья.

В первом полете аппарат достиг высоты 3,66 м и продержался в воздухе минуту. Подробнее о нем вы можете прочесть в пресс-релизе института.



Беспилотник технологического института Джорджии предваряет водородный прорыв в авиации. Внизу: проект пилотируемого водородного самолета Boeing (фото Georgia Institute of Technology, иллюстрация с сайта treehugger.com)

А тем временем компания Boeing разработала первый в мире пилотируемый самолет на топливных элементах. Как сообщает Treehugger, скорость аппарата составит всего 113 км/ч, зато выхлоп, естественно, чистый водяной пар.

Водородные топливные элементы будут заряжать аккумуляторы, а из них энергия будет направляться в электромотор, вращающий воздушный винт.

В воздух пилотируемый водородный самолет должен подняться в течение года, но до коммерческого распространения такой модели пройдут еще годы. Хотя прогресс в этой сфере заметно набирает скорость.

Кстати, нас уже не удивляют автомобили на топливных элементах (один из них даже прожил год в обычной семье), и скутеры, сделанные по той же технологии.

Источник: http://www.membrana.ru

ИНВАЛИДНОЕ КРЕСЛО НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Инженеры компании Suzuki Motor разработали прототип инвалидного кресла на базе топливных элементов. Новинка получила название MIO.

Как сообщается на сайте Suzuki, в инвалидном кресле применен топливный элемент DMFC-типа (Direct Methanol Fuel Cell). В нем кислород и водный раствор метанола разделены мембраной–катализатором, одна сторона которой играет роль катода, а другая — анода. Метанол, вступив в реакцию с анодом, ионизируется, и его электроны создают ток. Положительно заряженные ионы при этом взаимодействуют с кислородом, образуя воду. Кроме того, кресло оборудовано ионно-литиевым аккумулятором высокой емкости.

Инвалидное кресло на топливных элементах

Одной заправки четырьмя литрами метанола должно хватить примерно на 40 км пробега. Среди других особенностей MIO упоминаются жидкокристаллический дисплей, на который выводится сопутствующая информация, большие подлокотники, также играющие роль защитных ограждений, и руль с шарообразными выступами, снимающими напряжение в запястьях. Впрочем, MIO — это лишь опытный образец, и о возможных сроках его появления в продаже компания Suzuki Motor умалчивает.

Источник: http://science.compulenta.ru

РАЗРАБОТАНА БЕСПРОВОДНАЯ ВИДЕОКАМЕРА НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Компания Millennium Cell совместно со своей дочерней фирмой Gecko Energy Technologies разработала прототип беспроводной видеокамеры, питающейся от топливных элементов.

Новое устройство, как сообщается в пресс-релизе, демонстрируется в армейском научно-производственном центре Пикатинни в округе Моррис, Нью-Джерси. Камера снабжена инфракрасными сенсорами и микрофоном. Встроенный контроллер беспроводной связи позволяет передавать изображение и аудиоданные, например, на пульт диспетчера или охранника, без использования кабелей.

Поставщиком энергии в камере является топливный элемент, выполненный с применением фирменных технологий Hydrogen on Demand и PowerSkin. Топливный элемент работает на водороде, который выделяется из борогидрида натрия. Побочным продуктом реакции, в результате которой создается ток во внешней цепи, является вода.

Компания Millennium Cell рассчитывает, что в перспективе ее топливные элементы найдут применение в военной и медицинской отраслях, сфере бытовой электроники, а также в компьютерном и промышленном оборудовании.

Источник: http://science.compulenta.ru

АВСТРАЛИЯ ПОСТРОИТ ПЕРВУЮ АЭС В БЛИЖАЙШИЕ 10 ЛЕТ

В течение ближайших 10 лет Австралия собирается построить первую атомную электростанцию на своей территории, сообщает РБК. Такое мнение высказал глава правительственной комиссии Зигги Швитковски.

В докладе, который подготовила группа местных ученых, говорится о том, что к 2050 году в стране могут быть построены до 25 АЭС, которые будут производить до трети необходимой в стране электроэнергии. Это позволит стабилизировать цены и снизить зависимость Австралии от угля и газа.

Вопрос о строительстве АЭС в Австралии обсуждается уже много лет. Еще в начале 1950-х на «зеленом континенте» была создана комиссия, которая должна была заняться разработкой этого вопроса. В 1958 году в районе Сиднея был введен в строй экспериментальный реактор, однако затем правящие круги Австралии охладели к идее строительства первой АЭС, и этот вопрос был отложен на длительный срок.

Нынешний премьер-министр Австралии Д. Говард намерен изменить ситуацию и отказаться от запрета на экспорт и обогащение радиоактивного топлива. Предполагается, что первая АЭС будет построена на восточном побережье страны. В дальнейшем атомные электростанции будут воздвигаться возле крупных городов, которые в скором времени могут начать испытывать энергетический голод.

Источник: http://www.cnews.ru

РАЗРАБОТАН МАТЕРИАЛ, ПОНИЖАЮЩИЙ ТЕМПЕРАТУРУ РАСПЛАВА АТОМНОГО РЕАКТОРА

В петербургском Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова разработали материал, позволяющий усилить безопасность атомных реакторов. При аварии на реакторе образуется расплав, состоящий из урана, циркония и железа. Температура такого расплава — 3000 °С, всего в два раза меньше, чем на поверхности солнца. Остановить такой расплав стенки реактора не могут.

Созданный материал позволяет создавать специальные ловушки в форме котла. Попадая в них из аварийного реактора, расплав понижает свою температуру и превращается в твердое тело благодаря свойствам стенок котла, сделанных из нового материала. Далее такой котел вместе с затвердевшим расплавом можно безопасно захоронить. Такая ловушка уже установлена в Китае на Тяньванской АЭС. Также новый материал позволяет изучать все стадии высокотемпературных процессов на практике.

Источник: http://www.cnews.ru

ИЖОРСКИЕ ЗАВОДЫ ОБОРУДУЮТ ПЛАВУЧУЮ АЭС

Петербургское предприятие «Ижорские заводы», ФГУП «ОКБМ им. И. И. Африкантова» (Нижний Новгород) и ОАО «Балтийский завод» подписали трехсторонний контракт на поставку оборудования двух реакторных установок КЛТ-40С. Оборудование понадобится для строительства первой в мире плавучей атомной теплоэлектростанции. Реализовывать этот проект будут в городе Северодвинске Архангельской области. В пресс-службе группы «Объединенных машиностроительных заводов» (ОМЗ), куда входят «Ижорские заводы», сумма контракта составляет 500 млн. рублей. В будущем на Ижорских заводах будет произведено и отгружено дл будущей станции около 360 тонн оборудования.

Источник: http://www.cnews.ru

ГЕЛИОЭНЕРГЕТИКА ДЕШЕВЕЕТ

Через несколько лет электричество, получаемое путем преобразования солнечной энергии, может сравняться в цене с тем, что генерируется традиционными энергосистемами. Как сообщает Technology Review, в настоящее время разработка гелиоэнергетических систем ведется по двум основным направлениям — совершенствованию солнечных батарей и созданию энергетических концентраторов.

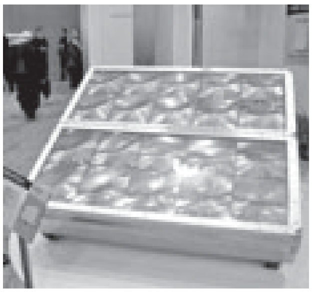
Часть компаний фокусируют внимание на снижении стоимости традиционных солнечных батарей, уменьшении их размеров и повышении коэффициента полезного действия, однако пока эффективность таких батарей оставляет желать лучшего.

Другим направлением является создание систем, работающих по принципу концентрации энергии. Солнечная энергия в таком случае при помощи линзы фокусируется на относительно небольшом по площади фотоэлектрическом элементе. При этом исследователям приходится решать ряд проблем. Прежде всего необходимо обеспечить возможность автоматического изменения положения линзы в зависимости от расположения Солнца. Кроме того, необходимо, чтобы фотоэлектрический элемент мог выдерживать чрезвычайно высокие температуры.

Впрочем, определенные успехи в области разработки систем, использующих принцип концентрации энергии, уже сделаны. Так, японская корпорация Sharp недавно продемонстрировала прототип системы с френелевой линзой, фокусирующей солнечный свет на суперэффективном солнечном элементе. Коэффициент полезного действия такой системы вдвое выше аналогичного показателя для обычных солнечных батарей.

Источник: http://science.compulenta.ru/295160/

В ЯПОНИИ СОЗДАЛИ НОВУЮ СОЛНЕЧНУЮ БАТАРЕЮ С КОНЦЕНТРАТОРОМ



Новая солнечная батарея Sharp (фото Michael Kanellos/CNET News.com)

Компания Sharp представила новую модель солнечной батареи, выходящую на более высокий уровень по эффективности и соотношению мощность/стоимость.

Совсем недавно эта японская компания выступила с прогнозом о снижении себестоимости электричества, выработанного солнечными батареями, вдвое (к 2010 году) и в 8 раз по сравнению с нынешним уровнем (к 2030-му). А теперь японские инженеры показали один из возможных путей снижения стоимости солнечного электричества.

Новинка была показана на конференции Solar Power 2006, прошедшей в Сан-Хосе. Крупнейший в мире производитель солнечных фотоэлектрических батарей обратился к давно известным солнечным концентраторам, но, естественно, придав системе оригинальные черты.

Новинка от Sharp представляет собой блок из нескольких линз Френеля, за каждой из которых установлена крошечная солнечная батарея размером приблизительно 7×7 мм. Линзы концентрируют солнечный свет в 700 раз.

Сами линзы намного дешевле солнечных преобразователей, так что общая стоимость установки, собирающей свет с большой площади, снижается.

Однако новшество заключается не в концентрации света. Воспользовавшись тем, что фотопреобразователи в этом устройстве очень маленькие, специалисты Sharp применили в них более дорогие полупроводниковые материалы. Не кремний, как обычно, а некий состав, называемый «III–V компаунд» (цифры — столбцы периодической системы Менделеева).

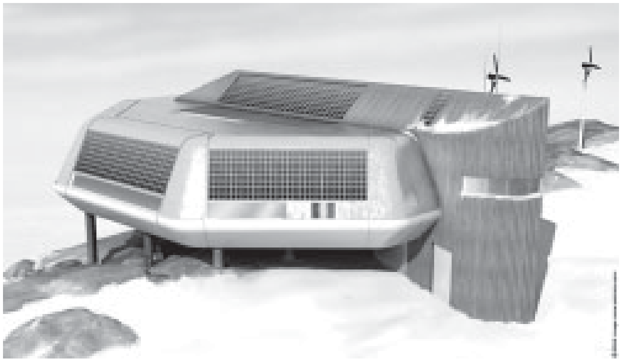
В результате удалось добиться КПД 36 % против 13–22 % у наиболее распространенных и коммерчески доступных солнечных батарей. Для повышения эффективности блок также был снабжен системой, поворачивающей его вслед за Солнцем.

На рынок такие батареи компания Sharp намерена вывести в 2007–2008 году.

Источник: http://www.membrana.ru

В АНТАРКТИДЕ ПОСТРОЯТ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМУЮ НАУЧНУЮ СТАНЦИЮ

Международный полярный фонд (International Polar Foundation — IPF) обнародовал проект бельгийской Антарктической исследовательской станции принцессы Элизабет (Princess Elisabeth Antarctic research station), которая должна стать первой в мире полярной станцией, полностью полагающейся на возобновимые источники энергии.



Бельгийская станция по проекту IPF заработает уже в 2008-м (иллюстрация IPF)

Станция, которую возведут в горах Sor Rondane на земле королевы Мод, будет оснащена большими солнечными батареями и несколькими ветровыми турбинами, способными полностью обеспечить ее энергетические нужды.

Кроме того, станция не будет выбрасывать отходы в окружающую среду. Все, что можно, будет подвергаться рециркуляции и переработке.

В плане экологической безвредности эта станция должна стать примером и лидером среди сооружений такого типа.

Начало строительства намечено на 2007 год. Главное направление работы станции — исследования глобального климата и роли района Антарктики в нем. Помимо бельгийцев, на станции будут работать ученые из других стран Европы, а также — из Японии. Всего она способна будет принять 20 человек одновременно.

Источник: http://www.membrana.ru, http://www.polarfoundation.org

ГОТОВИТСЯ МАССОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО СОЛНЕЧНЫХ СТИРЛИНГОВ

Американская компания Infinia намерена вывести на рынок оригинальный солнечный генератор на основе двигателя Стирлинга с концентратором солнечных лучей по размеру не больше средней спутниковой антенны.

Слева: киловаттный солнечный стирлинг Infinia. Справа: из сотен новых установок можно составлять электростанции мегаваттного уровня мощности (иллюстрация и фото Infinia)

В противовес ранее стартовавшему проекту, пытающемуся преуспеть в создании гигантских солнечных электростанций с сотнями установок мощностью по 25 кВт каждая, молодая компания сосредоточилась на установках небольшой мощности. Авторы проекта справедливо полагают, что такие устройства, будучи более дешевыми, более оправданы.

Уже построен первый образец генератора на основе маленького стирлинга выходной мощностью 1 кВт и небольшого зеркала. Серийная же модель будет иметь мощность 3 кВт. При этом КПД новой установки равен 24 %, что больше, чем у большинства солнечных батарей.

Установка с одним зеркалом–блюдцем легко обеспечила бы энергией небольшой коттедж. Несколько таких машин могли бы выдавать энергию, достаточную для питания небольшого магазина или фабрики (разумеется, в тех районах, где много солнечных дней в году).

Серийное производство солнечных стирлингов Infinia наметила на начало 2008 года. Интересно, что сам двигатель получился оригинальным — с минимумом подвижных частей.

Источник: http://www.membrana.ru, http://www.infiniacorp.com

В ДУБАЕ ПОСТРОЯТ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМЫЙ НЕБОСКРЕБ

Через три месяца в Дубае (Объединенные Арабские Эмираты) начнется строительство необычного здания — небоскреб будет способен самостоятельно вырабатывать электроэнергию. Высота 59-этажного энергонезависимого здания составит 250 м.

Согласно задумке, все этажи независимо друг от друга будут поворачиваться на 360 °. Как уверяют архитекторы, жильцам это не доставит ни малейшего дискомфорта, а постоянно меняющийся пейзаж за окном лишь порадует глаз. Между этажами планируется установить лопастные колеса, которые будут вращаться под воздействием ветра и вырабатывать электричество. Будет также задействована и энергия солнца — строение оснастят подвижными солнечными панелями. Таким образом, использование возобновляемых источников энергии позволит небоскребу производить ежегодно около 190 млн. кВт электроэнергии общей стоимостью свыше 7 млн. евро.

Проект чудо-небоскреба разрабатывался специалистами из Флоренции (Италия). Сдача здания в экспулатацию намечена на 2008 год.

В настоящее время в Дубае реализуется еще ряд амбициозных проектов. В частности, ведется строительство самого высокого здания в мире Burj Dubai, высота которого не афишируется до сих пор. У дубайского побережья возводится архипелаг The World, состоящий из трехсот искусственных островов. Каждый из островов площадью от 1 до 4,5 га будет напоминать по очертаниям какую-либо страну. Эта затея позиционируется как самый элитный в мире проект жилой собственности.

Источник: http://science.compulenta.ru

В ВЕЛИКОБРИТАНИИ НАЧАТО СООРУЖЕНИЕ ВЕТРОПАРКА МОЩНОСТЬЮ 1 ГВТ

Консорциум трех британских компаний — E.ON UK, Shell WindEnergy и CORE — получил разрешение на строительство крупнейшего в мире объекта энергетики на возобновляемых ресурсах — ветропарка в устье Темзы.

Ветропарк состоит из нескольких ветряных электростанций, расположенных в море на расстоянии около 20 км от берега. Общая мощность нового объекта составляет 1 ГВт.

Ввод электростанций в эксплуатацию позволит сократить выбросы углекислого газа на 2 млн. тонн в год, а вырабатываемой энергии будет достаточно для снабжения 750 тыс. домов — около четверти всех домов в Лондоне с пригородами. Правительство Великобритании намерено к 2010 году достичь 10 %-го уровня ветровой энергетики в общем энергетическом балансе, а к 2020 году увеличить этот показатель до 20 %.

Источник: http://www.cnews.ru

РАО ЕЭС ПОСТРОИТ ДВЕ УНИКАЛЬНЫЕ ПРИЛИВНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

В Северодвинске спущен на воду первый экспериментальный наплавной блок приливной электростанции, изготовленный по заказу ОАО ГидроОГК. По словам главы РАО ЕЭС России, Анатолия Чубайса, его компания планирует, если испытания окажутся успешными, постройку двух приливных электростанций мощностью в 10 тысяч МВт каждая.

Модуль-блок оборудован экспериментальной ортогональной турбиной мощностью в 1500 кВт. Основная ее особенность в том, что как во время приливов, так и во время отливов направление вращения турбины не меняется. Благодаря этому КПД электростанции повышается до 60–70 %, а также снижаются затраты на ее возведение.

Экспериментальный наплавной модуль-блок будет отбуксирован к побережью Баренцева моря. Там его установят рядом с Кислогубской приливной электростанцией, которая используется в качестве площадки для отработки новых технологий ПЭС. Эксперты считают, что сила приливов и отливов может обеспечить выработку до 15 % всей потребляемой в мире энергии.

Источник: http://science.compulenta.ru

RENAULT НАЧАЛА ПРОДАВАТЬ В ЕВРОПЕ ПЕРЕВЕДЕННЫЕ НА БИОТОПЛИВО МАШИНЫ

Модели Trafic 2.0 dCi B30 и Master 2.5 dCi B30 стали первыми представителями моделей Renault, переведенных на биотопливо. Как сообщает пресс-служба «Renault-Россия», в 2009 году уже все дизельные двигатели, предназначенные для реализации в Европе, будут приспособлены для работы на дизельном топливе с добавлением 30 % топлива, полученного из растительного сырья. Пока эти автомобили реализуются во Франции.

Кроме того, в плане записана реализация с 2008 года одного миллиона автомобилей, в отработавших газах которых будет содержаться менее 140 г/км CO_2, причем треть из них будет характеризоваться выбросом менее 120 г/км.

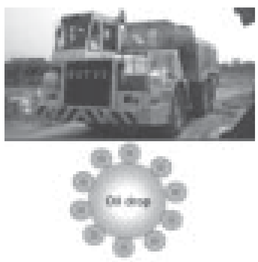
Trafic комплектуется двигателем 2.0 dCi B30 мощностью 90 и 115 л. с., а Master — двигателем 2.5 dCi B30, развивающим мощность 100 и 120 л. с. Эти силовые агрегаты могут работать как на дизельном топливе, так и на смеси B30.

Источник: http://www.gazeta.ru

ВОДЯНОЕ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

Реализовать давнюю идею на принципиально новом уровне удалось исследователям из университета Канагавы (Kanagawa University): они смешали дизельное топливо с водой.

Обычное добавление воды в дизтопливо означает смерть топливной системы авто. Но если вода находится в некоем связанном состоянии, может получиться интересная вещь. Эта идея в различных видах существует в автоиндустрии аж с самого начала XX века. Исследователи предлагали применять для связывания воды различные виды эмульгаторов, стабилизаторов и суфрактантов, но серийного дизтоплива с водой как не было, так и нет: каждый раз мешали какие-либо проблемы.



Грузовик, на котором прошли испытания водной солярки, и капля топлива в окружении молекул воды, «приклеенных» при помощи наночастиц (фото и иллюстрация Kanagawa University)

И вот за эту задачу взялись японские исследователи. Они разработали процесс эмульгирования топлива при помощи гидрофильных наночастиц, в котором главную роль играют силы Ван-дер-Ваальса.

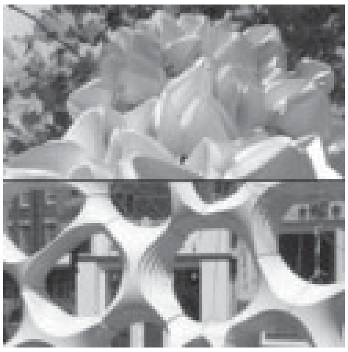
Для создания эмульсий из различных видов нефтепродуктов оказался пригодным один-единственный вид частиц. При этом новый метод проще прежних способов: вода может использоваться «индустриальная», а не максимально очищенная, как раньше, к тому же полученная эмульсия отличается высокой стабильностью.

За счет испарения в цилиндре двигателя воды, являющейся составной частью нового суперэмульгированного топлива, солярка оказывается распылена на меньшие по размеру капли, что улучшает эффективность сгорания этого топлива. Одновременно снижается температура сгорания, что снижает выбросы окислов азота.

Испытания суперэмульгированного дизтоплива на 30-тонном грузовике показали сокращение выброса вредных веществ и снижение расхода топлива на 10–15 %. При этом испытывалось два типа водно-дизельной смеси: с содержанием воды 30 % и 35 % соответственно.

Источник: http://www.membrana.ru

ДЕКОРАТИВНЫЕ ПАНЕЛИ ОЧИСТЯТ ГОРОД ОТ СМОГА



Эта декоративная плитка-очиститель воздуха напоминает скульптуру абстракциониста. В современных городах она будет смотреться вполне органично (фотографии Elegant Embellishments)

Британский проект «Элегантные украшения» (Elegant Embellishments), объединивший усилия ряда ученых, дизайнеров и химиков из разных компаний и организаций, разработал симпатичный очиститель воздуха для городов.

Англичане предлагают устанавливать на стенах зданий, опорах мостов и просто на тротуарах большие панели с покрытием, созданным компанией Millenium Chemicals. Основу этого покрытия составляет диоксид титана — фотокатализатор, разлагающий ядовитые оксиды азота и летучие органические соединения в присутствии солнечного ультрафиолета и атмосферной влаги.

Трехмерная плитка, придуманная в Elegant Embellishments, по замыслу авторов должна не только очищать городской воздух, но и выполнять декоративные функции. Именно поэтому ей придали такую замысловатую форму. К тому же так увеличивается суммарная поверхность изделия, что способствует большей производительности очистителя.

Плитка была разработана в ответ на требования европейской «Стратегии чистого воздуха» (EU Clean Air Strategy), призванной самыми разными мерами сократить загрязненность атмосферы в городах.

Заметим, что диоксид титана не первый раз применяется как катализатор-очиститель: можно вспомнить компьютерную мышь, убивающую бактерии; очищающий и себя, и воздух вокруг бетон; самомоющиеся оконные стекла и электролампочку, устраняющую запахи.

Кстати, та же компания Millenium Chemicals на днях вывела на рынок еще один продукт, в котором применяются мельчайшие частицы диоксида титана, — очищающую городской воздух краску для наружных работ.

Источник: http://www.membrana.ru

НОВЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК

Ученые из национальных лабораторий Sandia, США, установили, что однослойные нанотрубки могут рассеивать микроволновое излучение, сообщает Nanotechweb.

«До сих пор было неизвестно, могут ли углеродные нанотрубки рассеивать радио- и микроволновое излучения, — говорит один из исследователей, Кларк Хайстрит. — Наши же исследования показали, что нанотрубки эффективно рассеивают микроволновое излучение при комнатной температуре».

Хайстрит и коллеги создали матрицу, состоящую из 1–10 тыс. однослойных нанотрубок на поверхности волноводов таким образом, что они расположились вдоль направления распространения электромагнитного поля.

В результате обработанные нанотрубками волноводы стали рассеивать на 10 % больше микроволнового излучения в диапазоне 0,01–50 ГГц.

Это исследование поможет ученым разработать высокочастотные наноустройства, которые будут полезны в наноэлектронных приборах и нанокомпьютерах.

Источник: http://www.cnews.ru

ДОКАЗАНА БИОСОВМЕСТИМОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ученые провели комплексное исследование биологической совместимости однослойных углеродных нанотрубок in vivo.

Ранее было известно, что не все наноматериалы биологически «дружелюбны» к живой ткани. Так, при умеренном растворении фуллеренов в воде формируются коллоиды C_{60}, которые при воздействии на клетки кожи человека и клетки карциномы печени вызывали их гибель.

При этом концентрация фуллеренов в воде была довольно низкой — приблизительно 20 молекул C_{60} на 1 млрд. молекул воды. Также исследователи установили, что токсичность молекул зависит от модификации их поверхности. Например, производная молекулы фуллерена $C_{60}(OH)_{24}$ не была токсичной для клеток даже при концентрации 5 млн. молекул на 1 млрд. молекул воды.

Токсичность простых фуллеренов C_{60} связана с тем, что их поверхность способна производить супероксидные анионы. Эти кислородные радикалы повреждают клеточные мембраны и приводят к гибели клеток.

Из-за этого многие исследователи полагали, что однослойные и многослойные углеродные нанотрубки тоже будут токсичными для организма человека и животных. Можно сказать, что предварительные результаты исследований по биосовместимости не вдохновили ученых.

Ранее на базе наноразмерных устройств из углерода планировалось создавать большое количество устройств, которые будут длительное время находиться в организме человека. Так, например, уникальная структура многослойных нанотрубок позволяет захватывать небольшие белки во внутренний канал и на внешнюю стенку. А это крайне важно для создания наносенсоров, детектирующих биологические объекты.

Однако до сих пор не было точно известно, как отреагирует организм на нанотрубки, так как тесты in vivo до настоящего времени не проводились.

И вот недавно ученые из университета Райса, университета Техаса и Онкологического Центра Андерсона сообщили, что ими было проведено комплексное исследование биологической совместимости однослойных углеродных нанотрубок, находящихся в тканях и крови кролика, сообщает Nanotechweb.

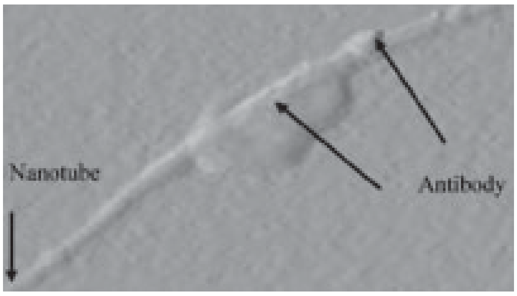
«Наше новое исследование показало, что небольшие дозы нанотрубок, введенные внутривенно, не вызывают токсичных эффектов в тканях и крови. Более того, нанотрубки остаются в кровотоке даже через час после инъекции, — говорит исследователь Брюс Вайсман (Bruce Weisman). — Конечно, это время достаточно мало для того, чтобы точно определить, начались ли какие-либо более серьезные изменения в тканях. Но мы планируем увеличить срок пребывания наноматериалов в крови, нанеся на их поверхность специальное покрытие».

Вайсман и его коллеги использовали в работе нанотрубки длиной около 300 нм и диаметром 1 нм. Концентрация нанотрубок в крови животного составила 20 мг на килограмм веса.

Как говорят ученые, животное абсолютно не изменило поведение после введения раствора нанотрубок в кровь. «После тщательного исследования тканей кролика мы нашли некоторое количество нанотрубок только в печени животного, — говорит Б. Вайсман. — Обычно печень выводит из крови различные инородные компоненты, поэтому мы ожидали обнаружить нанотрубки в этом органе. Также следы нанотрубок были найдены в почках».

Источник: http://www.cnews.ru

ПЕРВЫЙ ШАГ К ДИАГНОСТИКЕ РАКА С ПОМОЩЬЮ НАНОТРУБОК



AFM-изображение присоединения антитела к нанотрубке

Одно из перспективных направлений исследований в биомедицинской нанотехнологии — создание биосенсоров на базе углеродных нанотрубок [1]. Другое направление — разработка методов химической модификации и функционализации, позволяющих растворять и диспергировать нанотрубки в воде, возможность модификации УНТ биологическими и биоактивными соединениями [2].

Авторы из Univ. Delaware и Thomas Jefferson Univ. (США) [3] сделали первый шаг к созданию на основе нанотрубок системы диагностики, а возможно, и лечения рака. Они изучили взаимодействие нанотрубок с антителами. Это очень важно, поскольку антитела непосредственно применяют в биомедицине для обнаружения раковых заболеваний.

Антитела, которые являются белками класса иммуноглобулинов, вырабатывает иммунная система как отклик на появление в организме чужеродных веществ, называемых антигенами. Одним из наиболее важных свойств антител является их специфичность — каждое антитело избирательно взаимодействует с определенным антигеном. Антитела могут быть использованы и для защиты от заболеваний, и для диагностики.

Американские исследователи [3] сумели достичь высокой степени функционализации нанотрубок антителами благодаря тому, что на первом этапе было проведено эффективное разделение нанотрубок при помощи поверхностно-активных веществ. Затем на индивидуальные нанотрубки были нанесены люминесцентные метки для того, чтобы легче было изучать взаимодействие нанотрубок и антител с помощью конфокальной микроскопии (люминесцентной микроскопии, усовершенствованной с помощью конфокальной диафрагмы). Для функционализации использовали антитела, специфичные к рецепторам на поверхности клеток рака молочной железы человека. Степень связывания для протяженного образца по данным конфокальной микроскопии оказалась очень высокой – более 80 %. Измерения высоты с помощью атомного силового микроскопа (AFM) дали величину 5нм для нанотрубки, покрытой поверхностно-активным веществом, и 16нм для нанотрубки, покрытой антителами. AMF-изображение, показывающее присоединение антитела к нанотрубке, приведено на рисунке.

Кроме того, ученые исследовали возможность электронного детектирования антител с использованием полевых транзисторов на одностенных нанотрубках (ОСНТ). Был приготовлен специальный раствор, содержащий антитела, специфичные к анти-онкогенам. Адсорбция на ОСНТ антител из этого раствора привела к изменению проводимости канала транзистора, зависящему от концентрации антител — при увеличении концентрации проводимость заметно снижалась. Циркулирующие раковые клетки часто выделяют характерные поверхностные маркеры, благодаря чему возможна ранняя диагностика заболевания. Ученые считают, что их взаимодействие с адсорбированными антителами может привести к изменениям проводимости в устройствах на ОСНТ в зависимости от плотности маркеров на раковых клетках. Это позволит обнаруживать живые раковые клетки в биологических жидкостях путем неинвазивных (безвредных) или почти неинвазивных процедур.

Таким образом, предложены два возможных аспекта использования нанотрубок в онкологических исследованиях:

— для локальной доставки лекарственных средств,

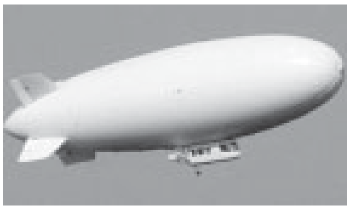
— для обнаружения антител, специфичных к анти-онкогенам.

Список литературы

1. ПерсТ 10. 2003. Вып. 20. http://perst.isssph.kiae.ru/Inform/perst/2003/3_20/index.htm.
2. ПерсТ 11. 2004. Вып. 18. http://perst.isssph.kiae.ru/Inform/perst/2004/4_18/index.htm.
3. K. Teker et al. // IEEE Sensors J. 6, 1422 (2006).

Источник: ПерсТ (http://perst.isssph.kiae.ru)

ДИРИЖАБЛИ — АКТУАЛЬНЫЙ ДЛЯ РОССИИ ВИД ТРАНСПОРТА



18 декабря в Москве состоялась пресс-конференция «Дирижабли: от романтики прошлого к технологиям будущего». В ней приняли участие руководители группы компаний Авгуръ-РосАэроСистемы, Межгосударственного авиационного комитета, воздухоплавательной службы ВВС РФ.

«В мире существуют еще, по крайней мере, одна страна, где дирижабли могли развиваться и широко с пользой применяться. Это Советский Союз с его обширной территорией, по большей части равнинной. Здесь, особенно на севере Сибири, огромные расстояния отделяют один населенный пункт от другого. Это осложняет строительство шоссейных и железных дорог. Зато метеорологические условия весьма благоприятны для полетов дирижаблей», — говорил итальянский конструктор, ученый-полярник Умберто Нобиле.

Мнение знаменитого итальянца остается актуальным и для сегодняшней России. Единственной причиной, по которой ее просторы до сих пор не бороздят дирижабли, являлось отсутствие отечественных производителей такой техники.

В последние годы группой российских компаний Авгуръ-РосАэроСистемы сделаны несколько серьезных шагов на пути создания дирижабельного флота, в составе которого будут представлены аппараты различных классов — от небольших рекламных и патрульных до гигантских транспортных дирижаблей, способных осуществлять межконтинентальные перелеты.

Начав свою деятельность около 10 лет назад с производства маленьких рекламных аэростатов и радиоуправляемых дирижаблей, к сегодняшнему дню компания создала три типа управляемых дирижаблей.

В ноябре 2006 года в России была закончена сертификация типа двухместного дирижабля Au-12. Один из них уже знаком москвичам по своим полетам вдоль МКАД в интересах МВД города.

Начаты испытательные полеты и процесс сертификации 10-местного дирижабля Au-30. Конструкторское бюро РосАэроСистем серьезно продвинулось в проектировании транспортных дирижаблей грузоподъемностью от 25 т и выше.

Источник: http://www.regions.ru

НАНОЛЕД ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРЕВРАЩАЕТСЯ В ДНК

Получены неожиданные результаты математического моделирования физико-химических процессов, происходящих с молекулами льда и талой воды в наноразмерном диапазоне.

Профессор химии Сяо Чен Цзэн (Cheng Zeng) из университета Небраски-Линкольна и его коллеги проводят регулярные исследования по математическому моделированию веществ, находящихся в экстремальных условиях, сообщает PhysOrg. Однако до сих пор результаты их работы не имели практического применения — они только способствовали более глубокому пониманию фундаментальных физико-химических процессов, происходящих в различных материалах.

Ученые проводили молекулярное моделирование процессов, происходящих с молекулами льда и талой воды, помещенными в углеродные нанотрубки. Оказалось, что под высоким давлением молекулы самостоятельно собираются в спираль, структурно напоминающую молекулу ДНК.

Как считают ученые, эти результаты могут помочь при лечении болезни Альцгеймера, а также при лечении коровьего бешенства. Теперь можно будет предсказать, как именно происходит самосборка наноматериалов и белков при этих заболеваниях.

Ученые-планетологи также получат новую фундаментальную базу для представления о том, какие структурные виды воды могут быть встречены космонавтами на других планетах Солнечной системы.

Расчеты по моделированию состояния нанольда проводились на суперкомпьютере UNL's PrairieFire. В качестве контейнера для нанольда была выбрана однослойная углеродная нанотрубка диаметром 1,4 нм.

В 2001 году группа ученых получила первые результаты моделирования состояний нанольда, но мощностей суперкомпьютера не хватало для того, чтобы исследовать поведение нанольда под высоким давлением и температурой. Компьютер PrairieFire в 20 раз быстрее того, на котором проводились исследования в 2001 году, поэтому ученые смогли проверить модель при давлении около 40 тыс. атм.

Удивительно, что молекулы упорядочились в спираль, соединившись друг с другом водородными связями. В результате повышения давления молекулы в нанотрубке компактно уложились за несколько десятков наносекунд.

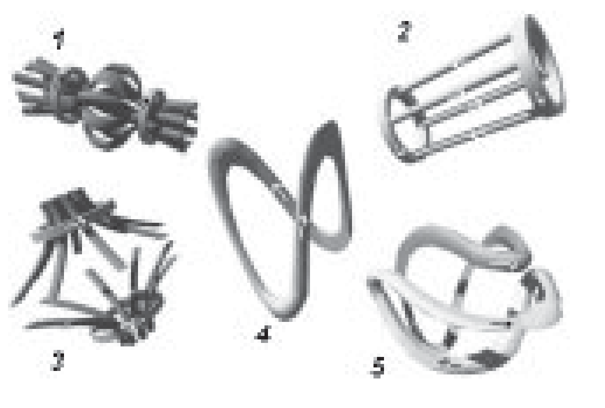
Изучение процессов самосборки — одна из важнейших проблем биохимии белков. При заболевании коровьим бешенством, например, белки спонтанно самособираются в фибриллы, разрушающие головной мозг. Изучение механизмов самосборки может помочь в лечении этих заболеваний.

Источник: http://www.cnews.ru

ТЕРМОЯДЕРНЫЙ СИНТЕЗ: ВОЗРОЖДАЕТСЯ ИДЕЯ ПРОБКОТРОНОВ

Проф. Натаниэл Фиш из Принстонского университета предложил использовать забытую конструкцию пробкотронов в управляемом термоядерном синтезе.

Популярные в 70-х годах и почти забытые сегодня пробкотроны представляют собой магнитные ловушки, в которых заряженные частицы удерживаются с помощью так называемых магнитных зеркал или магнитных пробок — особой конфигурации магнитного поля, напряженность которого на торцах выше, чем в центре. Проф. Натаниэл Фиш (Nathaniel Fisch) из Принстонского университета полагает, что такая установка может применяться для эффективного отвода тепла при осуществлении управляемого термоядерного синтеза.



1 — Пробкотрон
2 — Пробкотрон со стержнями Иоффе
3 — Антипробкотрон
4 — Бейсбол (форма подобна шву на бейсбольном мяче)
5 — Инь–Янь (форма схожа с одноименным Иероглифом)

По мнению проф. Фиша, поскольку пробкотроны, в отличие от токамаков, являются открытыми магнитными ловушками, то отвод тепла в них обеспечить легче. Для осуществления отвода тепла проф. Фиш предлагает использовать радиоизлучение метрового диапазона. Электромагнитная волна будет резонировать с альфа-частицами, охлаждая их и уменьшая их энергию, в результате чего альфа-частицы будут смещаться на периферию и покидать установку. После того как оставшиеся частицы придут в состояние равновесия, процесс может быть повторен.

Радиоволна будет воздействовать не на все частицы, а только на те, которые находятся с ней в резонансе. Согласно расчетам проф. Фиша, пропуская через определенные области плазмы радиоволны разной частоты, можно добиться того, что все частицы будут охлаждаться и выводиться из установки.

Проф. Фиш оценил, что за счет инициирования процесса вывода альфа-частиц активность синтеза может быть увеличена в несколько раз, в зависимости от конструкции установки. Однако ученый отмечает, что его идея еще далека от практического применения.

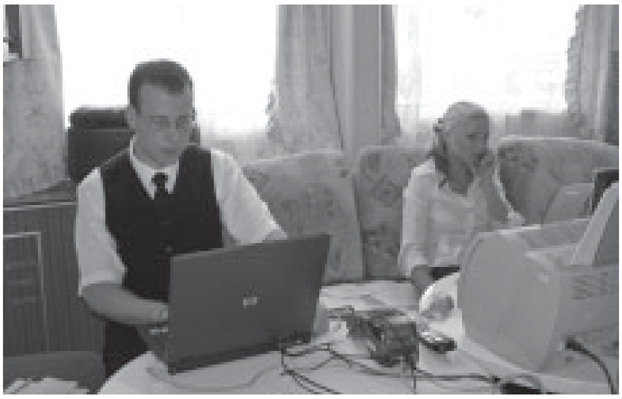
Источник: http://www.cnews.ru

ФОТОРЕПОРТАЖ С ПЕРВОГО ВСЕМИРНОГО КОНГРЕССА «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ»

За день до открытия Конгресса. Сотрудники НТЦ «ТАТА» готовятся к завтрашнему дню (20.08.06)

Продюсер Каллер Я. А. (справа) с презентацией фильма «Водородный лейтенант» (21.08.06)

Сотрудники НТЦ «ТАТА» В. И. Немышев (слева) и Д. И. Забабуркин (справа) собирают стенды для постерной сессии (20.08.06)



В одной из кают администрации Конгресса: Чугунников А. А. и Чиркова Н. В. (21.08.06)

Регистрация участников Конгресса (21.08.06)

Участники Конгресса направляются в технопарк «Идея» в г. Казань (22.08.06)

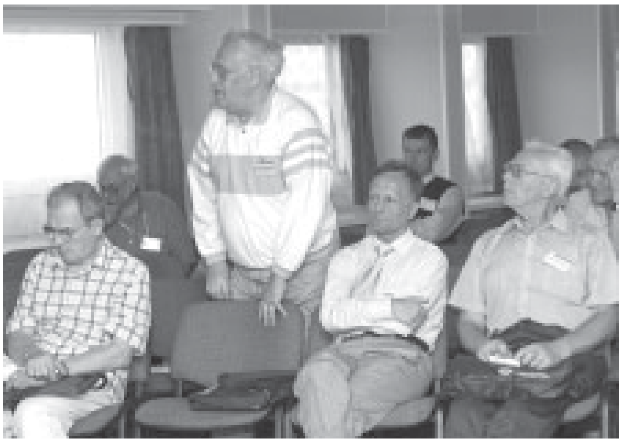
Открытие Конгресса. С приветственным словом к участникам обратилась Эллина Лунарска (Польша) (21.08.06)

Пленарное заседание в технопарке «Идея» г. Казань (22.08.06)

Пленарное заседание в технопарке «Идея» г. Казань.
Выступает главный ученый секретарь Роскосмоса
А. Г. Милованов (22.08.06)

Конференция «Водород и возобновляемые источники энергии»
ICHRSE-2006. С презентацией выступает
доктор Н. Г. Кириллов (23.08.06)

В Казани после заседания (22.08.06)



Конференция «Водород и возобновляемые источники энергии» ICHRSE-2006.
Вопрос докладчику задает академик НАН Армении В. М. Арутюнян (23.08.06)

Симпозиум «Безопасность и экономика водородного транспорта»
IFSSEHT-2006 (23.08.06)

Участники Конгресса на прогулке
по Козьмодемьянску (24.08.06)

Сопредседатель Конгресса профессор Ж.-П. Концен
в Штабе оргкомитета подготавливает презентацию (23.08.06)

Круглый стол «Есть ли альтернатива альтернативной энергетике?»
(24.08.06)

Макарьевский монастырь. Сопредседатель Конгресса Ю. А. Трутнев беседует с Подледневым В. М. (24.08.06)

Закрытие Конгресса. Итоги подводит президент Международной ассоциации водородной энергетики Т. Н. Везироглу (25.08.06)

Закрытие Конгресса. Церемония вручения дипломов редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» за лучшую научную статью. Академик РАН Ю. А. Трутнев вручает диплом Ю. А. Добровольскому (25.08.06)

Теплоход «Георгий Жуков» на причале в с. Макарьево (24.08.06)

Закрытие Конгресса. Почетный председатель Конгресса Т. Н. Везироглу поздравляет председателя Конгресса А. Л. Гусева (25.08.06)

Закрытие Конгресса. С заключительным словом выступает К. Айфе (25.08.06)

Закрытие Конгресса. Завершение работы оргкомитета (25.08.06)

ПОДПИСКА-2007

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

ISJAEE

Уважаемые коллеги! Продолжается подписка на первое полугодие 2007 г.

Наименование: **Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»/ International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)**

Индекс издания: ISSN 1608-8298

Периодичность: выходит ежемесячно

Объем издания (страниц): 175–200

Вид рассылки: адресный

Официальный сайт: http://isjaee.hydrogen.ru

Подписка: через редакцию и по каталогу

Уважаемые читатели!

Вы можете подписаться на Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» на 2007 год, заполнив извещение (форма ПД-4) и перечислив на счет НТЦ «ТАТА» сумму в соответствии с табл. 1. Копию корешка извещения, пожалуйста, направьте по адресу:

НТЦ «ТАТА»
607183, Нижегородская обл., г. Саров, а/я 687
Генеральному директору А. Л. Гусеву

Извещение

Форма ПД-4

ООО НТЦ «ТАТА»
(наименование получателя платежа)

5254022656 / 525401001
(ИНН получателя платежа)

N 40702810900000001679
(номер счета получателя платежа)

в ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров
(наименование банка и банковские реквизиты)

к/с 30101810200000000721

042204721
БИК

(*наименование платежа)

Дата ______ Сумма платежа: ________ руб. ___ коп.

Кассир

Плательщик (подпись) ______________________

Форма ПД-4

ООО НТЦ «ТАТА»
(наименование получателя платежа)

5254022656 / 525401001
(ИНН получателя платежа)

N 40702810900000001679
(номер счета получателя платежа)

в ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров
(наименование банка и банковские реквизиты)

к/с 30101810200000000721

042204721
БИК

Квитанция

(*наименование платежа)

Дата ______ Сумма платежа: ________ руб. ___ коп.

Кассир

Плательщик (подпись) ______________________

[*]Внимание! В графе извещения «Наименование платежа» просьба указать Ф.И.О., почтовый адрес получателя, порядковый номер и год выпуска журнала(ов), например: Иванов И. И., 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 67–14, № 1–6 за 2004 г., или № 4 за 2002 г.

Таблица 1

Стоимость подписки для различных категорий подписчиков на первое полугодие 2007 года

Россия

Категория	Стоимость, руб.
Физические лица	2900
Фирмы-распространители	2500
Научные библиотеки	3500
Научно-исследовательские организации	3700
Научно-производственные организации	4000
Российские научные центры	4500
Российские ассоциации	5000
Международные ассоциации	6000

Страны СНГ

Категория	Стоимость, руб.
Физические лица	3300
Фирмы-распространители	2500
Научные библиотеки	3300
Научно-исследовательские организации	3700
Научно-производственные организации	3600
Национальные библиотеки	6000

Оплата осуществляется перечислением денежной суммы на расчетный счет. Юридическим лицам для получения счета необходимо направить запрос по электронной почте **kondirina@hydrogen.ru** или по факсу **(83130) 6-31-07** с указанием реквизитов организации.

Информация о плательщике:

(Ф.И.О., адрес плательщика)

(ИНН налогоплательщика)

N

(номер лицевого счета (код) плательщика)

Информация о плательщике:

(Ф.И.О., адрес плательщика)

(ИНН налогоплательщика)

N

(номер лицевого счета (код) плательщика)

***ВНИМАНИЕ!** По этой квитанции Вы можете оплатить как годовую подписку, так и отдельные номера нашего журнала за 2002–2006 гг.*

SUBSCRIPTION-2007

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology

ISJAEE

Dear Colleagues! Subscription for the year 2007 is still available

Issue: International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)

ISSN 1608-8298

Periodicity: monthly

Issue volume (pages): 175–200

Distribution: Address

Official site: http://isjaee.hydrogen.ru

Subscription: via editorial board and catalogue

Subscription	Quarter		Half year		Annual	
	Physical person	Juridical person	Physical person	Juridical person	Physical person	Juridical person
	$150	$300	$300	$600	$600	$1200

To have an account, juridical persons are to send order by e-mail to **olga@hydrogen.ru** or by fax **(83130) 6-31-07** mentioning the institution address.

ORDER FORM

To: Scientific Technical Centre «TATA»
P.O. Box 687
Sarov, Nizhnii Novgorod region 607183, Russia
Phone/Fax: +7 (83130) 6-31-07
E-mail: gusev@hydrogen.ru

Please send me annual subscription _______ copy/copies "International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology", ISSN 1608-8298 (________ issues, 200__ year, ________ $, postage included)

Payments options

I've arranged a bank transfer to:

STC «TATA» Limited
ACC: 40702840200001001681
BEN. BANK: SAROVBUSINESSBANK
SAROV, RUSSIA
CORR. ACC USD: 30109840300000000142
CORRESP. BANK: ALFA-BANK,
MOSCOW, RUSSIA, SWIFT: ALFARUMM
CORR. ACC USD: 400927098 with «CHASE MANHATTAN BANK», NEW YORK, N.Y.10004, USA. SWIFT: CHASUS33

Details of payment: «International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology»

Name ______________________________

Organization ______________________________

Mailing Address ______________________________

Number Building______________ Street ______________

City______________ State ______________

Postal code______________Country ______________

E-mail ______________ Phone ______________

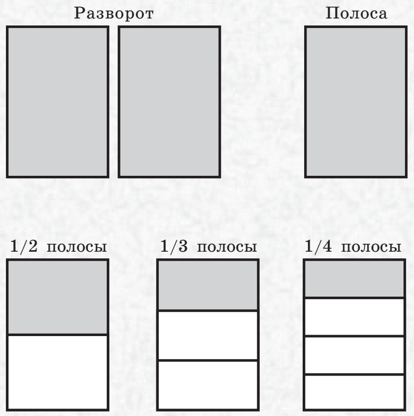
Fax ______________________________

Signed ______________ Date ______________

РЕКЛАМА В МЕЖДУНАРОДНОМ НАУЧНОМ ЖУРНАЛЕ «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ»

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» приглашает научные институты, организации и промышленные предприятия разместить информацию о конференциях, выставках, разрабатываемой и выпускаемой продукции в области альтернативной энергетики и экологии.

Площади рекламного модуля



Требования к макетам рекламных модулей, изготовленных заказчиком

Макет рекламного модуля должен иметь размер, соответствующий размеру печатного оттиска. Форматы макетов: растровый — TIFF (см. требования), векторный — Corel Draw (см. требования). Использование редактора Microsoft Word для проектирования макетов рекламных модулей не допускается.

Допускается предоставление макета модуля (кроме обложки) в формате Adobe Pagemaker версий 6.0, 6.5, 7.0. В этом случае должны предоставляться все связанные элементы, а также все используемые шрифты.

Требования к исходным рекламным материалам

Все элементы рекламного модуля (иллюстрации, логотипы, текст и др.) предоставляются в отдельных файлах.

1. Текст

Текст набирается гарнитурой Times New Roman, кегль 14, интервал полуторный. Допускается выделение важной информации полужирным начертанием. Формат Microsoft Word for Windows.

Использование OLE-объектов (графики, слайды презентаций, диаграммы в формате Microsoft Excel, результаты вычислений в математических и иных, в том числе собственных программах) в документах не допускается. Такие объекты присылаются в формате исходной программы и дублируются изображением (см. требования к иллюстрациям).

Использование дополнительных шрифтов (например, логотип выполнен специфической гарнитурой) оговаривается дополнительно. В этом случае предоставляется файл, содержащий начертание букв в формате TTF. Использование PS-шрифтов не допускается.

2. Иллюстрации

Все иллюстрации, находящиеся в рекламном модуле, должны предоставляться в отдельных файлах в форматах TIFF или BMP. Не допускается использование многослойных изображений. Черно-белые изображения должны быть в модели Grayscale. Цветные (обложка) — в модели CMYK. Все ч/б растровые изображения должны иметь разрешение 200 dpi, цветные — 250–400 dpi.

Для векторных изображений предпочтительным является использование формата Corel Draw (*.cdr) до версии 12.0 включительно.

Все встроенные эффекты (линзы, текстурные заливки, тени и т. д.) должны быть переведены в растровое изображение (bitmap). Векторные эффекты (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) должны быть преобразованы в кривые. Все текстовые объекты должны быть переведены в кривые. Размещение растровых рисунков в документе Corel Draw не допускается.

Стоимость размещения рекламных модулей

Объем рекламного модуля	Технические параметры	Цена публикации в одном номере (руб.)
1-я страница обложки (полноцветная)	160×145 мм	350000
Полный разворот на две полосы	257×336 мм	60000
2-я или 3-я страница обложки (полноцветная)	285×205 мм	100000
Полная полоса	257×168 мм	30000
1/2 полосы	128×168 мм	15000
1/3 полосы	85×168 мм	4500
1/4 полосы	64×168 мм	3000

Система скидок

При публикации в 2–3 номерах	5 %
При публикации в 4–6 номерах	7 %
При публикации в 7–9 номерах	10 %
При публикации в 10–12 номерах	15 %

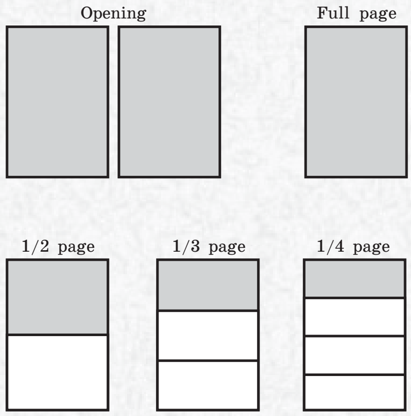
Для заказа рекламной площади и получения счета необходимо заполнить форму заявки и отправить ее по адресу gusev@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07.

Редакция журнала оставляет за собой право отбора поступивших рекламных объявлений.

ADVERTISEMENT IN INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL FOR ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY

The International scientific journal “Alternative energy and economy” invites scientific institutes, organizations and industrial enterprises to place advertisements on conferences, exhibitions, designed and production products in the field of alternative energy and ecology.

Spaces for advertisement module



General information on lay–outs of advertisement modules fabricated by a customer

The lay-out of an advertisement module is to have the dimension in accordance with that of a print. Lay-out formats: raster — TIFF (see General information), vector — Corel Draw (see General information). The use of Microsoft Word editor to design lay-outs of advertisement modules is not allowed.

The module lay-out (except the cover) in the format of 6.0, 6.5, 7.0 Adobe Pagemaker versions is allowed to be provided. In this case, all combined elements, and also all available fonts that are not included in the Microsoft Windows structure are to be provided.

Information on original advertisements

All elements of the advertisement module (illustrations, symbols, text, etc.) have to be put in individual files.

1. Text

Text is has to be composed by Times New Roman types, font 14, print interval: one and a half. Important information can be printed in italics. Format — Microsoft Word for Windows.

OLE-objects (graphs, presentation slides, diagrams in Microsoft Excel format, results of computations in mathematical and others including own programmes) are not allowed in documents. The objects as such are required to be sent in original programme format, and are copied by illustrations (see General information on illustrations).

The use of additional fonts (for example, a symbol is given by a specific type) is additionally specified. In this case, a file containing letter design in ITT format. PS-fonts is not allowed.

2. Illustrations

All illustrations available in the advertisement module are to be displayed in TIFF or BMP formats. Multilayer displays are not allowed. Black-and white displays are to be used in Grayscale model. Coloured displays (cover) are in CMYK model. All black-and-white raster displays are to be of resolution of 200 dpi, colour — of 250–400 dpi.

The use of Corel Draw (*.cdr) format to 12 version inclusive is considered to be advantageous for vector display.

All incorporated effects (lenses, texture fillings, shadows, etc.) are to be converted to raster display (bitmap). Vector effects (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) are to be transformed to curves. All text objects are to be converted to curves. Raster figures are not allowed to be placed in Corel Draw document.

Advertisement space price

Advertisement module space	Technical parameters	Publication price in one issue ($US)
1^{st} page of the cover (full-coloured)	160×145 mm	15000
Full opening in two pages	257×336 mm	2000
2^{nd} or 3^{d} pages of the cover (full-coloured)	285×205 mm	4000
Full page	257×168 mm	1000
1/2 page	128×168 mm	500
1/3 page	85×168 mm	150
1/4 page	64×168 mm	100

Price rebate

When published in 2–3 issues	5 %
When published in 4–6 issues	7 %
When published in 7–9 issues	10 %
When published in 10–12 issues	15 %

To order an advertisement space and make up a bill, please fill in an order form and send it using the following address: gusev@hydrogen.ru or by fax +7 (83130) 6-31-07.

The editorial board reserves the right to choose advertisements entered.

Вниманию авторов!

Для своевременного выхода журнала убедительно просим соблюдать следующие Правила оформления рукописей

1. Статья предоставляется в машинописном и электронном видах и сопровождается разрешением на опубликование в открытой печати (1 экз.), утвержденным руководителем организации и заверенным гербовой печатью (только для авторов из России, Украины, Белоруссии, Узбекистана).

2. Машинописный вариант — **с одной стороны листа с полуторным межстрочным интервалом, шрифт Times New Roman размером 12** в 2 экз. (1 экз. подписывается авторами). Объем статей — не более 9 стр., научных обзоров — не более 25 стр.

3. Электронный вариант — компакт-диск:

▪ с **файлами текста статьи, аннотации** (10–12 строк) и **реферата** (1 стр.) на русском и английском языках в редакторе Word for Windows;

▪ с **файлами всех рисунков** в формате TIFF или BMP. Не допускается создание рисунков и графиков средствами Microsoft Word;

▪ с **файлом резюме** (15 строк) на русском языке;

▪ с **файлом фотографий авторов** в формате TIFF или JPEG (3×4 см);

▪ с **файлом интернет-сообщения** для размещения сигнальной информации на сайтах информационного портала «Водород» и на сайтах информационной сети, посвященной энергетике и экологии (не более 1 стр.); излагается в произвольной форме. Сообщение может включать рисунки и графики.

Тексты аннотации и реферата должны содержать: наименование статьи, авторов, наименование и координаты организации.

Реферат публикуется в реферативных журналах ВИНИТИ, «Письма в АЭЭ» (на англ. языке).

4. Порядок расположения текста:

▪ индекс универсальной десятичной классификации (УДК или PACS);

▪ название статьи;

▪ авторы (фамилия, инициалы);

▪ название организации, город, страна, индекс, телефон, факс, e-mail (если авторы — представители различных организаций, то используется метод надстрочных ссылок, например: А. В. Иванов, Ю. С. Седов*).

5. При написании статьи следует использовать общепринятые термины, единицы измерения и условные обозначения, единообразные по всей статье. Расшифровка всех (!!!) используемых обозначений обязательна при первом употреблении в тексте.

Недопустимо одной и той же буквой обозначать разные величины. В крайнем случае используют прописную и строчную буквы. **Принятый термин для обозначения величины должен быть выдержан до конца статьи.**

Индексы даются на русском языке (прямым шрифтом) и должны отвечать начальным или характерным буквам наименования величины. Латинские буквы (курсив) или греческие должны обозначать связи понятий обозначения, например C_p — теплоемкость при постоянном давлении, или когда в русском нет слова, например m_i — масса i-го элемента.

Латинские обозначения физических величин (A, I, d, h и т. п.) набираются курсивом, греческие обозначения, названия функций (β, sin, lim), химических элементов ($\mathrm{H_2O}$) и единиц измерения — прямым шрифтом. Символы ($\Re$, $\otimes$, $\wp$, $\in$ и т. п.) оговариваются на полях рукописи (полным словом).

Таблицы, рисунки, фотографии (только черно-белые) должны иметь сквозную нумерацию по статье и собственные заголовки (подписи) с **расшифровкой всех обозначений (!!!).**

Цифровые обозначения на рисунках даются по порядку номеров по (против) часовой стрелке.

В цифрах десятые доли отделяются запятой (НЕ ТОЧКОЙ!).

Формулы создаются с помощью встроенного редактора формул (Math Type, Microsoft Equation) с нумерацией в круглых скобках; **расшифровка всех обозначений (!!!) в формулах дается в порядке упоминания в формуле (слева направо).**

6. Нумерация литературных ссылок дается в квадратных скобках [3].

Примеры оформления библиографических ссылок:

▪ **для статей**:

Полякова А. Л., Купенко И. Н. и др. Изменение зонной структуры полупроводников под давлением // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 9, № 11. С. 23–28.

Афанасьев А. М. Оптимизация распределения энерговыделения в реакторе с помощью «советов оператору» // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика и техника ядерных реакторов. 1986. Вып. 2. С. 32–36.

Mezain I. H. Rolling circuit boards improves soldering // Electronics. 1977. Vol. 34, No. 16. P. 193–198;

▪ **для тезисов докладов и материалов конференций, совещаний, сессий, семинаров:**

Соколов А. Д., Жуков М. П. Термоэлектрическо охлаждение кремниевых детекторов рентгеновского излучения // ППД в ядерной физике: Тез. докл. II Всесоюзной школы «ППД в ядерной физике», Рига, 13–18 мая 1985 г./ ЦНИИатоминформ. М., 1985. С. 18.

▪ **для сборников трудов:**

Новые электроугольные материалы: Сб. научных трудов/ВНИАИ. М.: Энергоатомиздат, 1983.

Вопросы теории плазмы: Сб. статей/Под ред. Б. Б. Кадомцева. М.: Энергоатомиздат, 1984. Вып. 12.

▪ **для книг:**

Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1988.

Elton R. C. X-Ray Lasers. Boston: Academic Press, 1990;

▪ **для диссертаций и авторефератов диссертаций:**

Горшкова Т. И. Термодинамические свойства и применение некоторых сплавов церия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1976;

▪ **для патентной документации:**

А. с. (Пат.) 100970 СССР МКИ^3 В 251 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа ваов/В. С. Ваулин, В. Г. Кенайкин // Открытия. Изобретения. 1983. № 11.

При необходимости в заголовке библиографической ссылки на работу четырех и более авторов могут быть указаны имена всех авторов или первых трех с добавлением слов «и др.».

АДРЕС РЕДАКЦИИ

607183, Россия, Нижегородская обл., Саров,
а/я 687, НТЦ «ТАТА»
Тел.: 8 (83130) 63107, 97472
Факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
E-mail: gusev@hydrogen.ru
http://isjaee.hydrogen.ru

GUIDE TO AUTHORS OF MANUSCRIPTS

To submit manuscripts to be published in the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, authors are to follow guides as follows

1. Article should be submitted in 2 typed paper copies, the second copy being signed by the authors overleaf.

2. Article should be accompanied by:

▪ a duly issued expert's conclusion or any other document permitting their open publication (1 copy) approved by the organization's CEO and certified by the official common seal;

▪ CD containing the text of the article typed in the Word for Windows text processor, a file with abstracts in Russian and English, and files of all illustrations in the TIFF or BMP format (maximal quality) with the resolution not less than 300 dpi, file with abstract text, foto file for the abstract in TIFF format.

3. Page format:

▪ **format** A4 (210×297 mm);

▪ **print interval** one and a half;

▪ **font** Times New Roman.

4. Abstracts in Russian and English should be typed in one file as follows: article title, authors, name of an institution, abstract in Russian, and then, in 2 lines in the same sequence, in English. The abstract should be given in indicative, and is up to 600 symbols in length.

5. The abstract text (15 lines) in russian and english shall contain the place of work, education, experience, main range of scientific interests and number of publications.

6. Text section sequence:

▪ **Universal Decimal classification (UDC);**

▪ **paper title;**

▪ **authors** (initials, surname);

▪ **name of organization, address, city, country, postcode, telephone, fax, e-mail** (if the authors are from different organizations, the method of superscript references shall be used);

▪ **section title;**

▪ **the text of the article:** point size 12, normal, paragraph indent 1 cm, full justification;

▪ **subtitle.**

When drawing up the article one should use generally accepted terms, units and symbols. All designations being used by the authors shall be determined at their first appearance in the text.

When the article is typed on the computer, all Latin designations of physical quantities (*A, I, d, h,* etc.) shall be typed in italic, Greek designations, names of functions (β, sin, exp, lim), chemical elements (H_2O) and units (MW/cm^2) — in upright (normal) font. The symbols ($\Re$, $\wp$, $\otimes$, $\in$, etc.) shall be specified in the manuscript margin.

Tables, figures, photos (black-and-white only) shall be placed inside the text and be consecutive over the article and have own titles. Notation numbering in figures shall be given clockwise (counter-clockwise) (for drawings) or from top to bottom (from bottom to top) (in numerical order). No figure or diagram plotting by Microsoft Word tools **is allowed.**

Formulae shall be constructed by means of the integrated formula editor (Math Type, Microsoft Equation) and numbered in parentheses (2), centre-aligned; notation (letters) deciphering in formulae is given as they are mentioned therein. References numbering shall be given in square brackets [3].

If is not allowed to denote different notions by a common letter. Indexes for literal signs in the article text are given in Lation or Russian only (for example, in a Russian-written paper ane should use T_m — melting point).

References in the reference list shall be placed in the sequence with which they are mentioned in the text and shall be written according to the following rules:

▪ **for books:** surname and initials of the author(s), title of the book, then the place of publication, publishing house, year (for proceedings of conferences — city, country, year). For example: Landau L. D., Lifshits E. M. Quantum Mechanics. Moscow, "Nauka", 1988. Or: Elton R. C. X-Ray Lasers. Boston: Academic Press, 1990;

▪ **for articles** in a journal, collection, newspaper: initials of the author(s), title of the article, name of the journal (collection), year, volume, No. (or Issue No.), pages. For example: Polyakova A. L., Vassiliev B. M., Kupenko I. N. et al. Variation of the zone structure of semiconductors under pressure // Semiconductor Physics and Technology. 1976. Vol. 9, No. 11. P. 2356–2358. Or: Afanasiev A. M., Optimization of energy release distribution in a reactor by means of "advices of operator" // J. of Nuclear Science and Technology. Physics and Nuclear Reactor Engineering Series. 1986. No. 25. P. 32–36. Or: Mezain I. H. Rolling circuit boards improves soldering // Electronics. 1977. Vol. 34, No. 16. P.193–198;

▪ **for dissertations and dissertation abstracts,** besides the author's surname and initials, one shall indicate the title of the dissertation, degree, place of defence (city) and year, and for preprints — title of the preprint, place of publication, year and number. For example: Gorshkova T. I. Thermodynamic properties and application of certain cerium alloys: Dissertation Abstract. ... Candidate of Chemical Science. Moscow, 1976;

▪ **for patent documentation:** type of the patent document (Authors's certificate or Patent), its number, name of the country issuing the document, index of the international classification of inventions, name of publication where the subject of invention was published, year and number of publication. For example: Author's Certificate 100970 USSR Inc^3 V 251 15/00. Adevice for gripping non-oriented shaft-type parts/Vaulin V. S., Kenaikin B. G. // Discoveries. Inventions. 1983. No. 11.

If the title of a bibliographic reference is to contain four and more authors, all the names can be indicated or only three first names shall be indicated plus the words "et al." The initials in the reference list shall be placed after surnames.

ADRESS OF PUBLISHING OFFICE

Scientific Technical Centre «TATA»
P.O.B. 687, Sarov, Nizhni Novgorod region, 607183, Russia
Phone: +7 (83130) 63107, 97472
Fax: +7 (83130) 63107
Cell phones (office): +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
E-mail: gusev@hydrogen.ru
http://isjaee.hydrogen.ru

1-0-0-0 История альтернативной энергетики

1-1-0-0 История водородной энергетики
1-2-0-0 История водородной экономики
1-3-0-0 История солнечной энергетики
1-4-0-0 История ветроэнергетики
1-5-0-0 История геотермальной энергетики
1-6-0-0 История приливной энергетики
1-7-0-0 История атомно-водородной энергетики

2-0-0-0 Водородная энергетика и транспорт

2-1-0-0 Безопасность водородной энергетики
2-1-1-0 Рекомбинаторы водорода
2-1-2-0 Системы обдува инертными газами
2-1-3-0 Обеспечение безопасной эксплуатации криогенных систем
2-2-0-0 Газоаналитические системы и сенсоры водорода
2-2-1-0 Пьезорезонансные сенсоры водорода
2-2-2-0 Акустические сенсоры водорода
2-2-3-0 Датчики водорода на основе оксида металлов
2-2-4-0 Перспективные сенсорные материалы для детектирования водорода
2-2-5-0 Полупроводниковые датчики водорода
2-2-6-0 Перспективные датчики водорода для водородной энергетики
2-3-0-0 Хранение водорода
2-3-1-0 В углеродных наносистемах
2-3-1-1 Компьютерное моделирование процессов хранения водорода в углеродных наносистемах
2-3-2-0 В инкапсулированном газообразном состоянии
2-3-2-1 В инкапсулированном газообразном состоянии в микросферах
2-3-2-2 В инкапсулированном газообразном состоянии в пенометаллах
2-3-2-3 В инкапсулированном газообразном состоянии в цеолитах
2-3-3-0 В газообразном состоянии под давлением
2-3-3-1 В газообразном состоянии в крупных хранилищах
2-3-3-2 В газообразном состоянии в баллонах
2-3-4-0 В жидком состоянии
2-3-4-1 В криогенном жидком состоянии в стационарных хранилищах. Оборудование для хранения: криогенные емкости, трубопроводы, арматура; криогенно-вакуумные системы, газификаторы. Теплоизоляционные системы: суперизоляция, вакуумно-порошковая теплоизоляция. Вопросы повышения эффективности и надежности теплоизоляции. Контрольно-измерительная аппаратура. Вопросы герметичности криовакуумных объектов.
2-3-4-2 В криогенном жидком состоянии на борту транспортных средств. Оборудование для хранения: криогенные емкости, трубопроводы, арматура; криогенно-вакуумные системы, газификаторы. Вопросы повышения эффективности и надежности теплоизоляции. Теплоизоляционные системы: суперизоляция, вакуумно-порошковая теплоизоляция. Контрольно-измерительная аппаратура.
2-3-5-0 В химически связанном состоянии в жидких средах
2-3-6-0 В твердофазном связанном состоянии в интерметаллидах
2-3-7-0 В комбинированных системах
2-3-8-0 В адсорбированном состоянии на криоадсорбентах
2-4-0-0 Методы получения водорода
2-4-1-0 Жидкий водород
2-4-2-0 Метод электролиза
2-4-2-1 Метод высокотемпературного электролиза
2-4-3-0 Метод термохимического разложения воды
2-4-4-0 Метод разложения аммиака
2-4-5-0 Метод каталитической конверсии (риформинга) газообразных и жидких углеводородов
2-4-6-0 Метод неполного окисления углеводородов
2-4-7-0 Высокотемпературный метод (солнечная энергетика, атомная)
2-4-8-0 Гидраты, их разведка, добыча и применение
2-5-0-0 Транспортирование водорода
2-5-1-0 Транспортирование жидких криогенных продуктов по трубопроводам. Охлаждение магистралей криогенных систем. Физические и расчетные модели определения времени охлаждения
2-5-2-0 Неустановившиеся процессы в криогенных системах
2-6-0-0 Конструкционные материалы
2-6-1-0 Водород в металлах и сплавах
2-6-1-1 Системы наводораживания конструкционных материалов
2-6-2-0 Газары. Применение газаров в морском флоте, авиации, автомобилестроении
2-6-3-0 Новые конструкционные материалы для объектов альтернативной энергетики
2-6-4-0 Компьютерное моделирование материалов с заданными свойствами
2-6-5-0 Водородостойкие конструкционные стали
2-6-6-0 Электропечи для термовакуумных процессов
2-6-6-1 Вакуумные электропечи сопротивления
2-6-7-0 Нейтронно-структурный анализ
2-7-0-0 Транспортные средства на водородном топливе
2-7-1-0 Ракеты-носители и ракетные двигатели
2-7-2-0 Космические корабли
2-7-2-1 Космические электрохимические генераторы
2-7-3-0 Авиация
2-7-4-0 Подводные лодки
2-7-5-0 Автомобили
2-7-6-0 Железнодорожный транспорт
2-7-7-0 Мотоциклы, мотороллеры
2-7-8-0 Водный транспорт
2-7-9-0 Сельскохозяйственная техника: тракторы, комбайны
2-7-10-0 Техника для инвалидов
2-7-11-0 Средства МЧС и пожарная техника
2-7-12-0 Легковые автомобили представительского класса
2-7-13-0 Военная техника
2-7-14-0 Подземные поезда
2-7-15-0 Спортивные средства: велосипеды, самокаты и т. д.
2-8-0-0 Термодинамический анализ и энергетика получения водорода
2-9-0-0 Экономика водородной энергетики
2-9-1-0 Технико-экономическая эффективность использования водорода
2-9-2-0 Технико-экономическая эффективность процессов хранения водорода
2-9-3-0 Технико-экономическая эффективность транспортировки водорода
2-10-0-0 Технологии безопасного использования водорода на борту транспортных средств
2-11-0-0 Топливные элементы
2-11-1-0 Топливные элементы с твердополимерным электролитом
2-11-2-0 Твердооксидные высокотемпературные топливные элементы
2-11-3-0 Расплавные карбонатные топливные элементы
2-11-4-0 Топливные элементы с предварительной обработкой водородсодержащего топлива
2-11-5-0 Компьютерное моделирование функционирования топливных элементов
2-11-6-0 Применение топливных элементов в бытовой и компьютерной технике
2-11-7-0 Устройства питания на топливных элементах с конверсией метанола на водород для портативных приборов

2-11-8-0 Мембраны для топливных элементов
2-11-9-0 Бортовые конверторные устройства преобразования органических веществ в водород
2-12-0-0 Методы получения синтез-газа
2-12-1-0 Адиабатическая конверсия природного газа
2-13-0-0 Водородные автозаправочные станции
2-14-0-0 Водород для энергообеспечения зданий, сооружений, жилых домов: водородные миниэлектростанции на базе топливных элементов

3-0-0-0 Атомная энергетика

3-1-0-0 Атомно-водородная энергетика
3-1-1-0 Высокотемпературные газовые реакторы (ВТГР) для производства водорода высокотемпературными ($T = 1000$ °C) методами
3-1-2-0 Быстрые реакторы с натриевым охлаждением (БН) для получения среднетемпературного тепла ($T = 500$ °C), производства синтетического газа и водорода
3-1-3-0 Быстрые реакторы со свинцовым охлаждением (БРЕСТ) как реакторы следующего поколения для получения высокотемпературного тепла ($T > 500$ °C)
3-2-0-0 Атомная энергетика для транспортных средств
3-2-1-0 Радионуклидные источники тепла
3-2-2-0 Радионуклидные термоэлектрические генераторы
3-3-0-0 Термо- и радиационно-стимулированные фазовые превращения в сплавах внедрения (карбидах, нитридах, нитридогидридах, карбогидридах и гидридах переходных металлов, высокотемпературных сверхпроводящих материалах, интерметаллических соединениях)

4-0-0-0 Солнечная энергетика

4-1-0-0 Солнечно-водородная энергетика
4-1-1-0 Материалы для солнечно-водородной энергетики
4-2-0-0 Солнечные электростанции
4-2-1-0 Кремниевые солнечные электростанции
4-2-2-0 Космические солнечные станции
4-2-3-0 Фотоэлементы
4-2-4-0 Фотовольтаический эффект в полупроводниковых структурах. Фотоэлектрические модули
4-2-5-0 Фотоэлементы для бытовой и компьютерной техники
4-3-0-0 Солнечный транспорт
4-3-1-0 Солнечный парус для космических аппаратов
4-3-2-0 Солнцемобили. Солнечные двигатели
4-3-3-0 Солнечная авиация
4-4-0-0 Наземные солнечные станции
4-4-1-0 Солнечные коллекторы
4-5-0-0 Солнечные города
4-5-1-0 Солнечный дом
4-5-2-0 Солнечные холодильные установки
4-5-3-0 Солнечные модули и батареи. Солнечные батареи с постоянной ориентацией на солнце
4-5-4-0 Солнечные водоподъемные системы
4-5-5-0 Гелиоэнергетические установки
4-6-0-0 Солнечные металлургические заводы
4-6-1-0 Концентраторы солнечного излучения

5-0-0-0 Ветроэнергетика

5-1-0-0 Ветроводородная энергетика
5-2-0-0 Электрогенераторы для ветроэнергетики
5-3-0-0 Ветроэнергетическое оборудование
5-4-0-0 Ветроэнергетические установки. Тепловые аккумуляторы
5-5-0-0 Ветрогелиоэнергетические установки

6-0-0-0 Приливная энергетика и энергетика морских течений

6-1-0-0 Энергетика морских волн
6-2-0-0 Энергетика морских течений

7-0-0-0 Геотермальная энергетика

7-1-0-0 Геотермальные установки
7-1-1-0 Модульные геотермальные электростанции
7-1-1-1 Сепараторы, расширители и сепараторы-пароcборники для геотермальных электростанций
7-1-2-0 Модульные геотермальные тепловые станции

8-0-0-0 Взрывная энергетика

8-1-0-0 Компьютерное моделирование задач взрывной энергетики
8-1-1-0 Постановки задач взрывной энергетики
8-1-2-0 Подвижные лагранжево-эйлеровы сетки
8-2-0-0 Взрывная дейтериевая энергетика
8-3-0-0 Взрывная энергетика для синтеза новых веществ
8-3-1-0 Синтез и спекание материалов взрывом. Взрывные камеры. Ударно-волновое спекание материалов. Компьютерное моделирование процессов ударно-волнового спекания материалов
8-4-0-0 Теория взрывчатых веществ
8-5-0-0 Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны
8-6-0-0 Взрывные технологии
8-7-0-0 Энергетические материалы и физика детонации
8-8-0-0 Уравнения состояния и фазовые переходы
8-9-0-0 Динамическая прочность материалов

9-0-0-0 Энергия биомассы

9-1-0-0 Биогазовые установки
9-2-0-0 Термохимические газогенераторы

10-0-0-0 Малые и микрогидроэлектростанции

10-1-0-0 Оборудование малых и микрогидроэлектростанций
10-1-1-0 Гидроэнергетическое оборудование для малых ГЭС
10-2-0-0 Деривационные микрогидроэлектростанции

11-0-0-0 Экологические аспекты альтернативной энергетики

11-1-0-0 Парниковый эффект. Новости Межправительственной комиссии по изменению климата (IPCC)
11-2-0-0 Экологические проблемы промышленных мегаполисов
11-2-1-0 Экология воздушной среды и космического пространства
11-2-2-0 Экология водных ресурсов
11-3-0-0 Проблемы вредных выбросов в атмосферу тепловыми электрическими станциями
11-4-0-0 Проблемы загрязнения почвы традиционными энергоносителями при их добыче, транспортировке и употреблении
11-5-0-0 Проблемы освещения мегаполисов

12-0-0-0 Экономические аспекты и законодательная база альтернативной энергетики и экологии

12-1-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики России
12-2-0-0 Законодательное обеспечение инновационного развития водородной энергетики
12-3-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики стран СНГ
12-4-0-0 Инвестиционная привлекательность различных стран мира и фирм в области альтернативной энергетики
12-5-0-0 Запасы традиционных энергоресурсов стран экспортеров и мировые запасы
12-6-0-0 Государственные научно-технические программы развития водородной энергетики
12-7-0-0 Законодательная база экологии

13-0-0-0 Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики

13-1-0-0 Аккумулирование электрической энергии
13-2-0-0 Сверхпроводящие материалы. Сверхпроводимость. Сверхпроводимость в энергетике
13-3-0-0 Новые циклы и схемы термотрансформаторов
13-3-1-0 Комбинированная выработка электроэнергии, тепла, холода (polygeneration)
13-4-0-0 Экономический анализ в альтернативной энергетике

14-0-0-0 Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики и экологии

14-1-0-0 Наносистемы: синтез, свойства, применение
14-2-0-0 Фуллереновые структуры и углеродные наноматериалы для теплоизоляции
14-3-0-0 Фуллереновые структуры и углеродные наноматериалы для сенсоров водорода
14-4-0-0 Компьютерное моделирование синтеза углеродных наноматериалов с заданными свойствами

14-5-0-0 Углеродные наноструктуры для автотранспорта

15-0-0-0 Информация в области альтернативной энергетики

15-1-0-0 Деятельность ведущих международных ассоциаций
15-2-0-0 Обзор периодических изданий
15-3-0-0 Обзор ведущих интернет-ресурсов
15-4-0-0 Научные биографии ведущих ученых мира
15-5-0-0 Научные фонды, научные проекты
15-6-0-0 Информация о Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология»
15-7-0-0 Международные научные конференции
15-8-0-0 Рекламные материалы инвестиционных фирм и фирм производителей
15-9-0-0 Обзор новых научных книг
15-10-0-0 Обзор новых патентов

16-0-0-0 Криогенные транспортные средства

16-1-0-0 На инертных газах для опасных объектов
16-2-0-0 Криогенный азотный транспорт: пожарные автомобили, служебные автомобили аэропортов, складов для горючесмазочных материалов, автомобили для взрывоопасных химических производств
16-3-0-0 Азотные автомобили легковые
16-4-0-0 Азотные автомобили грузовые
16-5-0-0 Криогенные азотные поезда для проезда по заповедникам и взрывоопасным районам
16-6-0-0 Криогенные азотные корабли

17-0-0-0 Применение гелия и специальных материалов в транспортных средствах

17-1-0-0 Дирижабли для перевозки крупногабаритных грузов
17-2-0-0 Дирижабли для контроля за чрезвычайными ситуациями в мегаполисах: автоинспекция, пожарная безопасность, антитерроризм, наблюдение за техническим и экологическим состоянием промышленных зданий и сооружений. Энергонадзор (контроль тепловых утечек зданий в масштабе города)
17-3-0-0 Пожарные, нейтрализационные, полицейские дирижабли

18-0-0-0 Термоградиентная энергетика

19-0-0-0 Ледниковая энергетика

19-1-0-0 Применение льда в энергетике. Ледяные электростанции
19-2-0-0 Использование холода вечной мерзлоты для термостатирования бытовых и технических объектов
19-3-0-0 Физико-химические свойства льда
19-4-0-0 Теплофизические свойства льда
19-5-0-0 Термодинамические основы получения и применения льда
19-6-0-0 Оборудование для исследования льда
19-7-0-0 Установки для получения льда
19-8-0-0 Способы и механизмы экстренного вскрытия льда для средств спасения подводных аппаратов и сухопутных транспортных средств, терпящих бедствие
19-9-0-0 Бинарный лед и его применение в науке и технике
19-10-0-0 Применение льда для создания инженерно-технических и архитектурных сооружений
19-11-0-0 Динамика и прочность льда. Динамика хрупкого разрушения. Экспериментальные методы динамической механики разрушения льда
19-12-0-0 Численные и смешанные численно-экспериментальные методы динамической механики разрушения льда
19-13-0-0 Способы удаления ледяных покрытий на водных объектах
19-14-0-0 Аккумулирование холода и применение энергии льда в быту и для промышленных объектов
19-15-0-0 Транспортировка айсбергов и получение пресной воды для нужд населения и промышленности

20-0-0-0 Катализ в альтернативной энергетике

20-1-0-0 Каталитические методы синтеза альтернативного топлива (реакция Фишера – Тропша и пр.)
20-2-0-0 Катализ в совмещенных схемах «производство энергии и получение полезных продуктов из природного газа»
20-3-0-0 Катализ в генерации рабочего тела в газотурбинных установках как эффективная альтернатива факельному методу генерации
20-4-0-0 Катализ в топливных элементах
20-5-0-0 Катализ в процессах получения синтез-газов и водорода
20-6-0-0 Каталитические методы очистки водорода
20-7-0-0 Катализ в очистке промышленных газовых выбросов от энергетических систем
20-8-0-0 Катализ в системах очистки технических вод
20-9-0-0 Фотокаталитические и электрокаталитические методы получения водорода
20-10-0-0 Разработка и исследование свойств материалов для формирования каталитических слоев в топливных элементах
20-11-0-0 О механизмах каталитического действия. Влияние природы металлов и степени их окисления на каталитическую активность
20-12-0-0 Нанокомпозиты для применения в качестве катализаторов. Влияние размерного фактора на каталитическую активность
20-13-0-0 Альтернативные катализаторы без применения платины
20-14-0-0 Проблемы отравления катализаторов
20-15-0-0 Носители катализаторов: дизайн, синтез, свойства
20-16-0-0 Каталитические слои для топливных элементов в планарном исполнении
20-17-0-0 Золь-гель метод для получения катализаторов и носителей катализаторов

21-0-0-0 Образование и научно-исследовательские центры в области альтернативной энергетики

21-1-0-0 Образовательные программы в области водородной экономики
21-2-0-0 Водородные технопарки, наукограды

22-0-0-0 Термоядерная энергетика

22-1-0-0 Исследования в области управляемого термоядерного синтеза
22-2-0-0 Рентгеновский термоядерный синтез
22-3-0-0 Пучковый термоядерный синтез
22-4-0-0 Инерциальный термоядерный синтез
22-5-0-0 Изотопный эффект
22-6-0-0 Криогенные тритиевые мишени
22-7-0-0 Мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа ядерных реакций синтеза
22-8-0-0 Международный проект термоядерного энергетического реактора ИТЭР
22-9-0-0 Радиологическая защита и ядерная безопасность
22-10-0-0 Производство радиоизотопов и их применение
22-11-0-0 Топливный цикл и экология
22-12-0-0 Проектирование, строительство и эксплуатация ядерных исследовательских и энергетических реакторов
22-13-0-0 Промышленное производство компонентов и материалов, необходимых для использования в ядерных реакторах и их топливных циклах
22-14-0-0 Снятие с эксплуатации, дезактивация и обращение с отходами энергетических реакторов
22-15-0-0 Исследования в области технологии производства лазеров и их применения
22-16-0-0 Системы ТОКАМАК
22-17-0-0 Промежуточные системы с магнитным удержанием

23-0-0-0 Экологический туризм

23-1-0-0 Научно-техническая база развития экологического туризма
23-1-1-0 Водородная экономика и развитие экологического туризма
23-1-2-0 Альтернативная энергетика и развитие экологического туризма

24-0-0-0 Философские проблемы альтернативной энергетики и экологии

25-0-0-0 Молодежь в науке и технике альтернативной энергетики и экологии

1-0-0-0 History of hydrogen energy

1-1-0-0 History of hydrogen energy
1-2-0-0 History of hydrogen economy
1-3-0-0 History of solar energy
1-4-0-0 History of window energy
1-5-0-0 History of geothermal energy
1-6-0-0 History of energy of tides
1-7-0-0 History of atomic-hydrogen energy

2-0-0-0 Hydrogen energy and transport

2-1-0-0 Safety of hydrogen energy
2-1-1-0 Hydrogen recombinators
2-1-2-0 Systems of inert gas blowing off
2-1-3-0 Ensuring of the safe operation of cryogenic systems
2-2-0-0 Gas analytical systems and hydrogen sensors
2-2-1-0 Piezoresonant hydrogen detectors
2-2-2-0 Acoustic hydrogen sensors
2-2-3-0 Oxide metal-based hydrogen sensors
2-2-4-0 Promising sensor materials for hydrogen sensing
2-2-5-0 Semiconductor hydrogen sensors
2-2-6-0 Promising hydrogen sensors for hydrogen energy
2-3-0-0 Hydrogen storage
2-3-1-0 Hydrogen storage in carbon nanosystems
2-3-1-1 Computer simulation of hydrogen storage processes in carbon nanosystems
2-3-2-0 Hydrogen storage in an incapsulated gaseous state
2-3-2-1 Hydrogen storage in an incapsulated gaseous state in microspheres
2-3-2-2 Hydrogen storage in an incapsulated gaseous state in foam metals
2-3-2-3 Hydrogen storage in an incapsulated gaseous state in zeolites
2-3-3-0 Hydrogen storage in gaseous state under pressure
2-3-3-1 Hydrogen storage in gaseous state in large reservoirs
2-3-3-2 Hydrogen storage in gaseous state in tank
2-3-4-0 Hydrogen storage in liquid state
2-3-4-1 Hydrogen storage in cryogenic liquid state in store parks. Storage equipment: cryogenic vessels, pipelines, fittings; vacuum-cryogenic systems, gasificators. Heat insulating systems: super insulation, vacuum-powder heat insulation. Points of increasing of efficiency and reliability of heat insulation. Instrumentation
2-3-4-2 Hydrogen storage in cryogenic liquid state on board the vehicles. Storage equipment: cryogenic vessels, pipelines, fittings; vacuum-cryogenic systems, gasificators. Points of increasing of efficiency and reliability of heat insulation. Heat insulation systems: super insulation, vacuum-powder heat insulation. Instrumentation
2-3-5-0 Hydrogen storage in chemically-bonded state in liquid media
2-3-6-0 Hydrogen storage in solid phase state in intermetallic compounds
2-3-7-0 Hydrogen storage in combined systems
2-3-8-0 Hydrogen storage in adsorbed state in cryogenic adsorbents
2-4-0-0 Hydrogen production methods
2-4-1-0 Liquid hydrogen production
2-4-2-0 Electrolytic process of hydrogen production
2-4-2-1 Method of high-temperature electrolysis
2-4-3-0 Hydrogen production via thermochemical dissociation of water
2-4-4-0 Hydrogen production by ammonia decomposition
2-4-5-0 Method of catalytic conversion (reforming) of gaseous and liquid hydrocarbons
2-4-6-0 Hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons
2-4-7-0 High-temperature process for hydrogen production (solar energy, atomic energy)
2-4-8-0 Hydrates: their development, production and application
2-5-0-0 Hydrogen transport
2-5-1-0 Transport of liquid cryogenic products by pipelines. Cooling of cryogenic system mains. Physical and simulation models for measuring the cooling period
2-5-2-0 Transient processes in cryogenic systems
2-6-0-0 Structural materials
2-6-1-0 Hydrogen in metals and alloys
2-6-2-0 Gasars. Application of gasars in marine and air fleet, motor-car construction
2-6-3-0 New structural materials for renewable energy structures
2-6-4-0 Computer simulation of materials with specified characteristics
2-6-5-0 Hydrogen-resistant structural materials
2-6-6-0 Electrical furnaces for thermovacuum processes
2-6-6-1 Vacuum resistance furnaces
2-6-7-0 Neutron-structural analysis
2-7-0-0 Hydrogen fuel vehicles
2-7-1-0 Missile carriers
2-7-2-0 Space ships
2-7-2-1 Space electrochemical generators
2-7-3-0 Aeronautics
2-7-4-0 Submarines
2-7-5-0 Trucks, cars
2-7-6-0 Railroad
2-7-7-0 Motorcycles, motor scooters
2-7-8-0 Waterway vehicles
2-7-9-0 Agricultural machines: tractors, combines
2-7-10-0 Cars for disable people
2-7-11-0 Emergency technique and fire engines
2-7-12-0 Representative-type passenger cars
2-7-13-0 Military equipment
2-7-14-0 Underground trains
2-7-15-0 Sport vehicles: cycles, self-means
2-8-0-0 Thermodynamic analysis and hydrogen production energy
2-9-0-0 Hydrogen energy economy
2-9-1-0 Technical and economical efficiency of hydrogen application
2-9-2-0 Technical and economical efficiency of hydrogen storage
2-9-3-0 Technical and economical efficiency of hydrogen transport
2-10-0-0 Safe application of hydrogen on board the vehicle
2-11-0-0 Fuel cells
2-11-1-0 Fuel cells with a solid polymeric electrolyte
2-11-2-0 High-temperature solid oxide fuel cells
2-11-3-0 Fused carbonate — based fuel cells
2-11-4-0 Fuel cells based on pretreated hydrogen-rich fuel
2-11-5-0 Computer simulation of fuel cell operation
2-12-0-0 Synthesis-gas production methods
2-12-1-0 Adiabatic conversion of the natural gas
2-13-0-0 Hydrogen filling stations
2-14-0-0 Hydrogen for providing buildings, structures and houses with energy. Micro hydrogen power plants based on fuel cells

3-0-0-0 Atomic energy

3-1-0-0 Atomic-hydrogen energy

3-1-1-0 High-temperature gas reactors (HTGR) for hydrogen production via high-temperature processes
3-1-2-0 Fast reactors with sodium cooling (SC) to produce mid-temperature heat, and synthesis gas and hydrogen
3-1-3-0 Fast reactors with lead cooling as reactors of future generation to produce high-temperature heat

3-2-0-0 Atomic energy for vehicles
3-2-1-0 Radionuclide heat sources
3-2-2-0 Radionuclide thermoelectric generators
3-3-0-0 Thermo- and radiation stimulated phase transformation in alloys incorporated (carbides, nitrides, nitrides-hydrides, carbohydrides and hydrides of transition metals, hi-temperature, super-conducting materials, intermetallic composition)

4-0-0-0 Solar energy

4-1-0-0 Solar-hydrogen energy
4-1-1-0 Materials for solar-hydrogen energy

4-2-0-0 Solar thermal plants
4-2-1-0 Silicone solar thermal electric plants
4-2-2-0 Space solar stations
4-2-3-0 Photoelectric cell
4-2-4-0 Photovoltaic effect in semiconductor structures. Photoelectric modules
4-2-5-0 Photoelectric cell for home and computer technology

4-3-0-0 Solar transport
4-3-1-0 Solar sail for space vehicles
4-3-2-0 Solar cars. Solar engines
4-3-3-0 Solar aircraft

4-4-0-0 Ground solar stations
4-4-1-0 Solar collectors

4-5-0-0 Solar cities
4-5-1-0 Solar buildings
4-5-2-0 Solar refrigerators
4-5-3-0 Solar modules and cells. Solar cells with permanent orientation to the Sun
4-5-4-0 Solar water-lifting systems
4-5-5-0 Solar energy units

4-6-0-0 Solar metallurgical plants
4-6-1-0 Solar radiation concentrators

5-0-0-0 Wind energy

5-1-0-0 Hydrogen-wind energy
5-2-0-0 Electric generators for wind energy
5-3-0-0 Wind energy equipment
5-4-0-0 Wind energy plants. Heat collectors
5-5-0-0 Wind-solar energy plants

6-0-0-0 Tide energy and sea tide energy

6-1-0-0 Sea waves energy
6-2-0-0 Sea tide energy

7-0-0-0 Geothermal energy

7-1-0-0 Geothermal plants
7-1-1-0 Modal geothermal power plants
7-1-1-1 Separators, expanders and steam-collector and separators for geothermal power plants
7-1-2-0 Modal geothermal thermal power plants

8-0-0-0 Explosion energy

8-1-0-0 Computer simulation of problems for explosion energy
8-1-1-0 Setting up problems for explosion energy
8-1-2-0 Mobile Lagrangian and Euler grids

8-2-0-0 Explosion deuterium energy
8-3-0-0 Explosion energy for syntheses of new materials
8-3-1-0 Materials synthesis and sticking by the explosion. Blasting chamber. Material shock-wave sticking. Computer modelling of processes of material shock-wave sticking

8-4-0-0 Explosive theory
8-5-0-0 Extremal state of matter. Detonation. Shock waves
8-6-0-0 Explosion technologies
8-7-0-0 Energy materials and physics of detonation
8-8-0-0 Equations of the state and phase transition
8-9-0-0 Dynamic strength of matter

9-0-0-0 Energy of biomass

9-1-0-0 Biogas plants
9-2-0-0 Thermochemical gas generators

10-0-0-0 Small and micro hydro-power plants

10-1-0-0 Equipment for small and micro hydro-power plants (HPP)
10-1-1-0 Hydroenergetic equipment for small HPP
10-1-2-0 Derivation micro hydro-power plants

11-0-0-0 Ecological aspects of alternative energy

11-1-0-0 Greenhouse gas effect. News of Inter-governmental Commission on climate change (IPCC)
11-2-0-0 Ecological problems of industrial megapolises
11-2-1-0 Ecology of air atmosphere and space
11-2-2-0 Ecology of water resources

11-3-0-0 Problems of unhealthy atmospheric emissions by heat-electric generating plants
11-4-0-0 Problems of groung pollution by energy carriers
11-5-0-0 Problems of megapolise illumination

12-0-0-0 Economical aspects and legislative basis for renewable energy and ecology

12-1-0-0 Legislation basis for renewable energy in Russia
12-2-0-0 Legislation assurance for innovation development of hydrogen energy
12-3-0-0 Legislation basis for renewable energy in CIS
12-4-0-0 Investment attractiveness of various countries and companies in renewable energy
12-5-0-0 Resources of conventional energy sources in exporting countries and world resources
12-6-0-0 National scientific and technological programmes of the development of hydrogen economy
12-7-0-0 Legislation basis for ecology

13-0-0-0 Basic problems of energy and renewable energy

13-1-0-0 Electric energy storage
13-2-0-0 Superconductive materials. Superconductivity. Superconductivity of energy
13-3-0-0 New cycles and schemes for thermotransformers
13-3-1-0 Polygeneration of electrical power, heat and cold

13-4-0-0 Economic analisys in alternative energy

14-0-0-0 Carbon nanostructures for renewable energy and ecology

14-1-0-0 Nanosystems: synthesis, properties, and application
14-2-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for heat insulation
14-3-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for hydrogen sensors
14-4-0-0 Computer simulation of synthesis of carbon nanomaterials with specified properties

15-0-0-0 Information on renewable energy

15-1-0-0 Activities of international associations
15-2-0-0 Review of periodicals
15-3-0-0 Review of leading internet-resources
15-4-0-0 Prominent scientists' biographies
15-5-0-0 Scientific funds and scientific projects
15-6-0-0 Information on the scientific journal for Alternative energy and ecology
15-7-0-0 International scientific conferences

15-8-0-0 Advertising matters of investment companies and manufacturers
15-9-0-0 Review of new scienrific books
15-10-0-0 Review of new patents

16-0-0-0 Cryogenic vehicles

16-1-0-0 Inert gas-based cryogenic vehicles for hazardous structures
16-2-0-0 Cryogenic nitrogen vehicles: fire engines, air port auxiliary vehicles, fuel and lubricant storage, vehicles in dangerously explosive chemical production
16-3-0-0 Passenger nitrogen cars
16-4-0-0 Nitrogen trucks
16-5-0-0 Cryogenic nitrogen trains for travelling over parks and dangerously explosive areas
16-6-0-0 Cryogenic nitrogen ships

17-0-0-0 Application of helium and special materials in vehicles

17-1-0-0 Airships to transfer large-sized cargoes
17-1-1-0 Airships to control states of emergency in megapolises: car inspection, fire safety, terrorism combat, technical and ecological state control of industrial buildings and structures. Energy control (heat leak control in buildings on a city's scale)
17-2-0-0 Fire fighting airships, counteracting, and police airships

18-0-0-0 Thermogradient energy

19-0-0-0 Ice energy

19-1-0-0 Application of ice in energy. Glacial power stations
19-2-0-0 Application of cold of permafrost for thermostatic control of domestic and process structures
19-3-0-0 Physical and chemical properties of ice
19-4-0-0 Thermal properties of ice
19-5-0-0 Thermodynamic basis for production and application of ice
19-6-0-0 Equipment for ice testing
19-7-0-0 Facilities for ice production
19-8-0-0 Methods and machinery for ice emergent break up for safety depth devices and over-land vehicles undergoing disaster
19-9-0-0 Binary ice in science and technique
19-10-0-0 Application of ice for construction of engineering and technical, and architecture structures
19-11-0-0 Ice dynamics and strength. Embrittlement dynamics. Experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
19-12-0-0 Numerical and combined numerical and experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
19-13-0-0 Techniques for removing ice from water reservoirs
19-14-0-0 Cold storage and application of ice energy in homes and industry
19-15-0-0 Transport of icebergs and production of fresh water for domestic and industry application

20-0-0-0 Catalysis for renewable energy

20-1-0-0 Catalytic methods for synthesis of alternative fuel (Fischer-Tropsch processes, etc.)
20-2-0-0 Catalysis in combined schemes «energy generation and production of useful products from natural gas»
20-3-0-0 Catalysis in generation of working fluid in gas turbines as an effective alternative flare generation method
20-4-0-0 Catalysis of fuel cells
20-5-0-0 Catalysis in processes of production of synthesis gas and hydrogen
20-6-0-0 Catalytic methods of hydrogen treatment
20-7-0-0 Catalysis in treating of power reactor waste gases
20-8-0-0 Catalysis in process water treatment systems
20-9-0-0 Photocatalytic and electrocatalytic methods for hydrogen production
20-10-0-0 Development and study of material properties to form catalytic layers in fuel cells
20-11-0-0 On mechanism of catalytic action. Effect of metal nature and degree of oxidation thereof on catalytic activity
20-12-0-0 Nanocomposites for application as catalysts. Effect of dimension factor on catalytic activity
20-13-00 Alternative catalysts with no platinum
20-14-0-0 Problems of catalyst poisoning
20-15-0-0 Catalyst carriers: design, synthesis, and properties
20-16-0-0 Catalytic layers for fuel cells in planar design
20-17-0-0 Sol-gel process for production of catalysts and catalyst carriers

21-0-0-0 Education and scientific research centres in renewable energy

21-1-0-0 Educational programmes in hydrogen economy
21-2-0-0 Hydrogen trading estates and science and research cities

22-0-0-0 Thermonuclear energy

22-1-0-0 Investigations on the controlled thermonuclear fusion
22-2-0-0 X-ray thermonuclear fusion
22-3-0-0 Beam fusion
22-4-0-0 Inertial fusion
22-5-0-0 Isotope effect
22-6-0-0 Cryogenic tritium targets
22-7-0-0 High-pressure targets designed for research of nuon catalysis processes in nuclear fusion
22-8-0-0 International project of thermonuclear fusion reactor, ITER
22-9-0-0 Radiological protection and nuclear security
22-10-0-0 Production of radioisotopes and application
22-11-0-0 Fuel cycle and ecology
22-12-0-0 Design, construction and maintenance of nuclear research and power reactors
22-13-0-0 Production of components and materials required for application in nuclear reactors and fuel cycles thereof
22-14-0-0 TOKAMAK systems
22-15-0-0 Auxiliary magnetocumulative systems

23-0-0-0 Ecological tourism

23-1-0-0 Scientific and technical base for developing of ecological tourism
23-1-1-0 Hydrogen economy and development of ecological tourism
23-1-2-0 Alternative energy and development of ecological tourism

24-0-0-0 Philosophy of alternative energy and ecology

25-0-0-0 Young people in alternative energy and ecology science and technology

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»
Подписано в печать 27.01.07 г.
Формат 60×84/8 Усл. печ. л. ~23,0 Уч.-изд. л. ~20,7 Тираж 3700 экз.
Отпечатано в типографии ООО НТЦ «ТАТА» г. Саров Нижегородской обл.
Цена договорная

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы» (индекс 44525 «Альтернативная энергетика и экология») и каталог «Роспечать» (индекс 10337 «Альтернативная энергетика и экология»)