

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

47'2010

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета
По информационной политике Украины
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, канд. техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, канд. ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.
В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

Харьков 2010

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 47. – 138 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 9 від 13.11.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

Від редакторів спеціального тематичного випуску
«Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології.»
Вісника Національного технічного університету «ХПІ»

До уваги працівників наукових установ, промислових підприємств і організацій, вищих навчальних закладів, аспірантів і студентів, професійна діяльність яких спрямована на вирішення проблем, пов'язаних з різноманітними аспектами створення наукових основ, виробництвом, діагностикою та експлуатацією продукції в такій інноваційній сфері, як наноматеріали, пропонується спеціальний тематичний випуск Вісника Національного технічного університету «ХПІ».

Подальший розвиток технологій і створення нової генерації виробів неможливі без використання нанотехнологій і наноматеріалів, тому в провідних технічно розвинених країнах непересічну увагу приділяють завданням по створенню науково-методичного і технологічного базису наноіндустрії на підставі широкого залучення результатів фундаментальних і прикладних досліджень та розвитку промислово-технологічної інфраструктури наноіндустрії. Вирішення величезних завдань цього пріоритетного науково-технічного напрямку можливе лише за консолідованого погляду суспільства на безальтернативність нанотехнологічного майбуття, а реалізація такої концепції вимагає плідної співпраці широких верств наукової спільноти України і зарубіжжя, створення науково-навчальних центрів і розгалуженої системи підготовки висококваліфікованих наукових та інженерних кадрів у вишах, обґрунтованої оцінки потенційних економічних, екологічних, соціальних і науково-технічних ризиків інноваційної діяльності, створення привабливих інвестиційних бізнес-планів і широкого залучення інвестиційних джерел. Безумовно, консолідації зусиль науковців і виробничників сприятиме Державна науково-технічна програма «Нанотехнології і наноматеріали» на 2010 – 2014 роки, яка надасть імпульс розвитку фундаментальних і прикладних досліджень, створенню новітніх технологій в наукових і вищих навчальних закладах, сприятиме підготовці фахівців для багатьох галузей промислового комплексу України. Ми щиро вдячні провідним науковцям України за допомогу у підготовці та рецензуванні публікацій для спеціального випуску Вісника НТУ «ХПІ», які заплановані до апробації на міжнародній конференції “Nanotechfest-2010”.

Проф. Марченко А.П., проф. Сахненко М.Д.

Н.А. АЗАРЕНКОВ, докт. физ.-мат. наук, член-корреспондент НАНУ,
ХНУ им. В.Н. Каразина,

В.Н. БЕРЕСНЕВ, докт. физ.-мат. наук, ХНУ им. В.Н. Каразина,

В.Н. ВОЕВОДИН, докт. физ.-мат. наук, ННЦ «ХФТИ» НАНУ

В.Г. КИРИЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук, ХНУ им. В.Н. Каразина,

Г.П. КОВТУН, докт. физ.-мат. наук, ННЦ «ХФТИ» НАНУ

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, ХНУ им. В.Н. Каразина,

В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, ХНУ им. В.Н. Каразина,

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В АТОМНОЙ ТЕХНИКЕ

Представлені результати дослідження, розробки та використання наноматеріалів в ядерній енергетиці та техніці. Наведено основні властивості наноструктурних матеріалів. Розглянуто перспективи створення наноструктурних матеріалів і покриттів конструкційних елементів АЕС з покращеними механічними властивостями (твердість та міцність), підвищеними корозійною та радіаційною стійкістю. Сформульовано основні проблеми, що виникають при розробці дисперсійно-зміцнених оксидами сталей, створенні на металічній чи керамічній основі поруватих і каркасних структур, фільтрів та мембран, розробці наноструктурних надпровідників, створенні нанокомпозитних покриттів та магнітних матеріалів.

The review of results of the investigations, researchers and using of nanomaterials in nuclear energetic and engineering are presented. The basic properties of nanostructure materials are adduced. The perspectives of creating of nanostructure materials and coating for constructive elements AES with increasing hardness and strength, increasing corrosion and radiation stability are considered. The principal problems which arise under under elaboration of strengthening oxide disperse steels and porous ceramics, frames, filters and membranes, elaboration of nanostructure superconductors and magnetic nanocomposites, nanocomposite coatings are considered.

В ядерной энергетике и ядерной промышленности очень важна проблема модернизации топливных и конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов [1, 2]. Нанотехнологии в последнее время стали применяться практически во всех сферах новейших технологий и по сути дела превратились в междисциплинарную область науки и техники. В атомной отрасли нанотехнологии применялись при создании топливных и конструкционных материалов на основе качественного изменения свойств материалов при переходе в нанометрический диапазон размеров [3, 4]. Субмикронные и нанокристаллические металлические и керамические материалы широ-

ко используются в настоящее время в качестве конструкционных элементов и функциональных слоев в современных микроэлектронных устройствах, деталях авиакосмической техники, а также в качестве износостойких покрытий в обрабатывающей промышленности [5].

Области применения нанотехнологий в атомной энергетике охватывают практически весь круг проблем ядерного топливного цикла:

- Создание нового ядерного топлива с нанодобавками, для активной зоны АЭС. Создание нового класса уран-плутониевого оксидного (МОКС) топлива. Освоение торий-уранового цикла.

- Создание нанодисперсных материалов конструкционного и функционального назначения. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали.

- Исследование и разработка материалов для быстрых реакторов и будущих реакторов 4-ого поколения. Исследование радиационно-индуцированной микроструктуры. Микроструктурные предсказания возможности продления срока эксплуатации реакторов: корпуса, внутрикорпусные стали.

- Наномембраны и нанофильтры для технологий обращения с ОЯТ

- Разработка метрологического обеспечения использования наноматериалов для ядерных установок.

- Нанодатчики и наносенсоры для АСУ ТП АЭС. Повышение тактико-технических характеристик систем безопасности и охраны АЭС

- Наноструктурированные материалы blankets и стенки ТЯР.

- Наноструктурные сверхпроводники.

- Нанокompозитные материалы и покрытия.

Ядерное топливо с нанометрическими структурами. Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новых ядерных энерготехнологий на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС-топливом. Из всех типов быстрых реакторов промышленно освоенными на сегодня являются реакторы с натриевым теплоносителем. Одним из условий повышения эффективности работы АЭС является увеличение глубины выгорания ядерного топлива. Для обеспечения глубоких выгораний топлива необходимо создание крупнокристаллических структур ядерного топлива с контролируемой пористостью.

Дисперсно-упрочненные оксидами ферритно-мартенситные стали. Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах требует повышения степени выгорания топлива до

18 – 20 % без снижения параметров теплоносителя. При решении этой проблемы возникает необходимость создания нового класса радиационно-стойких металлических материалов, упрочненных наночастицами оксидов металлов. Эти материалы должны удовлетворять таким требованиям:

- иметь низкую ползучесть при температурах до 970 К и стабильность размеров, долговечность ~ 9 лет;
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению. Доза облучения: ~ 250 сна;
- обеспечить радиационную стойкость материала оболочки при повышенных характеристиках жаропрочности;
- иметь высокие механические свойства при 970 К – предел прочности > 300 МПа, предел длительной прочности > 120 МПа;
- обладать высоким сопротивлением коррозии и химическую совместимость с топливом.

Создание и использование нового класса ферритно-мартенситных радиационно-стойких сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали), соответствует глобальной задаче создания конструкционных материалов, упрочненных высокодисперсными неметаллическими частицами (наночастицами). Впечатляющие характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости позволяют планировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора.

Нанокорпусы и пористая нанокерамика. Важным направлением в нанотехнологиях является создание из различных функциональных материалов пористых нанокорпусов с толщиной стенки отдельных пор 10 – 100 нм и размером ячейки до 1000 нм, например нанокорпуса из бериллия с низкой плотностью.

Наномембраны и наночистоты. Металлические объемные наночистоты перспективны для использования в системах водоподготовки и очистки теплоносителя реакторов АЭС. Наномембраны, наночистоты, нанокатализаторы используются в технологиях обращения с ОЯТ и РАО, в системах водоподготовки и очистки теплоносителей, дожигания радиолитического водорода, тонкой очистки воздуха и технологических газов. Опытные промышленные установки с использованием наночистоты используются для переработки жидких радиоактивных отходов, очистки газов от радиоактивных аэрозолей.

Сверхпроводящие наноструктурированные материалы. Создание сверхпроводящих материалов в виде наноструктурных сверхпроводников является примером разработки, изначальной целью которой явилось получение объемных наноструктурированных материалов. В результате перехода к нанометрическим структурам удалось в несколько раз увеличить токонесущую способность сверхпроводников, что позволило создать мощные магнитные системы и экономить при этом до 30 % электроэнергии.

Магнитные нанокompозиты. В настоящее время производители проявляют повышенный интерес к нанокompозитным магнитам. Прежде всего, новые магнитные материалы используются в малогабаритных, сверхскоростных электродвигателях и генераторах для авиакосмической, автомобильной и приборостроительной отраслей. Так, на основе эффекта Виганда были созданы магнитные микрокомпозитные материалы на основе сплавов Co – Fe – Nb и Fe – Ni. Разработана технология получения нанокристаллических магнитных материалов методом центробежного распыления расплава. Нанокристаллические магнитные материалы превосходят известные ферриты по магнитной энергии в 6 – 8 раз.

Наноматериалы в системах безопасности. Достижения в области наноматериалов и нанотехнологий открывают новые возможности для повышения характеристик систем безопасности, востребованных рынком. Наиболее перспективны такие направления использования нанотехнологий в системах безопасности: нанодатчики на различных физических принципах: туннельные датчики давления; интеллектуальные датчики «умная пыль» для охраны границ и периметров объектов; датчики обнаружения пожаров.

Нанокompозитные покрытия. Многослойные композиционные покрытия успешно применяются для улучшения и расширения функциональных возможностей многих материалов. Переход на наномасштаб отдельных элементов таких покрытий позволил выйти на принципиально новый уровень эксплуатационных свойств. Примером являются полученные и исследованные новые типы нанокompозитных покрытий на основе систем TiCrN / Ni – Cr – Fe – Si – B и TiAlN / Ni – Cr – Fe – Si – B, полученных путем комбинации плазменно-детонационного, вакуумно-дугового и магнетронного методов осаждения. В результате проведенных исследований элементного и фазового состава поверхности гибридных покрытий, а также измерений твердости и коррозионной стойкости в агрессивных средах, обнаружено значительное повышение физико-механических и химических свойств поверх-

ности при нанесении покрытий комбинированными методами.

В полученных комбинированных покрытиях формируются мелкодисперсные фазы: в твердом растворе TiCrN размер зерен $2,8 \div 4$ нм, а средний размер зерен для фазы TiAlN $18 \div 24$ нм. Нанокompозитные покрытия на основе Ti – Cr – N и Ti – Al – N обладают высокими твердостью и модулем упругости. Обнаружено повышение твердости комбинированных покрытий при достаточно высоком значении модуля упругости: $H = 32 \pm 1,1$ ГПа при $E = 320 \pm 20$ ГПа для покрытия на основе TiCrN; $H = 20,8 \pm 1,8$ ГПа при $E = 342 \pm 18$ ГПа для покрытия на основе TiAlN.

Полученные гибридные покрытия имеют высокую коррозионную стойкость к кислотным и щелочным средам.

Коррозионная стойкость TiAlN / Ni – Cr – B – Si – Fe в солевом растворе резко возрастает (на три порядка выше, чем стойкость подложки из нержавеющей стали и на 2 порядка, чем для TiCrN покрытия).

Нанесение тонких нитридных покрытий TiCrN и TiAlN на порошковую подложку приводит к значительному уменьшению изнашивания поверхности композитного покрытия при трении цилиндра по плоскости в техническом вазелине за счет фазовых преобразований.

Список литературы: 1. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества // Материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ: 21-23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Электросталь). – М.: Наука, 2009. – 357 с. 2. Воеводин В.Н. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. – К.: «Наукова думка», 2006. – 376 с. 3. Путилов А.В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А.В. Путилов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 9 – 10. – С. 6 – 11. 4. Азаренков Н.А. Нанотехнологии и наноматериалы в атомной энергетике / [Н.А. Азаренков, Г.П. Ковтун, С.В. Литовченко и др.] // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур, FMMN'2009»: міжнародна наукова конференція, 2009: збірник наукових праць. – Х.: НФТЦ МОН та НАН України, 2009. – С. 152 – 157. 5. Погребняк А.Д. Структуры и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / [А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев] // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 36 – 64.

Поступила в редколлегию 20.09.10

А.Н. БЕЛОУСОВ, докт. мед. наук, зав. лаб.,

Харьковская медицинская академия последипломного образования

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В МЕДИЦИНЕ

У поточний час нанотехнологія, як новий напрям науки, дозволяє розвивати методи терапії ендогенного синдрому інтоксикації й створювати новий клас біологічно сумісних сорбентів. Продукт нанотехнології – колоїдні частинки магнетиту (Fe_3O_4). Кожна частинка магнетиту є підобластю елементарного магнетиту сферичної форми. Наявність адсорбційного шару у колоїдних часток забезпечує їх високу сорбційну активність. Повна площа сорбційної поверхні колоїдних частинок магнетиту складає 800 – 1200 м²/г. Кожна частинка магнетиту також індукує магнітне поле напруженістю 300 – 400 кА/м. Головна біологічна дія препаратів нанотехнологій спрямована на регулювання метаболізму клітинок. Використання магнітокерованого сорбенту екстракорпоральної гемокорекції у цілому є скоріше методом ефективного й надійного способу активізувати природні процеси детоксикації організму, ніж методом штучної детоксикації. Відсутність протипоказань і непередбачуваних ефектів (гемічних, гемодинамічних, електролітичних, гормональних, імунологічних) створює реальні передумови до використання цього методу в інтенсивній терапії синдрому інтоксикації.

Nowadays nanotechnology as a new direction of science allows to develop therapeutic methods of the endogenous intoxication syndrome and to create a new class of biocompatible sorbents. The product of nanotechnology is colloid magnetite particles (Fe_3O_4). Each magnetite particle is a subdomain elementary magnetite of a sphere shape. The presences of adsorption layer of colloid particles provide a high sorptive activity. Total sorption area of colloid magnetite particles is on average 800 – 1200 m²/g. The each magnetite particles has also magnetic field on average 300 – 400 kA/m which it induction. The main biological action of nanotechnology preparations is direct to regulation of cell metabolism. Using magnet-controlled sorbent the method of extracorporal hemocorrection on the whole is rather the method of effective and reliable way to activate natural processes of detoxication of organism, than the method of artificial detoxication. The absence of contra-indication and incidental effects (haematic, haemodynamic, hormone, electrolytic, immune) creates real predisposition for using this method in intensive therapy of intoxication syndrome.

История нанотехнологии началась не так давно, всего лишь в 1959 году, когда нобелевский лауреат Ричард Фрейман произнес буквально следующее: «Насколько я знаю, ни один физический или химический закон не мешает нам менять взаимное положение атомов» [1].

С момента выступления Ричарда Фреймана перед нобелевским комитетом прошло уже почти 45 лет, и с тех пор человечество уже давно перешло от теории к практике.

Однако до сих пор нанотехнология считается самой загадочной, и в тоже время, самой многообещающей из всех технологий двадцатого столетия. Ис-

черпывающего определения понятия “нанотехнология” пока не существует. По аналогии с микротехнологиями можно сказать, что нанотехнологии оперируют величинами порядка нанометра, т.е. одной миллиардной доли метра. Это ничтожная величина, в сотни раз меньшая длины волны видимого света и сопоставимая с размерами атомов. Поэтому *переход от “микро” к “нано” – не количественный, а качественный, означающий скачок от манипуляции с веществом к манипуляции отдельными атомами.* Хотя разработок и открытий в этой области науки сделано относительно немного, большинство ученых уверяют, что революции осталось ждать недолго. Нанотехнология – настоящий прорыв в науке, да и в жизни вообще [1, 2]. Нанотехнология находится пока в самом начале своего развития, однако уже сейчас ясно, что крохотные наночастицы размером в одну миллионную часть булавочной головки предоставляют огромные возможности в различных областях медицины.

По определению ведущего учёного в данной области Р. Фреймана наномедицина это: «Слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне, используя разработанные наноустройства и наноструктуры» [3].

В *Украине* первые препараты медицинской нанотехнологии синтезированы и запатентованы автором в 1998 году. Это такие препараты, как интракорпоральный биокорректор "ИКББ", магнитоуправляемый сорбент МУС-Б и «Микромаг-Б» [4 – 6].

Основу препаратов составляют коллоидные частицы магнетита (Fe_3O_4) размером от 6 до 12 нм. Наличие адсорбционного слоя обеспечивает наночастицам магнетита высокую сорбционную активность. Суммарная площадь их сорбционной поверхности составляет от 800 до 1200 м²/г, а напряженность магнитного поля, которое индуцируется каждой частицей – 300 – 400 кА/м.

Метод экстракорпоральной гемокоррекции с применением магнитоуправляемого сорбента (МУС-Б) обладает существенным патогенетическим преимуществом над существующими методами детоксикации [7].

Некоторые показатели сорбционной емкости магнитоуправляемого сорбента в различных биологических средах представлены в таблице 1.

Данные таблицы 1 наглядно демонстрируют сорбционную активность наночастиц магнетита относительно солей тяжелых металлов, нитратов, фенола и инертность по отношению к основным электролитам плазмы крови.

Это позволяет использовать МУС-Б для очистки биологических жидкостей организма без угрозы вызвать электролитные расстройства.

Таблица 1

Некоторые данные сорбционной активности МУС-Б* для различного рода веществ, находящихся в жидких средах

Вещество	Жидкие среды		
	H ₂ O	Сыворотка крови	Цельная кровь
Фенол	1 мкг	0,05 мкг	0,05 мкг
Альбумин		отс	отс
Креатинин		отс	отс
Мочевина	отс	отс	отс
Холестерин		10 мкг	10 мкг
T ₃ (трийодтиронин)		отс	отс
Cu	1,75 мкг	2,5 мкг	1 мкг
Ca	отс	отс	отс
K	отс	отс	отс
Na	отс	отс	отс
Cl	отс	отс	отс
Mg	отс	отс	отс
Zn	10 мкг	отс	0,75 мкг
NaNO ₃ (нитраты)	12,5 мкг	10 мкг	отс
Cr	2 мкг	0,49 мкг	0,5 мкг
Pb	1,17 мкг	0,3 мкг	0,19 мкг
Cd	0,48 мкг	0,68 мкг	1,55 мкг
Ig A	500 мкмоль	300 мкмоль	250 мкмоль/л
Ig M	200 мкмоль	350 мкмоль	250 мкмоль/л
Ig G	отс	200 мкмоль	250 мкмоль/л
Мединал	отс	отс	отс
Тиопентал Na	отс	отс	отс

Примечание: * - из расчета 30 мг МУС-Б на 1см³ жидкости.

Следует также отметить, что для магнитоуправляемого сорбента присущ, как сорбционный эффект, так и косвенный (непрямой), который обусловлен действием постоянного магнитного поля создаваемого наночастицами магнетита.

Важным преимуществом МУС-Б является то, что его сорбционные свойства высоко специфические (селективные) и имеют наибольшее сродство к молекулярным компонентам плазмы крови, которые способствуют развитию синдрома эндогенной интоксикации (рис. 1).

Такая селективность магнитоуправляемого сорбента создает предпосылки для возникновения в процессе терапии косвенных саногенетических эффектов.

t – критерий Стьюдента

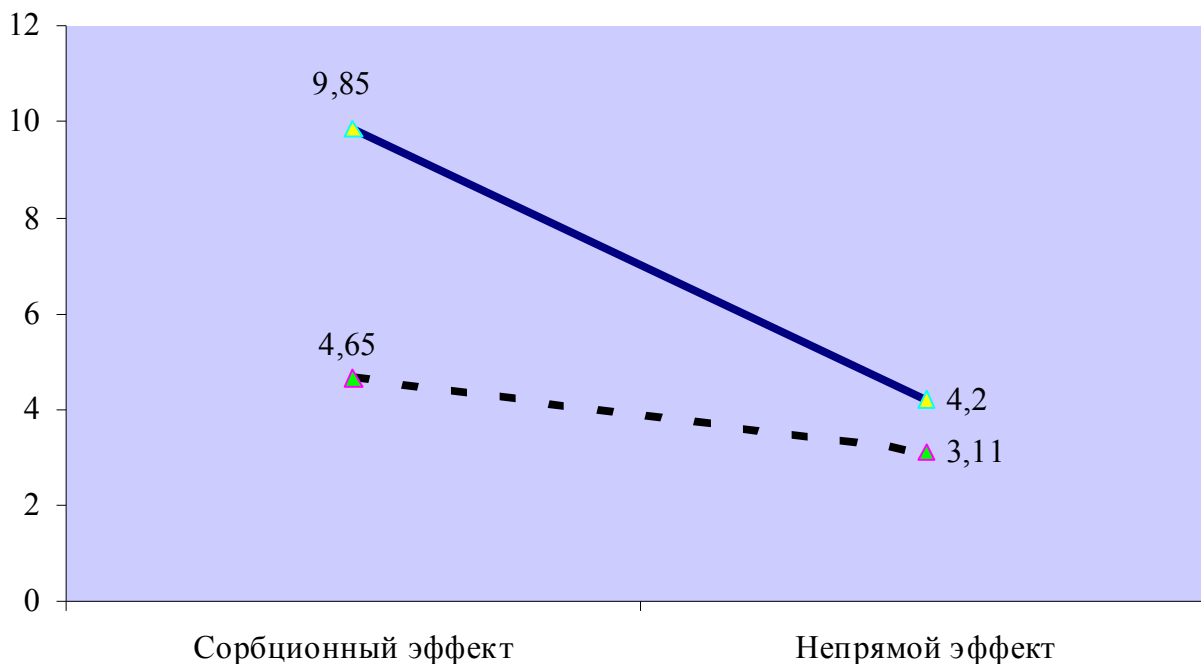


Рис. 1. Комплексный показатель достоверности сорбционного и непрямого эффектов МУС-Б:

————— – больные с токсемией; - - - - - – практически здоровые.

Характерной особенностью метода экстракорпоральной гемокоррекции с применением магнитоуправляемого сорбента является то, что прежде всего метод альтернативен не детоксикационному эффекту, а системной неспецифической биологической модуляции.

Наличие постоянного магнитного поля вокруг наночастиц магнетита позволяет магнитоуправляемому сорбенту не только селективно адсорбировать различного рода вещества по принципу магнитофереза, но и активно влиять на внутриклеточные биохимические процессы.

Активизируя в 1,5 – 2 раза процесс диссоциации оксигемоглобина и повышая при этом отдачу крови кислорода тканям, магнитоуправляемый сорбент восстанавливает биоэлектрический потенциал мембран эритроцитов, улучшает функциональную активность клеток крови, нормализует реологию и микроциркуляцию (рис. 2, 3)

Изменяя гемоглобиновую буферную систему, магнитоуправляемый сорбент универсально корректирует рН и щелочной резерв венозной крови.

Улучшение обменно-метаболических нарушений на клеточном уровне достоверно подтверждено результатами электронно-микроскопических исследований органов ретикулоэндотелиальной системы (печени, почек и легких) в эксперименте.

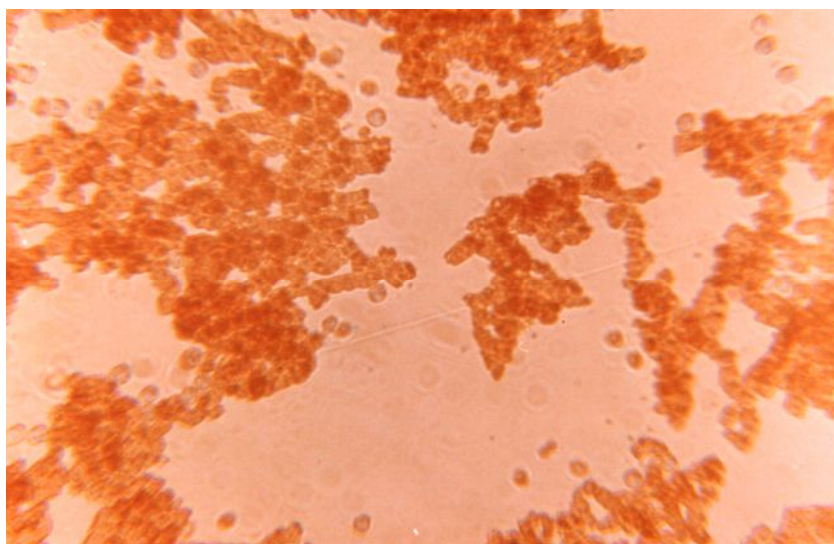


Рис. 2. Исходное состояние эритроцитов (выраженный сладж-синдром) гепаринизированной крови больного К. с токсемией (ув. $\times 200$).

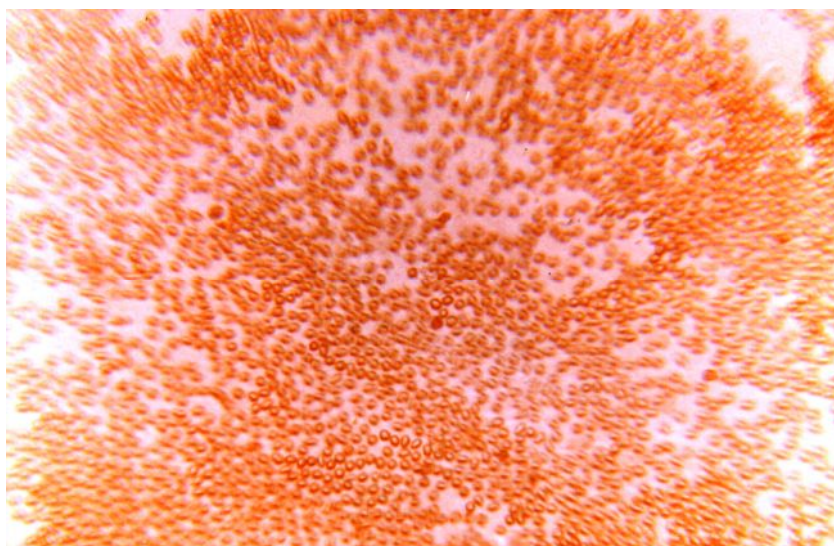


Рис. 3. Состояние эритроцитов (устранение сладж-синдрома) гепаринизированной крови больного К. с токсемией после обработки наночастицами магнетита *in vitro* (ув. $\times 200$)

Восстановление метаболических сдвигов гомеостаза, физико-химических свойств тканевых структур, равновесия между антирадикальными и про-радикальными продуктами характеризуют прямое влияние магнитоуправляемого сорбента на процессы свободнорадикального окисления липидов.

Данный факт предопределяет основное патогенетическое отличие предложенного метода от других видов интенсивной терапии.

Процесс коррекции равновесия между антирадикальными и прорадикальными продуктами обуславливает также активность магнитоуправляемого

сорбента по отношению к патогенным микроорганизмам, и состоянию клеточного звена иммунитета. Вследствие чего в 2 – 3 раза повышается чувствительность патогенных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Corynebacterium diphtheria*, грибы рода *Candida*) к антибиотикам (табл. 2), возникает выраженный бактериостатический эффект по отношению к представленной патогенной микрофлоре.

Таблица 2

Минимально-подавляющая концентрация антибиотиков в отношении бактерий (мкг/мл), до и после воздействия МУС-Б ($M \pm m$; $n=20$)

Антибиотик	<i>S. aureus</i> µg/ml		<i>P. aeruginosa</i> µg/ml	
	Контроль	МУС-Б	Контроль	МУС-Б
<i>Carbenicillinum</i>	9,0 ± 0,6	3,0 ± 0,4, P < 0,001	≥100	60,0 ± 10,5, P < 0,05
<i>Gentamicinum</i>	5,0 ± 0,8	2,0 ± 0,9, P < 0,05	12,0 ± 1,2	4,0 ± 1,3, P < 0,05
<i>Riphampicinum</i>	9,0 ± 1,3	3,0 ± 0,7, P < 0,001	14,0 ± 1,4	5,0 ± 1,5, P < 0,001
<i>Ofloxacinum</i>	5,0 ± 1,4	2,0 ± 0,8, P > 0,05	5,0 ± 1,4	3,0 ± 1,1, P > 0,05

Примечание: P – достоверность различий в сравнении с контролем.

В тоже время, наночастицы МУС-Б не вызывают изменений биологических свойств нормофлоры за исключением кратковременного незначительного ингибирования ростовых качеств.

Селективный бактериостатический и антигрибковый эффекты, коррекция иммунологических расстройств (повышение фагоцитарной активности лейкоцитов и индекса завершенности фагоцитоза, устранения дисбаланса иммунорегуляторных клеток) дополняют перечень биологического действия наночастиц магнитоуправляемого сорбента.

Принцип магнитофереза позволяет наночастицам магнитоуправляемого сорбента эффективно восстанавливать показатели белковых (рис. 4) и липидных фракций крови, улучшать альбумино-глобулиновый коэффициент, величину СОЭ, уровень продуктов перекисного окисления липидов, регулировать количество гормонов, циркулирующих иммунных комплексов и лимфоцитотоксических аутоантител.

Предложенный метод использования наночастиц МУС-Б технически прост и надежен в обслуживании.

Отсутствие побочных эффектов (гемических, гемодинамических, электролитных, гормональных, белковых, липидных, иммунологических) создают реальные предпосылки для его использования в интенсивной терапии различного рода больных с клиникой синдрома эндогенной интоксикации.

Метод может применяться в тех случаях, при которых использование других методов искусственной детоксикации противопоказано (анемия, гипопропротеинемия, коагулопатия, тромбоцитопения) [8].

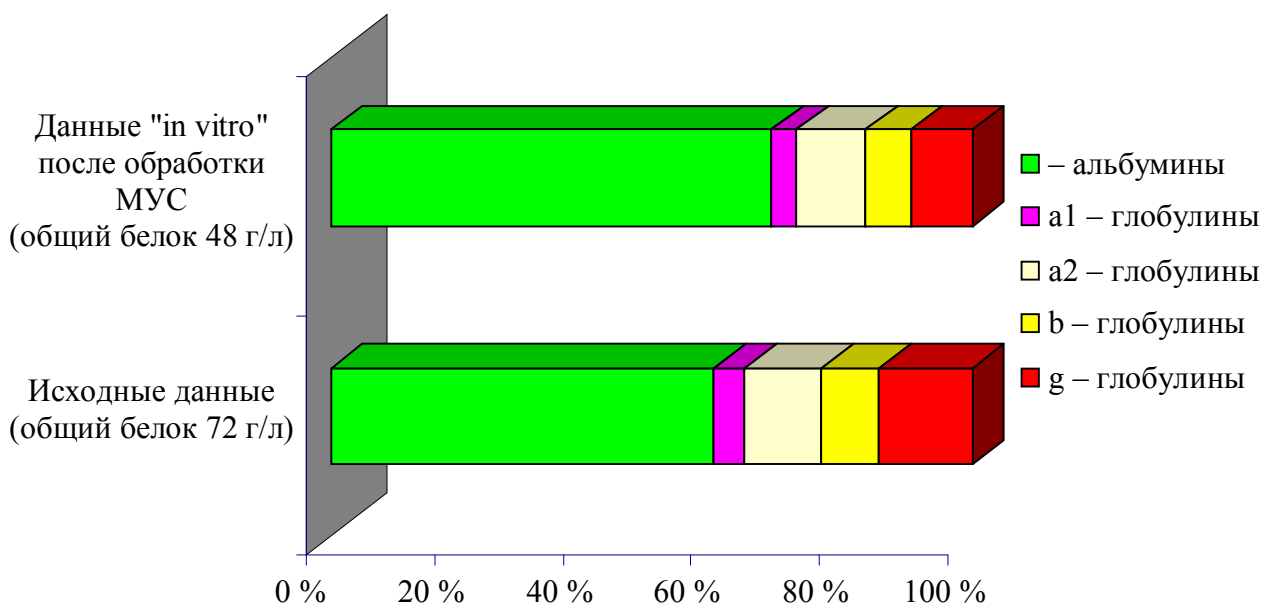


Рис. 4. Эффект селективной сорбции белковых фракций крови наночастицами магнетита (МУС-Б).

Вторым препаратом нанотехнологии является пероральная его форма – «Микромаг-Б».

Препарат зарегистрирован МЗ Украины в 1999 году, как биологически-активная добавка (регр. №5.08.07/1165 от 14.04.99г).

Основа лечебного действия препарата – влияние процесса адсорбции и постоянного магнитного поля, которое окружает коллоидную частицу магнетита, на клеточные и субклеточные структуры.

Точка приложения – поверхностные белки мембран клеток. Коллоидные частицы магнетита изменяют состав белковых молекул, тем самым влияют на транспорт веществ в клетку [9].

«Микромаг-Б» – уникальное средство неспецифической модуляции обменных процессов. Препарат вызывает повышение адаптационно-приспособительных потенциальных механизмов и возможностей органелл клеток, ускоряет репаративные процессы на уровне мембран и макромолекул.

В 2002 году автором впервые предпринята попытка систематизировать результаты исследований влияния препаратов нанотехнологии на механизмы клеточной регуляции.

Достоверно установлено, что представленные наночастицы магнетита выступают в роли модулирующего фактора метаболических процессов в лейкоцитах крови здоровых и больных людей.

Они интенсивно модулируют активность ферментного звена антиоксидантной системы в эритроцитах здоровых и больных людей.

Таким образом, уже сейчас можно говорить о том, что наметившийся положительный прогресс в динамике изучения влияния препаратов нанотехнологии на клеточный метаболизм, позволит в скором будущем найти ключ к пониманию механизмов клеточного апоптоза, причин развития старости и танатогенеза, приоткрыть тайны долголетия.

В заключении хотелось бы отметить, что несмотря на оптимистические перспективы практического применения продуктов нанотехнологии во многих странах мира еще не сформирован целостный системный подход к решениям проблем нанотехнологий.

По данным зарубежных авторов на сегодняшний день существуют ряд нанопроектов, воплощение которых в медицину, в конечном итоге, даст результат.

Пока что исследования в этой области доступны только крупным зарубежным компаниям, т.к. такие опыты нуждаются в значительном финансировании. Тем не менее, корпорации не жалеют на это денег, выделяя с каждым годом все больший бюджет на подобные исследования [10].

Бесспорно, перспективы этой области науки говорят о многом.

Список литературы: 1. *Phoenix C. Safe exponential manufacturing / C. Phoenix, E. Drexler // Nanotechnology. – 2004. – № 15(8). – P. 869 – 872. – Режим доступа к журналу: <http://www.iop.org/EJ/abstract/>.* 2. *Lem St. Tajemnica chieskiego pokoju / St. Lem. – Kragcow, 1996. – 98 p.* 3. <http://www.homestead.com/nanotechind/medical.html>. 4. Патент № 30538A UA A 23L 1/304. Лечебно-профилактический продукт “Micromage-B” / *Белоусов А.Н.* (Украина); заявл. 25.05.98; опубл. 15.11.00, Бюл. № 6 – 11. 5. Патент № 24322A UA A61N2/00. Сорбент для экстракорпоральной детоксикации биологических жидкостей / *Белоусов А.Н.* (Украина); заявл. 19.06.97; опубл. 17.07.98, Бюл. № 7. 6. Патент № 14817A UA A61N2/00. Способ получения магнитной жидкости для транспорта и удержания лекарств в организме: / *Белоусов А.Н.* (Украина); заявл. 21.06.96; опубл. 18.02.97, Бюл. № 2. 7. Патент № 24183A UA A61N2/00. Способ экстракорпоральной детоксикации биологических жидкостей / *Белоусов А.Н.* (Украина); заявл. 19.06.97; опубл. 17.07.98, Бюл. № 7. 8. *Белоусов А.Н.* Экстракорпоральная гемокоррекция с использованием магнитоуправляемого сорбента в интенсивной терапии синдрома интоксикации у больных с патологией органов гепатопанкреатодуоденальной зоны: автореф. дис... докт. мед. наук: 14.01.30 / *А.Н. Белоусов.* – Днепропетровск: Днепропетровская государственная медицинская академия, 2004. – 40 с. 9. *Белоусов А.Н.* Влияние магнетита – препарата нанотехнологии на клеточный метаболизм / *А.Н. Белоусов // Вестник проблем биологии и медицины. – 2003. – № 7. – С. 36 – 37.* 10. <http://www.nanoathome.org/>.

А.Г. МАМАЛИС, докт. техн. наук,

Афинский Национальный технический университет, г. Афины, Греция,

В.Е. ВЕДЬ, докт. техн. наук, *Е.В. КРАСНОКУТСКИЙ*,

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина

СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ МНОГОСТАДИЙНЫХ МНОГОМАРШРУТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Розглянуто питання формування наноструктурованих каталітично активних поверхонь для організації селективної послідовності багатостадійних мультимаршрутних хімічних реакцій і показані способи одержання як аморфних, так і кристалічних покриттів металами.

The questions of the formation of nanostructured catalytically active surfaces for the organization of selective sequences of multiroute multistage chemical reactions were considered and methods of obtaining both amorphous and crystalline coatings of metals.

Постановка проблемы. Одной из основных задач современных материаловедческих исследований, определяющих развитие работ в области катализа, является создание каталитически активных центров заданного микро рельефа и необходимого химического состава путем формирования многослойных пленок с их регулируемой последовательностью для создания условий последовательного селективного протекания многостадийной конверсии сложных газовых смесей.

Анализ известных публикаций. Каталитические процессы, как правило, проводят при высоких температурах и в средах различной степени агрессивности. Поэтому обычно каталитически активные поверхностные центры формируют в виде различного вида и состава «толстых» или «тонких» пленок [1, 2]. Пленки наносятся на определенного типа керамические или металлические поверхности, которые являются носителями катализаторов.

Существует достаточное количество физических, химических и физико-химических методов получения «тонких» пленок [3, 4]. Однако физические методы нанесения пленок требуют дорогостоящей оборудования и являются

малопригодными для нанесения покрытий на носители сложной геометрии и с большими поверхностями.

Достаточно исследованы методы получения «толстых» (толщиной более 0,1 мкм) пленок, которые можно отнести к химическим. Наиболее известным является так называемый золь-гель процесс [5]. Синтез пленок, согласно этому методу, основан на том, что алкоксиды металлов подвергаются частичному или полному гидролизу с последующей поликонденсацией и образованию структур в виде гелей [6]. Т.е. стадия гелеобразования представляет собой процесс гидролиза алкоксидов с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Это приводит к формированию поверхностных золь, а затем, при соответствующих условиях, и твердых гелей.

Создание покрытий металлов или керамики по такому методу целесообразно осуществлять на основе растворов. В состав растворов должны входить пленкообразующие (сеткообразующие [7] или стеклообразующие [8]) соединения с активными легко гидролизующимися группами, способными вступать в химические взаимодействия с поверхностными соединениями носителей (как гидроксидов, так и ненасыщенных оксидов). Введение в коллоидные системы растворов различных модификаторов – солей металлов, разлагающихся при термообработке, способствует образованию химически и термически стабильных покрытий, обеспечивающих высокую степень адгезии покрытий с подложкой не только за счет сил когезионного взаимодействия, но и вследствие протекания электрохимических процессов при температурах формирования покрытий между продуктами деструкции модификаторов и поверхностью носителей.

Постановка задачи исследования и решение. Реализация электрохимических процессов между компонентами формируемых покрытий и поверхностными слоями носителей становится возможной при относительно высоких температурах после проведения операций, направленных на импрегнирование в поверхностные слои носителей соответствующих элементов. Электрохимические процессы, а также реакции гидролиза и конденсации соответствующих алкоксидов в присутствии стеклообразователей и модификаторов, происходящие на молекулярном уровне на поверхности носителей, приводят к образованию промежуточного силоксанового слоя, обеспечивающего высокую адгезию покрытий.

Целью настоящей работы является создание процесса управляемого синтеза многослойных стеклокерамических и кристаллических пленок на ос-

нове коллоидных растворов и импрегнирование каталитически активных наночастиц оксидов и металлов в их структуру для разработки новых конструкций каталитических преобразователей вредных газовых выбросов разнообразных теплоэнергетических установок.

В качестве носителя катализаторов в конструкциях разрабатываемых преобразователей по совокупности эксплуатационных свойств был избран широко используемый в различных отраслях промышленности высокотемпературный сплав Н80Х20.

Поэтому, в первую очередь, были исследованы поверхностные свойства такого носителя – фольги толщиной 0,15 мм с помощью метода атомно-силовой микроскопии (рис.1).

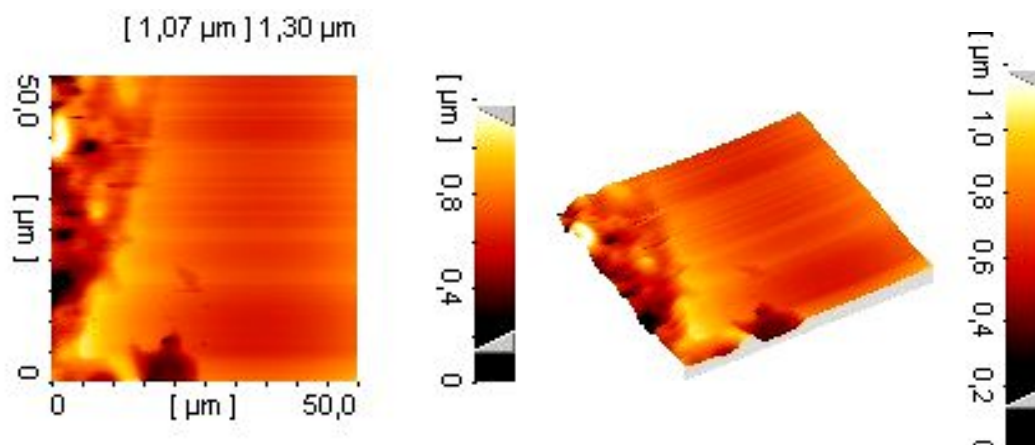


Рис. 1. Внешний вид поверхности фольги сплава Н80Х20.

Как следует из рис. 1, на поверхности металла видны следы в виде равномерных полос, оставленные неровностями формирующих фольгу устройств.

Однако при этом присутствуют и места с аномальными дефектами на поверхности, которые развиты в объеме фольги.

Такую поверхность металла подвергали химической обработке в травильных составах, содержащих катионы импрегнирующих фольгу в процессе последующей термической обработки. Затем на подготовленную т.о. металлическую поверхность наносили методом окунания растворы солей металлов, взятых в рассчитанных пропорциях и вновь термообработывали при температурах, превышающих на 250 °С температуру деструкции наиболее термостойкой соли, находящейся в смеси, использованной для синтеза покрытия.

Достижение целей исследования определял синтез многофункциональных пленочных покрытий, в состав которых входили каталитически активные центры, способствующие максимальной конверсии СО, и предназначенные, в основном, для службы в качестве носителей катализаторов на основе металлов группы платины.

Покрытия были сформированы на основе коллоидных растворов систем оксидов элементов: марганец-алюминий-кремний (MAS), никель-алюминий-кремний (NAS), кобальт-алюминий-кремний (CAS), марганец-бор-кремний (MBS), никель-бор-кремний (NBS), кобальт-бор-кремний (CBS), марганец-алюминий-бор (MAB), никель-алюминий-бор (NAB), кобальт-алюминий-бор (CAB).

Полученные покрытия всех приведенных составов обладают высокой механической прочностью и адгезией к поверхности металла и сплошностью. Визуальное изучение мест многократных изгибов фольги со сформованным на ее поверхности покрытием практически до нулевого радиуса показало отсутствие трещин и сколов на поверхности покрытия в месте изгиба.

Исследование структур покрытий с помощью электронной микроскопии показало схожесть строения их поверхностей для всех изученных составов (рис. 2) и предположить что их структура соответствует аморфным несколько неоднородным фазам.

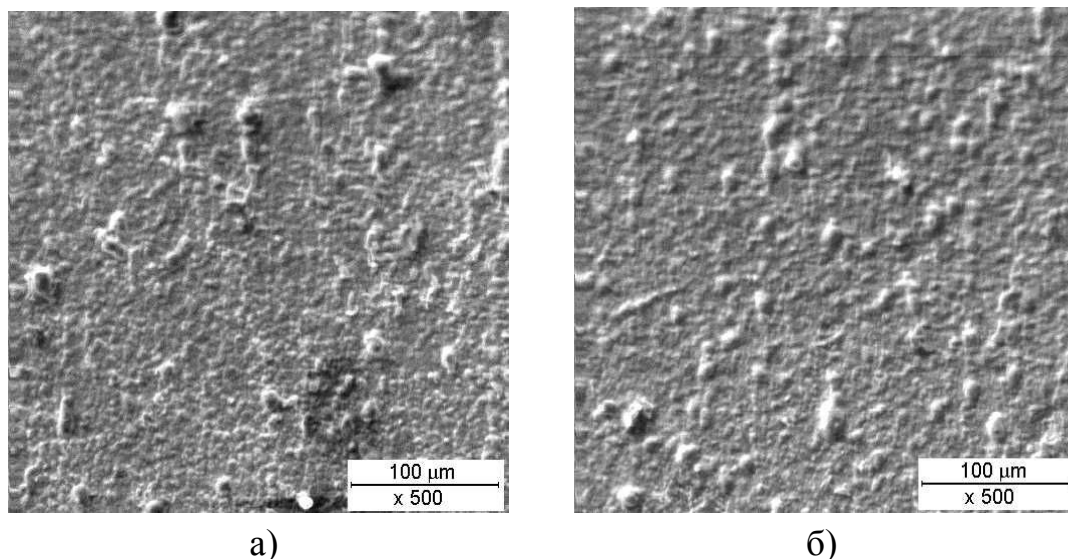


Рис. 2. Внешний вид поверхностных слоев покрытий состава MAS – а) и NAB – б), нанесенных на фольгу H80X20.

Подтверждением предположения об аморфной структуре покрытий являются изображения типичной их поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3) и методом оптической микроскопии (рис. 4).

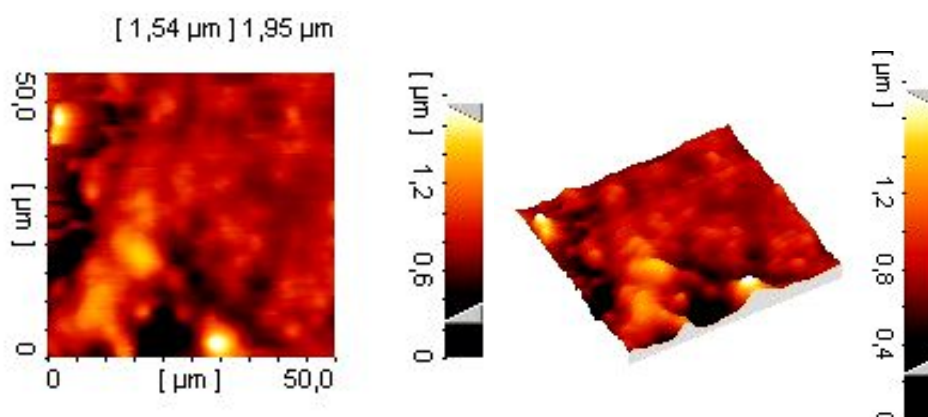


Рис. 3. Внешний вид поверхностных слоев покрытия состава CBS, нанесенного на фольгу H80X20.

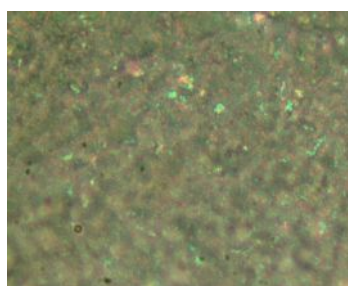


Рис. 4. Внешний вид поверхности покрытия состава CBS, нанесенного на фольгу H80X20 (увеличение x600).

Полученным покрытиям на основе коллоидных растворов можно сообщать комплекс заданных свойств направленным изменением их структуры посредством разработанных физико-химических методов.

Например, нанесение на аморфную структуру покрытия металла восстановлением солей в процессе соответствующей термообработки с целью внедрения его в структуру покрытия приводит к изменению внешнего вида и свойств поверхности сформированного аморфного покрытия металла-носителя.

На рис. 5 показан результат процесса формирования новой ликвирующей фазы на основе палладия на покрытии состава CBS, который показывает, что каталитически активный металл располагается на поверхности покрытия.

При содержании 0,025 мг палладия на 1 см^2 поверхности покрытия происходит его сегрегация в отдельную фазу, сопровождающаяся образованием «островков» (рис. 5 а).

При увеличении содержания палладия до 0,3 мг на 1 см^2 поверхности покрытия эти «островки» трансформируются в сетчатую структуру (рис. 5 а).

Другим эффективным методом формирования каталитически активных покрытий на поверхности пленочных аморфных фаз, нанесенных на носитель, может являться разработанный нами способ нанотехнологического выращивания оксидных фаз.

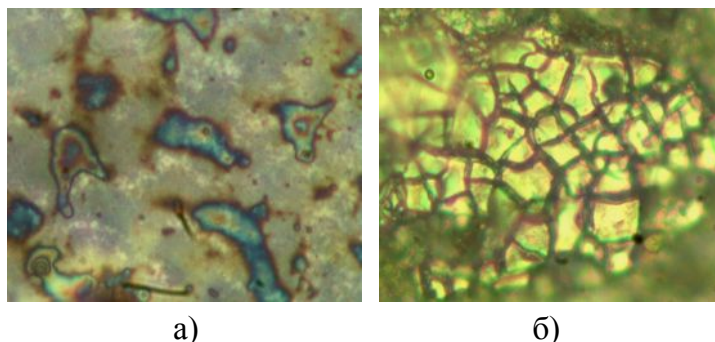


Рис. 5. Внешний вид поверхности покрытия состава CBS с палладием (увеличение $\times 600$) при концентрации палладия: а) – $0,025 \text{ мг/см}^2$; б) – $0,300 \text{ мг/см}^2$

Способ заключается в: нанесении и равномерном распределении центров кристаллизации заданных оксидов на поверхности сформированной аморфной фазы посредством воздействия на нее коллоидных растворов и последующем закреплении зародышей на поверхности покрытия термообработкой; воздействию на центры кристаллизации соответствующих коллоидных растворов.

Этот механизм позволил осуществить направленный рост кристаллов оксидов молибдена и вольфрама на стеклообразном покрытии CBS.

На (рис. 6, 7) приведены изображения поверхностей оксидов вольфрама и молибдена, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

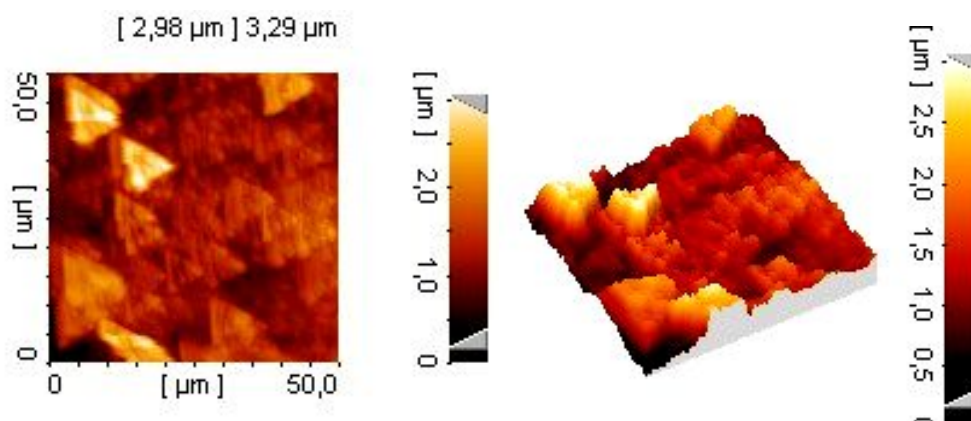


Рис. 6. Внешний вид поверхностных слоев оксида вольфрама на стеклообразном покрытии CBS, нанесенного на фольгу H80X20 (метод атомно-силовой микроскопии)

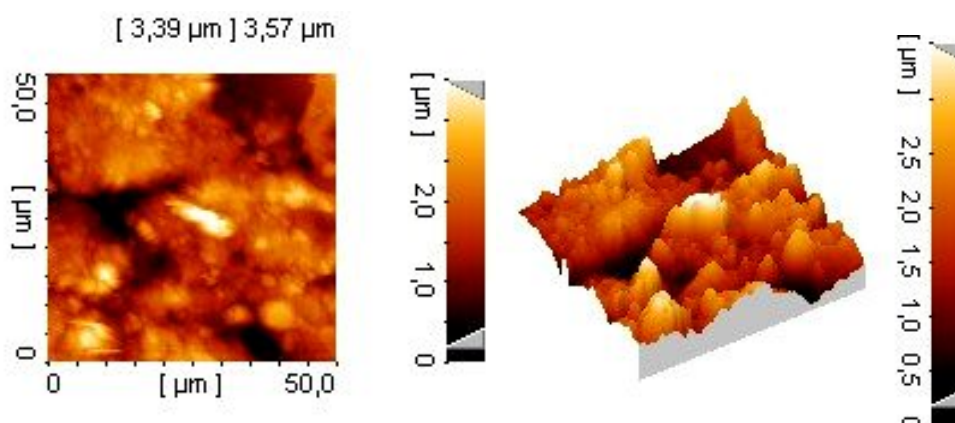


Рис. 7. Внешний вид поверхностных слоев оксида молибдена на стеклообразном покрытии CBS, нанесенного на фольгу H80X20 (метод атомно-силовой микроскопии)

Выводы.

Изложенное показывает перспективу применения методов формирования упорядоченных наноструктурированных поверхностей кристаллических тел с целью последующей организации оптимальных условий для проведения селективной последовательности многостадийных многомаршрутных химических реакций.

Список литературы: 1. Энциклопедия неорганических материалов. – М.: Советская Энцикл., 1982. – Т. 1 – 3. 2. Энциклопедический словарь “Электроника”. – М.: Российск. Энцикл., 1994. 3. *Деревянко А.В.* Стабилизация процесса ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок нитридов и оксинитридов металлов / *А.В. Деревянко, А.Н. Стервоедов, М.Ю. Силкин* // Радиофизика та електроніка: конференція молодих науковців, 12-14 грудня 2007 р.: тези доповідей. – Х., 2007. – С. 58. 4. *Stervoyedov A.* Formation of Ti and TiN ultra-thin films on Si by ion beam sputter deposition / *A. Stervoyedov* // 23rd European Conference on Surface Science, 4-9 September 2005: abstracts of Invited and Contributed Papers. – Berlin (Germany), 2005. – P. 179. 5. *Попович Н.В.* Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокристаллических силикатных материалов (обзор) / *Н.В. Попович* // Стекло и керамика. – 1993. – № 9 – 10. – С. 11 – 14. 6. *Livage J.* Sol-gel processing of transition metal oxides / *J. Livage* // Transform. Organomet. into Common and Exotic Mater: Des and Active.: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Car D’Agde, Sept. 1-5, 1986. – Dordrecht etc. – 1988. – P. 250 – 254. 8. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: XVII Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 17 – 20 апреля 2007 г.: тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2007. – С. 190 – 191. 9. *Доронина В.А.* Литийсодержащий поверхностный слой стекла, полученный методом золь-гель технологи / *В.А. Доронина, Р.Д. Сытник, Е.В. Доронин* // Інтегровані технології та енергозбереження, 2009. – № 4. – С. 30 – 34.

Поступила в редколлегию 20.09.10

В.М. КЕТОВ, научн. сотру́дн., **Е.И. ДЕМЧЕНКО**, научн. сотру́дн.,
А.А. ВНУКОВ, научн. сотру́дн., Национальная металлургическая
академия Украины, г. Днепропетровск, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

У роботі розглянута можливість використання омедненого залізного порошку як основа для отримання дисперсно-зміцненого композиту. Як упрочнителя композиту використовували вуглецеві нанотрубки. Проведено порівняння властивостей отриманого композиту з матеріалом аналогічного складу, отриманого шляхом механічного змішування залізного порошку і порошку міді.

The paper considers the possibility of using copper covered iron powder as a basis for obtaining dispersion-hardened composite. As hardeners of composite used carbon nanotubes. A comparison of the properties of the composites with the material of similar composition obtained by mechanically mixing iron powder and copper powder.

Постановка проблемы. Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим высоким механическим свойствам и малым (наномерным) размерам вызывают интерес при использовании их в качестве упрочнителя для дисперсно-упрочненных материалов с металлической матрицей [1].

При введении УНТ в качестве дисперсного упрочнителя в материалы на основе железа существует вероятность возникновения термодинамической неустойчивости системы, при этом углерод из УНТ может стремиться перейти в твердый раствор во время спекания с разрушением структуры УНТ.

Известно [2], что целью их защиты от растворения в металлической агрессивной матрице используют металлические покрытия на УНТ, в том числе и медное.

Авторами разработан метод получения омедненого железного порошка, как альтернативы традиционному способу легирования спеченных конструкционных материалов на основе железа медью.

В этом случае наличие меди на поверхности частиц железного порошка тормозит диффузию углерода в железо в процессе спекания (медь не образует твердых растворов с углеродом, снижает концентрацию углерода в перлите и сдвигает точки *S* и *E* на диаграмме железо-углерод влево [3]).

Авторами данной работы предложено использование железного порошка с медным покрытием как основы для изготовления материала, в состав которого входят УНТ без покрытия.

Нанесение медного слоя на частицы железного порошка может повысить термодинамическую стабильность УНТ в железной матрице в процессе спекания.

Цели и задачи исследования. Цель работы состояла в изучении влияния медного покрытия на частицах железного порошка, который является основой матрицы, на поведение УНТ в ней в процессе спекания и свойства спеченного композита.

Материал и методика исследования. В качестве основы для изготовления матрицы композита был использован железный порошок марки ПЖР 3.200.28 (ГОСТ – 9849-86). В качестве упрочнителя использованы УНТ, произведенные методом каталитического разложения СО на никелевом катализаторе. Содержание никеля в УНТ – 5 – 15 %.

Медное покрытие на частицах железного порошка получали методом химического меднения (цементации) в кислом водном растворе сернокислой меди с добавлением сернокислого железа (II) [2].

Содержание меди в шихте – 3 %.

Для оценки эффекта присутствия медного покрытия на частицах железного порошка проводилось сравнение свойств композита на основе омедненного порошка со свойствами композита того же состава на основе смеси порошков железа и меди.

Показателем механических свойств была выбрана твердость HV, а также микротвердость внутри зерна и на границах зерен.

Образцы были изготовлены по одинаковым технологическим режимам.

УНТ имеют малую плотность по сравнению с железным порошком и склонны к образованию клубков.

В связи с этим, равномерно распределить УНТ в порошковой шихте путем сухого смешивания сложно.

Авторами был использован метод смешивания с помощью ультразвука в среде спирта.

Образцы были изготовлены методом одностороннего холодного прессования и спечены в среде водорода при температуре 1150 °С

Химический состав исследованных материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав образцов

№ образца	медь	углерод	УНТ
1	-	0,3 %	-
2	-	-	0,3 %
3	-	-	-
4	3 %	0,3 %	-
5	3 %	-	0,3 %
6	3 %	-	-
7	3 % омедненный	0,3 %	-
8	3 % омедненный	-	0,3 %
9	3 % омедненный	-	-

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты измерений размера зерна образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения размера зерен

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Размер зерна, мкм	46,5	44,7	53,9	24,7	20,4	71,6	21,6	18,0	38,2

Как видно из таблицы, наличие УНТ в матрице ведет к измельчению зерна, для железной матрицы – на 17,1 % по сравнению с чистой матрицей, для матрицы с содержанием меди 3 % – на 71,5 %, для матрицы с содержанием меди 3 % на основе омедненного порошка – на 52,9 % по сравнению с чистой матрицей.

Результаты измерений микротвердости приведены в табл. 3. Твердость HV измерялась с нагрузкой 10 кг. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Таблица 3

Результаты измерения микротвердост

№ образца	Состав материала	Микротвердость внутри зерна, МПа	Микротвердость на границе зерен, МПа
1	Fe + 0,3% C	134,30	118,90
2	Fe + 0,3% УНТ	127,34	117,17
4	Fe +3%Cu + 0,3% C	155,64	160,19
5	Fe +3%Cu + 0,3% УНТ	187,52	126,40
7	Fe +3%Cu + 0,3% C (омедненный)	143,93	142,10
8	Fe +3%Cu + 0,3% УНТ (омедненный)	124,35	126,67

Результаты измерения твердости HV

№ образца	Образец на основе	Средняя твердость HV
5	Смеси порошков + 0,3% УНТ	76
8	Омедненного порошка + 0,3% УНТ	80
4	Смеси порошков + 0,3% С	89
7	Омедненного порошка + 0,3% С	84

Выводы.

1. Твердость материала на основе смеси порошков с добавлением углерода выше, чем аналогичного на основе омедненного порошка. В связи с этим, можно сделать вывод, что в материале на основе смеси порошков образовалось большее количество цементита (рисунок).

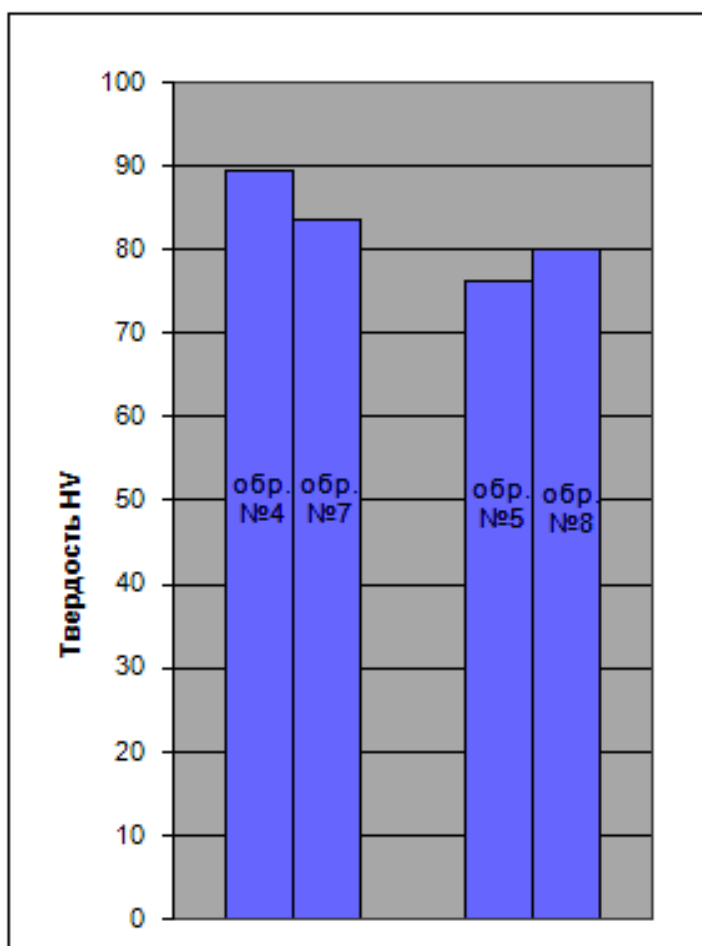


Рисунок – Результаты определения твердости образцов

Таким образом, можно предположить, что медное покрытие на частицах железа замедляет диффузию углерода в железо.

Это подтверждает тот факт, что микротвердость образца на основе смеси порошков с добавлением графита значительно больше как внутри зерна, так и на границах зерен, чем у аналогичного на основе омедненного порошка

2. Показания твердости образца на основе омедненного железного порошка с добавлением УНТ оказались выше, чем у образца на основе смеси порошков с добавлением УНТ (рисунок), что говорит о том, что УНТ в меньшей степени прореагировали с железной матрицей.

При этом упрочняющий эффект оказался выше.

Микротвердость материалов на границе зерен оказалась одинаковой, а внутри зерна у образца на основе порошковой смеси с добавлением УНТ – значительно выше, что, может свидетельствовать о том, что некоторая часть УНТ перешла в цементит.

Как показали результаты измерений, твердость у композита на основе омедненного порошка оказалась выше, чем у композита на основе смеси порошков.

Это дает возможность говорить об эффективности использования омедненного железного порошка при создании спеченных композитов на основе железа с УНТ.

Список литературы: 1. *Amit Goyal* Chemical Synthesis of carbide-free, high strength iron-carbon nanotube composite by in situ nanotube growth / [Amit Goyal, Donald A. Wiegand, Frank J. Owens, Zafar Iqbal] // *Physics Letters*. – 2007. – № 442. – P. 365 – 371. 2. *Богачов Д.Г.* Дослідження можливості одержання композитів з залізною матрицею і вуглецевими нанотрубками / [Д.Г. Богачов, Г.П. Стівченко, П. Шеллер та інші.] // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2009. – № 3. – С. 61 – 66. 3. *Ермаков С.С.* Порошковые стали и изделия / *С.С. Ермаков, Н.Ф. Вязников*. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1990. – 318 с.

Поступила в редколлегию 20.09.10

А.Н. ГОЛЬЦЕВ, докт. мед. наук, проф., академик НАН Украины;
И.В. РАССОХА, канд. биол. наук, ИПК и К НАНУ, г. Харьков

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МЕТОДОВ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В статье обсуждаются перспективы разработки методов культивирования стволовых клеток с использованием нанокompозитных подложек.

The article represents the discussion of perspectives for development of stem cells cultivation methods with use of nanocomposite substrates.

Одной из перспективных сфер реализации высокотехнологических проектов, аккумулирующих биологические и медицинские достижения последних десятилетий, является нанобиомедицина.

В литературе освещены вопросы, касающиеся изучения возможностей применения нанотехнологий в медицине, в частности – тканевой инженерии [1].

Тканевая инженерия – концептуально новая стратегия лечения многих заболеваний и дефектов организма.

В ее основе лежит создание биологических заменителей тканей и органов.

В своих методах она успешно сочетает применение новейших технологий молекулярно-клеточной биологии и последних достижений материаловедения [2].

Примером тканевой инженерии, позволяющей индуцировать регенерационные процессы в поврежденных органах и тканях живого организма, является использование клеточных каркасов (scaffolds) или матриксов, задающих структуру и геометрию новых тканей.

В обсуждении вопросов, связанных с применением биоматериалов используемых для создания имплантов-носителей (scaffold-технологии) акцентировано внимание на необходимости изучения различных их характеристик (биосовместимость, биоактивность, биотоксичность).

Альтернативным вариантом тканевой инженерии является разработка эффективных биомедицинских технологий получения материала в системе *in vitro* в виде клеточных суспензий с целью их применения в клинической практике.

В широком спектре клеток, применяемых в клеточно-тканевой терапии, особого внимания заслуживают мезенхимальные стволовые клетки (МСК).

Многочисленные экспериментальные работы отечественных и зарубежных исследовательских групп демонстрируют высокую пластичность и способность этих клеток в определенных условиях дифференцироваться в различных гистогенетических направлениях [3].

Потенциал использования МСК распространяется от регенерационной терапии при лечении повреждений органов и тканей до коррекции состояния нейроиммуноэндокринного блока организма за счет продукции широкого спектра медиаторов [4, 5, 6, 7, 8].

Востребованность МСК как корректора многих патологических состояний, вполне логична и базируется на их возможности проявлять иммуномодулирующий потенциал [9, 10]. Функциональный статус этих клеток определяется способностью мигрировать в поврежденные участки организма-реципиента, продуцировать там цитокины (ИЛ-6, ИЛ-7, ИЛ-8, ИЛ-11, ИЛ-12, ИЛ-14), факторы роста (мезенхимальный колониестимулирующий фактор, грануломоноцитарный колониестимулирующий фактор) и многие другие регуляторные молекулы с целью реализации (локально и дистантно) регенеративных процессов и минимизации иммунновоспалительных реакций. Согласно данным литературы [3, 6] МСК, обладая слабыми иммуногенными свойствами, проявляют высокую иммунносупрессивную активность в отношении аллогенных и аутореактивных Т- и В-клеток. Например, в экспериментах *in vivo* показано, что инфузия HLA-несовместимых МСК увеличивает время жизни аллогенных кожных трансплантатов [12]. Иммуномодулирующие свойства МСК являются обоснованием целесообразности их применения для лечения широкого спектра аутоиммунных заболеваний, включая одну из их форм – болезнь трансплантат против хозяина (БТПХ) [8, 10]. Как правило, для этих целей используют культивируемые *in vitro* клетки стромы костного мозга. Несмотря на большое количество публикаций посвященных изучению МСК, до конца не изучены многие вопросы, касающиеся выделения, культивирования, функционирования их в системе *in vivo*. Как положительные, так и отрицательные стороны имеют, например, протоколы выращивания МСК.

Согласно данным литературы, в клетках на поздних пассажах культивирования появляются признаки старения и апоптоза [6]. Существует мнение, что эти отрицательные моменты культивирования могут быть связаны не только с геномными или постгеномными изменениями делящихся клеток, но и с физико-химическими особенностями матриц-носителей на которых их выращивают. В связи с этим, очевидна необходимость совершенствования и разработки принципиально новых технологий культивирования этих клеток. Получению биотерапевтических препаратов МСК в достаточном количестве и с определенным исходным статусом могут способствовать более детальная идентификация и изучение факторов позволяющих регулировать направление их дифференцировки и потенциал пролиферации. Манипуляция “регулирующими” средами и ростовыми факторами не является, по-видимому, единственным и оптимальным подходом управления состоянием клеток-предшественников, включая и МСК. На наш взгляд, мощным механизмом управления их структурно-функциональным состоянием в системе *in vitro* является модификация взаимодействия клеток с субстратами-подложками. На примере культивирования фибробластов и макрофагов на матричных носителях (титан и его сплавы, ниобий, нержавеющая сталь, полимеры), показана важная роль природы поверхности биоматериала (рельефность, гидрофобно-гидрофильные характеристики, химический состав) в определении структурно-функциональных характеристик этих клеток [13, 14, 15].

Alberktsson T. и Wennerberg [16] установили зависимость адгезивного потенциала клеток от рельефа поверхностного слоя биоматериала. В своей работе они показали, что умеренно грубая поверхность покрытия (глубина ям 1-2 μm) вызывала более выраженную клеточную реакцию, по сравнению с гладкой или более грубой поверхностями (глубина ям 4 – 8 μm). Зависимость адгезии клеток от микротопографии была также продемонстрирована на примере фибробластов, посаженных на полимер с модифицированной поверхностью, к которой они проявляли выраженную адгезию. При этом в клетках наблюдалось формирование актиновых, тубулиновых, виментиновых и винкулиновых волокон.

Согласно данным литературы [17, 18], виментиновые и винкулиновые нити цитоскелета являются связующим звеном между цитоплазматической и ядерной мембранами. Поэтому, модификация ультраструктуры поверхности подложки влечет за собой развитие каскадных реакций приводящих к перепрограммированию внутриклеточных сигнальных систем. Некоторые авторы

исследовали динамику фокальной адгезии остеобластов, которые культивировали на стальной и титановой поверхностях с различной степенью шероховатости, а также, пластике, покрытом коллагеном [19]. Было установлено, что фокальная адгезия определяется химическими свойствами биопокрытий и зависит от функционального состояния микрофиламентов цитоскелета клетки. При этом авторы подчеркивают, что фокальные контакты, осуществляемые в адгезионных локусах, по сути, являются связующим звеном между внеклеточным матриксом (или поверхностью другой контактирующей клетки) и цитоплазмой клеток.

Роль химической структуры биоматериала и ее влияние на дифференцировку остеобластов и минерализацию матрикса, зависящую от изменения клеточной пролиферации была изучена [20]. Авторы показали, что генерация на поверхности биопокрытия OH- и NH₂- групп модулирует генную экспрессию в остеобластах, активирует ферментативную деятельность щелочной фосфатазы, способствует минерализации матрикса. Эти химически активные группы оказывали свое влияние посредством специфического связывания с теми или иными субъединицами трансмембранных белков – интегринов, которые по-разному модифицировали матриксную минерализацию клеток. Роль интегриновых рецепторов в регуляции различных аспектов функционирования клеток на первоначальных этапах их взаимодействия с подложками представлена на рисунке.

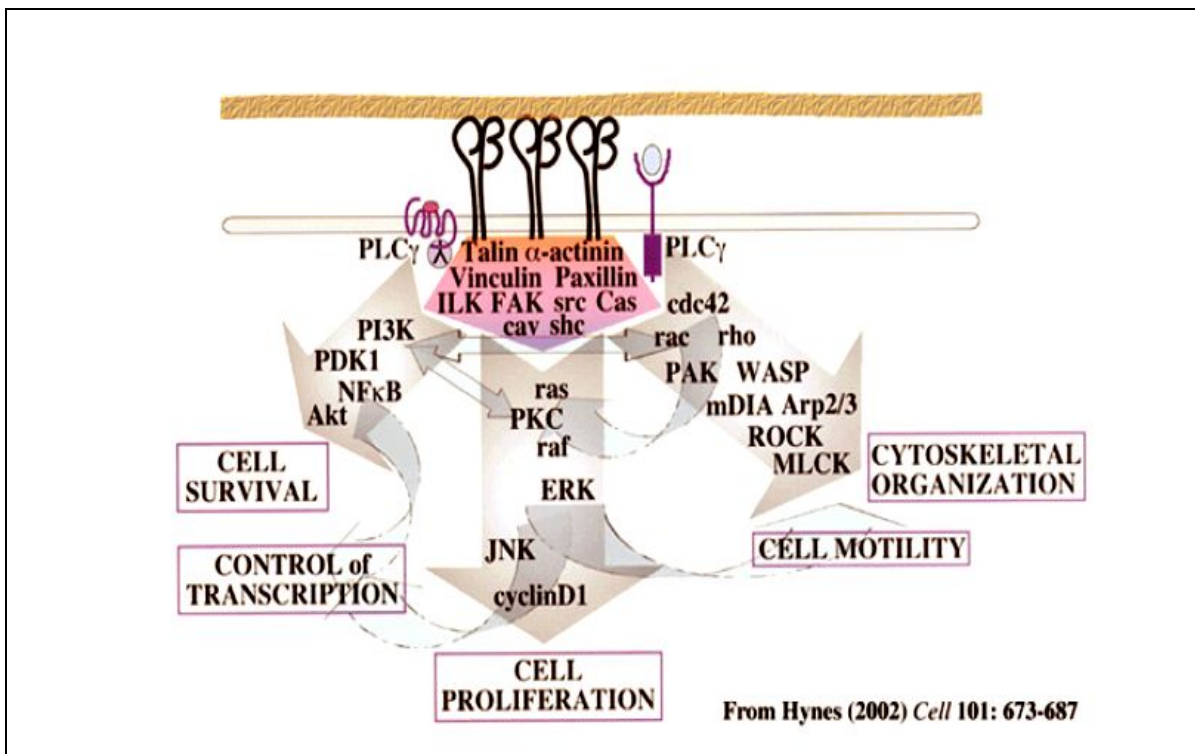


Рисунок – Модель интегриновой сигнализации

Интегрины посредством компонентов примембранного цитоскелета (эзрин, моезин, радиксин) и актинсвязывающих белков соединяются с актином цитоскелета. После этого формируются фокальные контакты – дискретные надмолекулярные комплексы, содержащие структурные белки (винкулин, таллин, α -актин) и сигнальные молекулы (FAC, Src, паксиллин).

На заключительных этапах взаимодействия происходят структурные изменения адгезивных локусов, что приводит к изменению спектра экспрессии ряда генов. В итоге регулируются три уровня клеточного ответа: транскрипция, трансляция, а также уровень регуляции продукции белков. Учитывая важную роль компонентов цитоскелета в пространственно-временной обработки информации, поступающей в клетку, можно резюмировать, что наноматериал, выступающий в роли биопокрытий, «предопределяет» клеточную судьбу и является своеобразной детерминантой поведения отдельно взятой клетки.

Особое внимание в ряде работ уделяется изучению поверхностной энергии различных покрытий, ее дисперсионной и полярной составляющих и их влияние на клеточные культуры [21]. Продемонстрирована, например, корреляция между поверхностными свойствами покрытий и пролиферативным потенциалом фибробластов: высокие показатели поверхностной энергии и фракционной полярности покрытий стимулировали пролиферацию исследуемых клеток.

Архиважным является изучение влияния поверхностных свойств биоматериалов на экспрессию генов [22]. В работах на эту тему было показано изменение экспрессии многих генов, вовлеченных в реализацию фокальной адгезии остеобластов культивируемых на титановых полимерах с разной поверхностью, генов, кодирующих факторы роста, цитокины (ФНО- α , ИЛ-1, ИЛ-6), генов контролирующих клеточный цикл, а также генов вовлеченных в реализацию апоптоза. Kato S, Akagi T, Sugimura K и соавт. продемонстрировали варьирование экспрессии гена онкосупрессора p53 и протоонкогенов c-fos, c-myc в зависимости от степени гидрофобности поверхности биопокрытия [23]. Указывается на изменение экспрессии некоторых генов в условиях эмиссии ионов из используемого металла в окружающие ткани. Существенно то, что повышение некой пороговой величины эмиссии ионов титана приводит к снижению темпов роста клеток за счет изменения соотношения экспрессии генов семейства Bcl-2/Bax в сторону проапоптозных белков с активацией апоптоза.

Таким образом, приведенная выше информация убедительно демонстрирует возможность управления состоянием различных клеток путем модификации структурно-конформационных, физических и химических свойств покрытий на которых они культивируются. Что же касается влияния наноматериалов на функциональное состояние клеток стволового компартмента, то этих данных явно недостаточно для получения убедительного обобщенного результата. Причиной этому может быть использование в экспериментальных моделях клеток разного уровня “стволовости”, условий их культивирования и т. д. Не вызывает сомнения факт различий коммуникационного аппарата (рецепторный репертуар, трансдукционные сигнальные пути и т.д.) клеток входящих в континуум этих элементов и, соответственно, разного их ответа на наноструктуры матриц-носителей. При этом особую актуальность приобретают вопросы их получения, стандартизации, выбор методов нанесения и оценки влияния на структурно-функциональный статус стволовых клеток при культивировании.

Понимание закономерностей механизмов взаимодействия наноматериалов с биологическими объектами и поиск путей варьирования их структурными и физико-химическими характеристиками дает возможность управления такими параметрами как адгезия, пролиферация, дифференциация клеток в заданном направлении в процессе их культивирования *in vitro*. Это, в свою очередь, открывает перспективы развития методов тканевой инженерии на основе использования наноматериалов, которые являются, на наш взгляд, хотя и малоизученным, но перспективным субстратом для культивирования клеток стволового компартмента, в частности МСК, востребованность которых в клинической практике определяет актуальность такого рода разработок.

Работа подготовлена в рамках конкурсной тематики НАН Украины и Украинского научно-технологического центра по программе «Програма цільових досліджень та розвиваючих ініціатив».

Список литературы: 1. *Williams D.* Benefit and risk in tissue engineering / *D. Williams* // *Materialstudy*. – 2004. – № 5. – P. 24 – 29. 2. *Heungoso S.* Biomimetic materials for tissue engineering / *S. Heungoso, J. Seongbong, G. Antonios* // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 4353 – 4364. 3 *Barry F.P.* Mesenchymal stem cells: clinical applications and biological characterization / *F.P. Barry, M.J. Murphy* // *Int. J. Biochem. Cell. Biol.* – 2004. – № 36. – P. 568 – 584. 4. *Гольцев А.Н.* Исследование терапевтического эффекта трансфузии криоконсервированных стволовых кроветворных клеток из разных источников при лечении экспериментального адьювантного артрита / [*А.Н. Гольцев,*

Т.Г. Дубрава, Ю.А. Козлова и др.] // Трансплантология. – 2007. – Т. 9, № 1. – С. 28 – 30. **5. Цыб А.Ф.** Морфофункциональное изучение терапевтической эффективности мезенхимальных и нейрональных стволовых клеток при диффузной травме головного мозга животных / *А.Ф. Цыб* // Клеточные технологии в биологии и медицине. – 2009. – № 31. – С. 23 – 37. **6. Bobis S.** Mesenchymal stem cells: characteristics and clinical applications / *S. Bobis, D. Jarocha, M. Majka* // *Folia Histochem Cytobiol.* – 2006. – V. 44, № 4. – P. 215 – 230. **7. Blanco Y.** Autologous haematopoietic-stem-cell transplantation for multiple sclerosis / *Y. Blanco, A. Saiz, E. Carreras* // *Lancet Neurol.* – 2005. – V. 4, № 1. – P. 54 – 63. **8. Dazzi F.** Cell therapy for autoimmune diseases / *F. Dazzi, M. Jacob. van Laar, A. Cope* // *Arthritis Res Ther.* – 2007. – V. 9, № 2. – P. 206 – 212. **9. Csaki C.** Mesenchymal stem cells as a potential pool for cartilage tissue engineering / *C. Csaki, P.R.A. Schneider, M. Shakibaei* // *Ann. Anat.* 2008. – V. 18. – P. 395 – 412. **10. Bartholomew A.** Mesenchymal stem cells in the induction of transplantation tolerance / [*A. Bartholomew, D. Polchert, E. Szilagyi et al.*] // *Transplantation.* – 2009. – V. 15. – P. 55 – 57. **11 Gao J.** The dynamic in vivo distribution of bone marrow-derived mesenchymal stem cells after infusion / [*J. Gao, J.E. Dennis, R.F. Muzic et al.*] // *Cell tissues organs.* – 2001. – V. 169, № 1. – P. 12 – 20. **12. Blanc K.** NLA expression and immunologic properties of differentiated and undifferentiated mesenchymal stem cells / [*K. Blanc, C. Tammic, K. Rosendahl et al.*] // *Exp. Hematol.* – 2003. – V. 31. – P. 890 – 896. **13. Anselme K.** The relative influence of the topography and chemistry of Ti6Al4V surfaces on osteoblastic cell behaviour / [*K. Anselme, P. Linez, M. Bigerelle et al.*] // *Biomaterials.* – 2000. – V. 21. – P. 1567 – 1577. **14. Deligaianni D.D.** Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation, and detachment strength / [*D.D. Deligaianni, N.D. Katsala, P.G. Koutsoukos et al.*] // *Biomaterials.* – 2001. – V. 22. – P. 87 – 96. **15. Dalby M.J.** Investigating filopodia sensing using arrays of defined nano-pits down to 35 nm diameter in size / [*M.J. Dalby, N. Gadegaard, M.O. Riehle et al.*] // *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology.* – 2004. – V. 36. – P. 2005 – 2015. **16. Alkerktsson T.** Oral implant surfaces: part 2. Review focusing on clinical knowledge of different surfaces / *T. Alkerktsson, A. Wennerberg* // *Int. J. Prosthodont.* – 2004. – V 17. – P. 544 – 564. **17. Dalby M.J.** Investigating the limits of filopodial sensing: a brief report using SEM to image the interaction between 10 nm high nano-topography and fibroblast filopodia / [*M.J. Dalby M.O. Riehle, H. Johnstone et al.*] // *Cell Biology International.* – 2004. – V. 28. – P. 229 – 236. **18. Dal-by M.J.** Nucleus alignment and cell signaling in fibroblasts: response to a micro-grooved topography / [*M.J. Dalby, M.O. Riehle, S. Yarwood et al.*] // *Experimental Cell Res.* – 2003. – V. 284. – P. 274 – 282. **19. Diener A.** Control of focal adhesion dynamics by material surface characteristics / [*A. Diener, B. Nebe, F. Lüthen et al.*] // *Biomaterials.* – 2005. – V. 26, № 4. – P. 383 – 392. **20. Benjamin G.K.** Quantitative methods for analysis of integrin binding and focal adhesion formation on biomaterial surfaces / *G.K. Benjamin, J.G. Andres* // *Biomaterials.* – 2005. – V. 26. – P. 413 – 418. **21. Zykova A.** Surface parameters modification by multilayer coatings deposition for biomedical applications / [*A. Zykova, V. Safonov, O. Virva et al.*] // *J. of Physics Conference Series, IOP Publishing.* – 2008. – V. 113. – P. 15 – 19. **22. Ku C.H.** Large-scale gene expression analysis of osteoblasts cultured on three different Ti-6AL-4V surface treatments / [*C.H. Ku, M. Browne, P.J. Gregson et al.*] // *Biomaterials.* – 2002. – V. 23. – P. 419 – 420. **23. Kato S.** Evaluation of biological responses to polymeric by RT-PCR analysis iv: study of c-myc, c-fos and p53 mRNA expression / [*S. Kato, T. Akagi, K. Sugimura et al.*] // *Biomaterials.* – 2000. – V. 21. – P. 521 – 527.

Статья поступила в редколлегию 29.06.10

Л.Ф. КОЗИН, докт. техн. наук, ИОНХ НАН Украины, Киев

А.К. БОГДАНОВА, ведущий инженер, ИОНХ НАН Украины, Киев

Н.Ф. ЗАХАРЧЕНКО, мл. научн. сотр, ИОНХ НАН Украины, Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ПАЛЛАДИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Виконано катодне відновлення паладію в 2-х фазній системі складу: органічна фаза – водний розчин іонів паладію; визначені кінетичні характеристики відновлення тетрахлоридних комплексів паладію: струм обміну, кутовий коефіцієнт та коефіцієнт переносу заряду. Проаналізовано специфічну адсорбцію тетраетилхлористого амонію разом з негативно зарядженими хлоридними комплексами паладію на поверхні паладієвого електроду.

Cathode reduction of palladium in a two-phase system of the composition: organic phase aqueous solution of palladium ions has been carried out; the kinetic characteristics of the reduction of palladium tetrachloride complexes: exchange current, angular coefficient and charge-transfer coefficient have been determined. The specific adsorption of tetraethylammonium chloride together with negatively charged palladium chloride complexes on the palladium electrode surface has been analyzed.

Палладий находит широкое применение в ювелирной промышленности, автопроме в качестве катализаторов при очистке выхлопных газов, различных отраслях новой техники, энергетики и других. Поэтому цены на металлический палладий непрерывно растут и в перспективе повысятся с 320 – 340 долларов США за унцию до 500 долларов за унцию.

При изучении закономерностей электрохимического поведения ионов тетрахлолопалладоата (II) в хлоридных электролитах методами импедансных измерений [1] и поляризационных кривых [2] установлено, что стадии переноса заряда предшествует специфическая адсорбция хлорид-ионов и отрицательно заряженных комплексов $[PdCl_4]^{2-}$ на поверхности палладиевого электрода с положительно заряженным потенциалом нулевого заряда, равным $E_{q=0} = 0,10$ В [3]. В итоге в хлоридных растворах образуются мелкокристаллические гальванические осадки.

Цель данной работы – получить наноразмерные осадки палладия в хлоридных двухслойных водно-органических растворах в процессе их электрохимического осаждения.

Методика эксперимента. Получение микро- и наноструктурированных осадков палладия проводили в двухслойном водно-органическом растворе электролита следующего состава:

0,0028 М $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, 0,0166 М $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ + толуол + 0,5 % этилового спирта.

При приготовлении раствора электролита применяли бидистиллат и химически чистые реактивы.

Поляризационные катодные кривые снимали в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами стеклянной мембраной.

Ячейка была также снабжена капилляром Луггина.

В качестве катодной матрицы, использовали палладиевый электрод, как вращающийся со скоростью 300 об/мин, так и стационарный.

Палладиевый электрод изготавливали из палладиевой фольги (марки ПД 99,9), толщиной 0,5 мм.

Вспомогательным электродом, находящимся в анодном пространстве, служила платиновая жезь, а электродом сравнения – насыщенный хлорид-серебряный электрод.

Для удаления из исследуемого раствора молекулярного кислорода через раствор пропускали высокочистый аргон.

Поляризационные катодные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 от малых плотностей тока к большим.

Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с.

Заданные значения температуры устанавливали и поддерживали с точностью $\pm 0,5$ °С при помощи термостата U-4.

Перед опытом поверхность палладиевого электрода тщательно полировали порошком оксида алюминия, обильно промывали дважды перегнанной водой, этиловым спиртом.

Микроскопические исследования морфологии полученных осадков палладия проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-101.

Величина рН водной фазы двухслойного электролита составляла 0,15.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты обработки поляризационной кривой в полулогарифмических координатах.

Как видно, зависимость $E_k - \lg i_k$ выражается прямыми с двумя линейными участками.

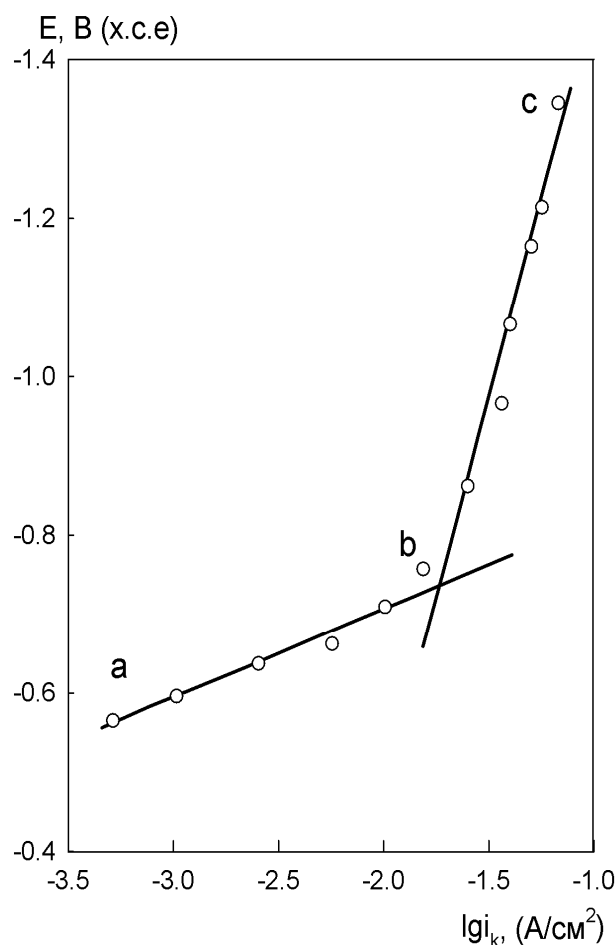


Рис. 1. Зависимость логарифма катодной плотности тока электровосстановления ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в двухфазном водно-органическом растворе электролита при 16°C

Участок а – б имеет угловой коэффициент, который при температуре 16°C точно отвечает теоретическому значению равному $b_{k1} = 0,1125 \text{ В}$.

Последнее свидетельствует, что в лимитирующей стадии электродной реакции принимает участие один электрон $Z = 1$ при $\alpha = 0,5$.

Это также согласуется с данными, полученными ранее при изучении закономерности катодного восстановления палладия из хлоридных и хлорид-перхлоратных растворов [1, 2].

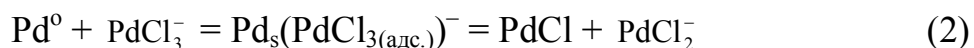
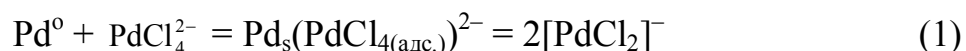
Ток обмена для участка а – б, полученный из зависимости $\lg i_k - E_{\text{равн.}}$, равен $i_0 = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$.

Высокое значение величины углового коэффициента участка б – с, которое равняется $b_{k2} = -0,760 \text{ В}$, обусловлено смачиванием поверхности палладиевого катода толуолом, что приводит к увеличению омического сопротивления приэлектродного слоя.

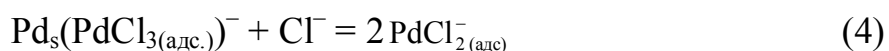
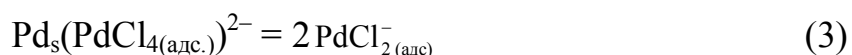
Полученная величина тока обмена палладия в растворе двухслойного водно-органического электролита низка по сравнению с величинами тока обмена палладия в хлоридных [1] и хлоридно-перхлоратных [2] растворах, которые составляют $6,4 \cdot 10^{-3}$ и $3,16 \cdot 10^{-3}$ А/см² соответственно.

Такое замедление скорости обмена на поверхности электрода с раствором связано с изменениями в протекании адсорбционных процессов на поверхности электрода в связи с присутствием в электролите поверхностно-активного соединения – хлористого тетраэтиламмония (ТЭХА) и растворителя толуола.

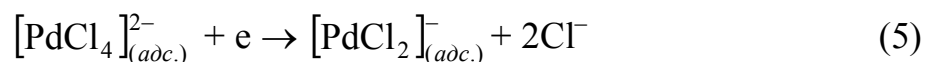
В хлоридных растворах водной фазы с $\text{pH} < 1$ в результате обменного равновесия $\text{PdCl}_n^{2-n} \leftrightarrow \text{PdCl}_{n-m}^{2-n-m} + m\text{Cl}^-$ доминирует отрицательно заряженный комплексный ион палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [4] наряду с отрицательно заряженными ионами PdCl_3^- и Cl^- . Эти ионы специфически адсорбируются на поверхности палладиевого электрода, имеющей положительный нулевой заряд $E_{\text{н.з.}} = 0,10$ В (отн. н.в.э.) [3]. Специфическая адсорбция протекает по уравнениям [1 – 2]:



Хемосорбированные комплексы в дальнейшем по реакции репропорционирования образуют электроактивные интермедиаты $\text{PdCl}_{2(\text{адс.})}^-$:



Причем реакции репропорционирования в двойном электрическом слое предшествуют протеканию определяющей скорость реакции электровосстановления хемосорбированного интермедиата:

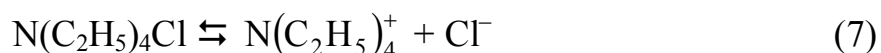


с сопутствующей им высокоскоростной реакцией диспропорционирования (ДПП):

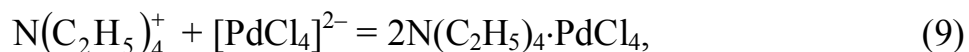
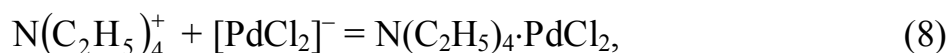


Следует учесть, что в области исследованных нами потенциалов $E = -0,4 - -1,3$ В (отн. х.с.э.) поверхность электрода заряжена отрицательно, поэтому отрицательно заряженные комплексы палладия будут отталкиваться от поверхности электрода электростатическими силами.

Однако молекулы ТЭХА в растворе электролита, а также в объеме приэлектродного слоя диссоциируют по уравнению:



с образованием положительно заряженного органического катиона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$. Положительно заряженные органические катионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ взаимодействуют как с отрицательно заряженными комплексами палладия:



так и с отрицательно заряженной поверхностью палладиевого электрода.

Адсорбция положительно заряженных катионов ТЭХА на отрицательно заряженной поверхности палладиевого электрода приводит к индуцированию на азоте отрицательного заряда, и, как следствие, к адсорбции ионов палладия, а также к восстановлению ионов палладия до металла по «туннельному механизму» в объеме приэлектродного слоя.

Увеличение напряженности двойного электрического слоя приводит к излому поляризационной кривой b – c на рис. 1, а также образованию коллоидных частиц и к их слипанию в конгломераты атомов палладия, представляющих собой наноструктурированные кластеры палладия.

При этом кластеры освобождаются от лигандов вследствие электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности электрода.

Наглядным примером служат снимки наноструктурированных гальванических осадков палладия, полученные на стационарном (рис. 2 а) и вращающемся (рис. 2 б) электроде.

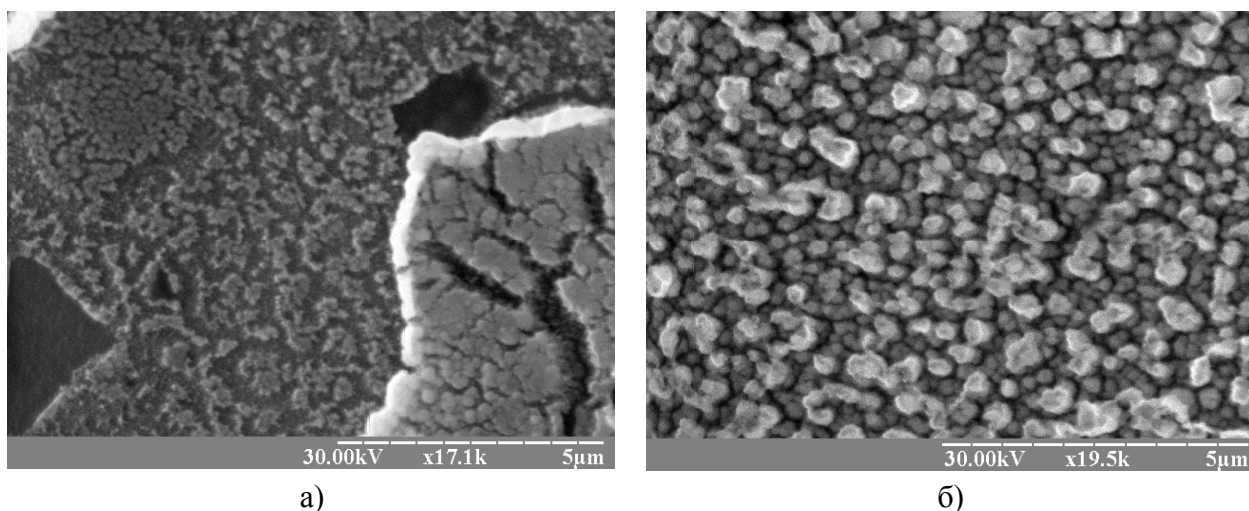


Рис. 2. Растровая электронная микроскопия катодного осадка палладия, полученного в 2-х фазной системе на стационарном электроде:

а) и на вращающемся электроде б) при температуре 19 °С.

Выводы.

Разработан состав раствора электролита по выделению наноструктурированных осадков палладия на основе двухфазной водно-толуольной системы.

Определены кинетические характеристики восстановления тетрахлоридных комплексов палладия по выделению наноструктурированных осадков палладия: ток обмена, коэффициент переноса заряда, угловой коэффициент.

Список литературы: 1. Козин Л.Ф. Закономерности катодного восстановления палладия. I. Импедансные измерения / Л.Ф. Козин, Т.А. Курдюмова, Ф.Д. Манилевич // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 14. 2. Козин Л.Ф. Закономерности катодного восстановления палладия. II. Исследование поляризационных кривых / Л.Ф. Козин, Ф.Д. Манилевич, Т.И. Сапрыкина // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 181. 3. Справочник по электрохимии / [Под ред. Сухотина А.М.]. – Л.: Химия, 1981. – С. 155. 4. Шленская В.И. Спектрофотометрическое исследование хлоридных и бромидных комплексов палладия (II) в ультрафиолетовой области / В.И. Шленская, А.А. Бирюкова // Журн. неорганической химии. – 1966. – Т. 11, № 1. – С. 54 – 59.

Поступила в редколлегию 14.07.10.

С.А. КОРНИЙ, канд. техн. наук, ФМІ НАНУ,

В.І. ПОХМУРСЬКИЙ, Член-кор. НАНУ, докт. техн. наук, ФМІ НАНУ,

В.І. КОПИЛЕЦЬ, канд. хім. наук, ФМІ НАНУ, м. Львів

МОДЕЛЮВАННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ТА КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ НА КАТОДАХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Методами молекулярно-динамічного моделювання та квантово-хімічного розрахунку теорії функціоналу густини DFT і напівемпіричного методу PM6 досліджено процес взаємодії молекулярного і атомарного кисню з поверхнею бінарного нанокластера Pt₃₇Co₁₈ нанесеного на моно шарову графітову підкладку. Моделювання виконували у середовищі молекул води при робочій температурі 353 К. Показано, що трьохкоординатні центри електрохімічного відновлення, утворені атомами платини є найбільш реакційно здатними для адсорбції кисню. Теоретично досліджено послідовність багатостадійного процесу взаємодії молекулярного кисню з поверхнями нанокластера із розділенням на хімічну та електрохімічну складову. Показано визначальну роль легуючого компоненту (кобальту) у формуванні підвищеної реакційної здатності поверхневого шару бінарного нанокластера платина-кобальт.

A realistic molecular dynamics simulation and quantum chemical semiempirical PM6 and ab initio DFT study has been performed to consider the oxygen reduction reaction on platinum-cobalt binary nanoclusters on a monolayer graphite substrate. The calculations were carried out in water molecules environment and at the ambient temperature 353 K. The fact of surface enrichment with strained Pt was found as well as surface 3-fold site electron densities were calculated as most favorable positions of molecular oxygen reaction centers. The oxygen reduction reaction was decomposed into all possible stages, including electron transfer. The binary nanocluster Pt₃₇Co₁₈ was found to have more effective influence in the acceleration of the limiting reaction to improve the efficiency of low temperature fuel cells.

Низькотемпературні паливні комірки з полімерною протонопровідною мембраною є перспективними, ефективними та екологічно чистими перетворювачами хімічної енергії в електричну. На анодах таких комірок відбувається окислення водню, метанолу або іншого дешевого палива, вивільняються електрони із здійсненням зовнішньої електричної роботи, а також протони, що мігрують до катода і взаємодіють там з відновленим киснем. Каталітична реакція відновлення кисню є найповільнішим процесом і суттєво обмежує функціонування паливних комірок. Тому протягом останнього часу прикладаються значні зусилля для покращення або заміни сучасного покоління платинових каталізаторів для підвищення швидкості відновлення кисню на ка-

тоді. Експериментально встановлено, що бінарні наночастинки платини з перехідними металами, зокрема залізом, кобальтом або нікелем суттєво сприяють такому підвищенню [1]. Однак дотепер не цілком зрозумілий механізм активації процесу відновлення кисню на подібних наночастинках, зокрема послідовність елементарних хімічних та електрохімічних стадій цього відновлення. Хоча в цьому напрямку прикладаються значні зусилля [2 – 4].

Тому метою даної роботи було комп'ютерне моделювання деяких каталітичних властивостей перспективних бінарних наночастинок платини з кобальтом, залізом, хромом та нікелем, нанесених на графітову підкладку, у водному середовищі при робочій температурі 353 К, а також квантово-хімічний розрахунок отриманих стабільних структур та елементарних стадій відновлення кисню на поверхні нанокластера платина-кобальт.

Комп'ютерна модель та розрахункові методи. Молекулярно-динамічне моделювання здійснювали із стандартними міжатомними потенціалами Ленарда-Джонса програми HYPERCHEM (версія 6) [5]. Електронну та атомну структури бінарних нанокластерів досліджували за допомогою напівемпіричного методу PM6 [6] і уточнювали з використанням самоузгодженого методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) з обмінно-кореляційним функціоналом B88-LYP і базисним набором дубль-зета з валентною поляризацією DZVP, занесених у програму StoBe2008 [7].

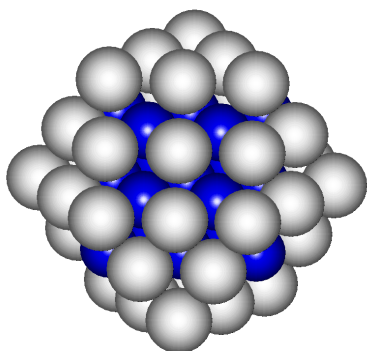
Розглядали 55-атомні високосиметричні ікосаедричні нанокластери в оточенні середовища з 333 молекул води, причому нанокластер розташовувався поверхнею (111) на одношаровій графітовій підкладці C_{62} . Для отриманої моделі розраховували електронні характеристики, зокрема електронні густини у високоенергетичних 3-координативних хемосорбційних положеннях поверхні (111). Далі вивчали шляхи реакцій із визначенням кінетичних параметрів (енергій активації та предекспонентних множників) для можливих елементарних стадій хімічної та електрохімічної взаємодії кисню з поверхнями (111) нанокластерів.

Результати розрахунків та їх аналіз. Показано (табл. 1), що найвищою електронною густиною володіє нанокластер платина-кобальт складу $Pt_{37}Co_{18}$, отриманий на основі г.ц.к. ґратки платини, оболонкової структури («core-shell»), в якій на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту складають ядро нанокластера (рисунок).

Поверхневі електронні густини в пріоритетних 3-центрових адсорбційних положеннях O_2 нанокластерів $Pt_{37}Me_{18}$ (розрахунок методом DFT)

Нанокластер	$Pt_{37}Cr_{18}$	$Pt_{37}Fe_{18}$	$Pt_{37}Co_{18}$	$Pt_{37}Ni_{18}$
Електронна густина, e	0,1924	0,1985	0,2667	0,2231

Ядро нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ має внутрішню ікосаедричну структуру, побудовану з атомів кобальту, а його поверхня збагачується платиною, з одночасним послабленням міцності міжатомних поверхневих зв'язків та активізацією адсорбції компонентів середовища, в тому числі і кисню.

Рисунок – Нанокластер $Pt_{37}Co_{18}$

У двомірній решітці поверхні (111) нанокластера міжатомна віддаль платина – кобальт зменшена на 4,8 % порівняно з об'ємом. Розрахунок показав, що електронна густина у 3-координаційному положенні для комплексу нанокластер $Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$ лише на 5,6 % менша, ніж для вільного (без підкладки) нанокластера. Тому каталітична активність нанокластера на графітовій основі буде понижена лише частково, тоді як

саме хемосорбційний зв'язок у системі $Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$ запобігає конгломерації з подібним нанокластером, оскільки енергія зв'язку двох структур $Pt_{37}Co_{18}$ є на 45 % меншою від енергії зв'язку кожного з них із поверхнею C_{62} .

Для порівняння розглядали адсорбцію кисню на двох нанокластерах – Pt_{55} та $Pt_{37}Co_{18}$. На початковій стадії взаємодії молекулярного кисню спостерігалась фізична адсорбція та хемосорбція з практично нульовою енергією активації і з переважаючим розташуванням молекули у містковому положенні поверхонь обох кластерів, причому вісь молекули розташовується перпендикулярно до поверхні. Хемосорбція кисню протікає на початковій стадії взаємодії O_2 з поверхнею виключно у молекулярній формі, коли міжатомна віддаль O-O розтягується у рівноважному адсорбованому стані лише на 15 % у порівнянні з вихідною формою розчиненого у воді кисню.

Згідно результатів роботи [8], катодна реакція відновлення кисню розглядається в комбінації з участю атомарного водню і, як наслідок, з участю проміжних інтермедіатів – OH і OOH. Така ситуація очевидно може мати місце внаслідок неконтрольованої дифузії палива через протонопровідну мембрану, але не вона визначає основний катодний процес, оскільки згідно на-

ших розрахунків, наступним після молекулярної хемосорбції кисню відбувається процес переносу електрону.

Зважаючи на низьку величину енергії активації переносу електрона (0,054 eV), утворюється однозарядний хемосорбований молекулярний іон O_2^- як на чистому нанокластері, так і бінарному. Далі, утворений іон легко дисоціює на атомний іон O^- і атом O, причому обидва залишаються міцно зв'язаними з поверхнею каталізатора. Після цього іон O^- приймає ще один електрон з поверхні металу з підвищеною енергією активації (у 10 – 15 разів, порівняно з енергією активації приєднання електрона до молекули кисню). Основні результати розрахунку кінетичних параметрів відновлення кисню приведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Відносні енергії активації E та предекспоненти A (за одиницю прийнято найнижчі за абсолютним значенням величини взаємодії у системі $O^- - Pt_{55} - C_{62}$) для елементарних стадій взаємодії поверхні (111) нанокластерів Pt_{55} і $Pt_{37}Co_{18}$ з киснем.

	$Pt_{55} - C_{62}$				$Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$			
	O_2	O_2^-	O^-	O^{2-}	O_2	O_2^-	O^-	O^{2-}
E	115	34	1	496	104	6	0,26	52
A	86	21	1	115	85	18	0,85	98

Як бачимо з таблиці 2, перехід до бінарного нанокластеру суттєво змінює усі розглянуті кінетичні параметри.

Так, найповільнішою стадією є приєднання другого електрона до іона кисню O^- , а перехід від платини до бінарного нанокластеру майже на порядок пришвидшує цей процес (енергія активації зменшується у 9,5 раза, а предекспонента – лише в 1,1 раза).

Крім цього, енергія активації від'єднання першого електрона від молекули кисню зменшується у кілька разів для бінарного нанокластера.

Слід відмітити, що після дисоціації молекулярного іона O_2^- утворюється реакційно здатний атом O, котрий у деяких випадках проникає у глибину нанокластера і зв'язується з атомом кобальту на віддалі 0,16 – 0,18 нм, тобто близької до віддалі, що існує в оксиді кобальту.

Сила міжатомних зв'язків між атомами платини послаблюється і відповідно знижується електронна густина у пріоритетних положеннях електрохімічного відновлення молекулярного кисню.

Це може приводити до руйнування нанокластера, спричинене розчиненням атомів платини, тобто до каталітичної корозії нанокластера.

Тобто реакційна здатність поверхні нанокластерів до окислення кисню та міцність хемосорбційного зв'язку поверхні з атомарним киснем визначає не лише каталітичну активність, а й корозійну стійкість бінарних наноклаталізаторів Pt – Co.

Так, енергія активації адсорбції O₂ на поверхні бінарного нанокластера Pt₃₇Co₁₈ є вищою майже для всіх адсорбційних положень в порівнянні із чистим нанокластером Pt₅₅ (для чотирьохцентрових положень це значення складає 1,23 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 0,97 для Pt₅₅ відповідно).

Це говорить про більшу імовірність дисоціації O₂ ніж її хемосорбційної взаємодії.

Міцність зв'язку кисню з поверхнями нанокластерів визначається теплою адсорбції, розраховане значення якої є найменшим на поверхні Pt₃₇Co₁₈ (для адсорбції O₂ на чотирьохцентрових положеннях – 0,51 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 0,54 еВ для Pt₅₅ відповідно; для адсорбції O на трьохцентрових положеннях – 3,38 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 3,67 еВ для Pt₅₅ відповідно). Тобто бінарний нанокластер Pt₃₇Co₁₈ оболонкової моделі менш схильний до окислення.

Висновок.

Таким чином, проведене молекулярно динамічне моделювання у поєднанні з неемпіричним квантово-хімічним розрахунком для розглянутих систем показало задовільне узгодження з відомими експериментальними фактами і теоретичними дослідженнями, показавши свою перспективність стосовно можливостей комп'ютерного дослідження першої стадії гетерогенних каталітичних реакцій з метою теоретичного пошуку хімічного складу і структури ефективних нанокаталізаторів для електродів низькотемпературних паливних елементів.

Список літератури: 1. *Guczi László* Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity / *László Gucci* // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 101, Issue 2. – P. 53 – 64. 2. *Eichler A.* Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals / *A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner* // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – P. 4744 – 4755. 3. *Goddard W.* Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes / *W. Goddard, A. Merinov, A. Van Duin* // *Molecular Simulation*. – 2006. – Vol. 32, Is. 3 – 4. – P. 251 – 268. 4. *Jacob T.* Chemisorption of atomic oxygen on Pt(111) from DFT studies of Pt-clusters / *T. Jacob, R.P. Muller, W.A. Goddard* // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 9465 – 9476. 5. <http://www.hyper.com>. 6. *Stewart J.J.P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program / *J.J.P. Stewart* // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – Vol. 4, № 1. – P. 1 – 5. 7. *Hermann K., Pettersson L.G.M., Casida M.E.* StoBe2008, Version 2.4; 2.4 ed., 2008. 8. *Lamas E.J.* Oxygen reduction on Pd_{0.75}Co_{0.25} and Pt_{0.75}Co_{0.25} surfaces: An ab initio comparative study / *E.J. Lamas, P.B. Balbuena* // *J. of Chem. Theory and Computation*. – 2006. – Vol. 2. – P. 1388 – 1395.

Є.П. КОВАЛЬЧУК, докт. хім. наук, професор,
О.Б. ПЕРЕВІЗНИК, зав. лаб., *Г.В. СТЕФАНОВИЧ*, інженер,
Н.В. ДАВИДЕНКО, аспірант,
Львівський національний університет імені Івана Франка

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ СРІБЛА МЕРКАПТОАНІЛІНАМИ

Досліджена модифікація поверхні срібла 2-, 3- і 4-меркаптоанілінами. Розраховані за кількості електрики відновлювальної десорбції площі, які припадають на одну молекулу, змінюються від 29 \AA^2 для 2- меркаптоаніліну до 33 \AA^2 і 117 \AA^2 для 3- і 4-меркаптоаніліну, відповідно.

The modification silver surface by 2-, 3- and 4- mercaptoanyline has been investigated. Calculated from reduction desorbition current the molecular area were from 29 \AA^2 for 2-mercaptoanyline, 33 \AA^2 and 117 \AA^2 for 3- and 4-mercaptoanyline correspondently.

В останні два десятиліття інтенсивно досліджується модифікація поверхні металів, напівпровідників, вуглецю і діелектриків.

Функціоналізацію твердотільних субстратів здійснюють шляхом формування на поверхні моно- або мультишарових плівок органічних модифікаторів. Зчеплення частинок поверхневого шару з поверхневими атомами субстрату відбувається за рахунок фізико-хімічної чи хімічної взаємодії.

Проблема функціоналізації поверхні з метою модифікації фізико-хімічних властивостей поверхні важлива не лише з погляду її фундаментальності, але й має багато практичних аплікацій, серед яких антикорозійний захист, хемо- і біосенсорика, електрокаталіз, молекулярна електроніка та оптоелектроніка [1].

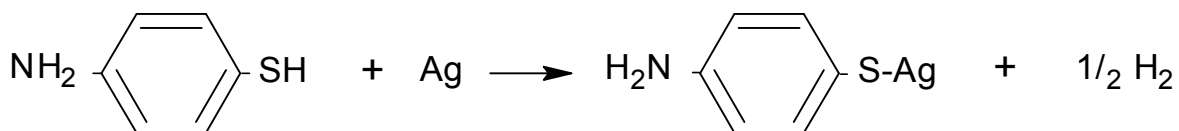
Взаємодія вільнорадикальних частинок, утворених відновленням солей арендіазонію, має своїм наслідком утворення на поверхні металів моно- або мультишарового покриття [2], тоді як взаємодія тіолів з поверхневими атомами металів завжди приводить до утворення моношарового покриття на поверхні [3].

Не дивлячись на інтенсивне дослідження проблеми модифікації в багатьох наукових центрах світу, тонкий механізм взаємодії частинка модифікатора-поверхневі атоми субстрату залишається не з'ясованими.

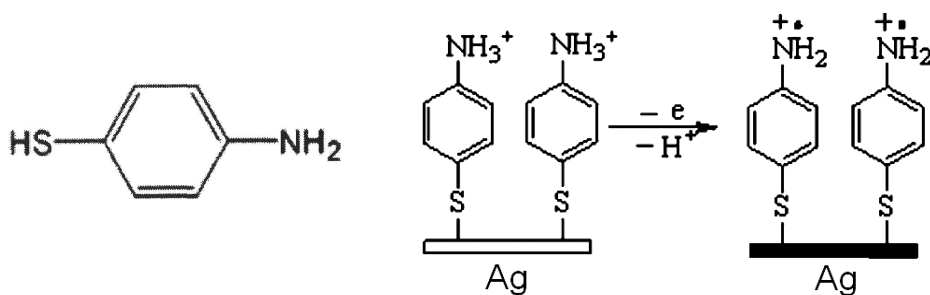
Мета даної роботи полягала у вивченні тіолізації срібла *орта*-, *мета*-, *пара*-меркаптоанілінами. Використання біфункціональних модифікаторів має ті переваги, що утворений на поверхні шар можна видозмінювати шляхом прищиплення інших частинок.

Методика експерименту. Ізомерні *орта*-, *мета*-, *пара*-меркаптоаніліни використовували марки ALDRICH як одержали. Етанол абсолютизували металічним натрієм і перед вживанням переганяли. Гідроксид натрію використовували марки «ХЧ». Полярizzaційні вимірювання проводили на потенціостаті, з'єднаному з персональним комп'ютером.

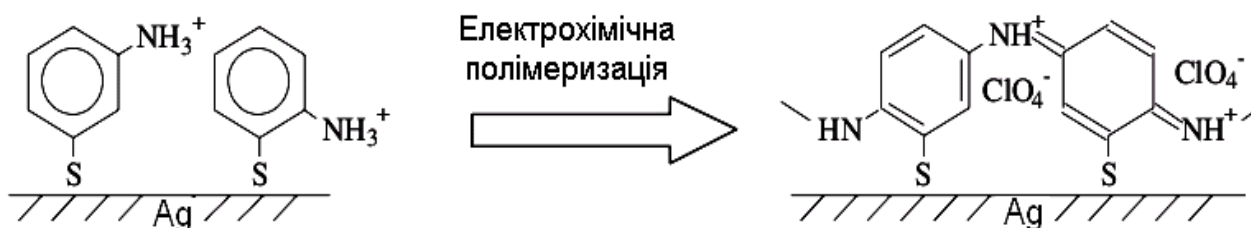
Результати експерименту та їх обговорення. Модифікацією тіолами завжди отримують моношарове покриття. Суть процесу полягає на здатності благородних і деяких інших металів взаємодіяти з тіолами з утворенням тіолатів. Процес можна зобразити наступним рівнянням



Меркаптоаніліни містить дві функціональні групи. По місцю аміногрупи прищеплений тіоанілін здатний вступати у вторинні реакції окислення з утворенням проміжних катіон-радикалів



чи полімеризуватись



Варто зазначити, що з ізомерів меркаптоанілінів у реакцію окиснювальної конденсації вступають лише орто- і мета ізомери.

Ступінь покриття поверхні можна визначити методом електрохімічної десорбції, розгорткою потенціалу у катодну область.

За величиною площі під піком відновлювальної десорбції визначають кількість електрики десорбції *para*-меркаптоаніліну, і за її величиною розраховують кількість молів хемосорбованого тіолу.

Знаючи величиною геометричної поверхні електроду, можна оцінити площу, яку займає одна молекула.

Величина площі, яка припадає на одну молекулу залежить від природи модифікатора і металічного субстрату.

Розраховані за величинами кількості електрики, витраченої на відновлювальну десорбцію меркаптоанілінів, площі, які припадають на одну молекулу наведені в таблиці. Дані для міді, срібла та золота наведені на рис. 1.

Таблиця

Площі (Å^2) хемосорбованих молекул меркаптоанілінів на поверхні срібла

2-меркаптоанілін	3-меркаптоанілін	4-меркаптоанілін	2- меркаптоанілін + 3-меркаптоанілін (1 : 1)
29	117	33	692

З ізомерів меркаптоаніліну лише для *para*-меркаптоаніліну можна знехтувати бічною взаємодією.

У випадку інших ізомерів латеральна взаємодія між аміно-групами може приводити до зшивання сусідніх хемосорбованих молекул, або ж до приєднання молекул з розчину.

Співосадження на поверхню 2- та 3-меркаптоанілінів супроводжується їх окиснювальною конденсацією з утворенням своєрідного панцирного моношару, відновлення якого потребує більш високого потенціалу, що ілюструється циклічною вольтамограмою на рис. 2.

Тут наявні два піки струму відновлення: перший ($E = -0,81\text{В}$) відповідає незадіяним у «панцирний шар» тіолам, а другий ($E = -0,98\text{В}$) – відновлювальній десорбції зшитого шару.

Ці дані добре узгоджуються з виличинами площ, визначеними із циклічних вольтамограм (таблиця).

Найбільша площа (692 \AA^2) була саме тоді, коли утворювався «панцирний шар».

Для порівняння на рис. 3 приведена циклічна вольтамограма срібного сферичного електрода експонованого розчином тіофену за тих же умов, що й меркаптоаніліни.

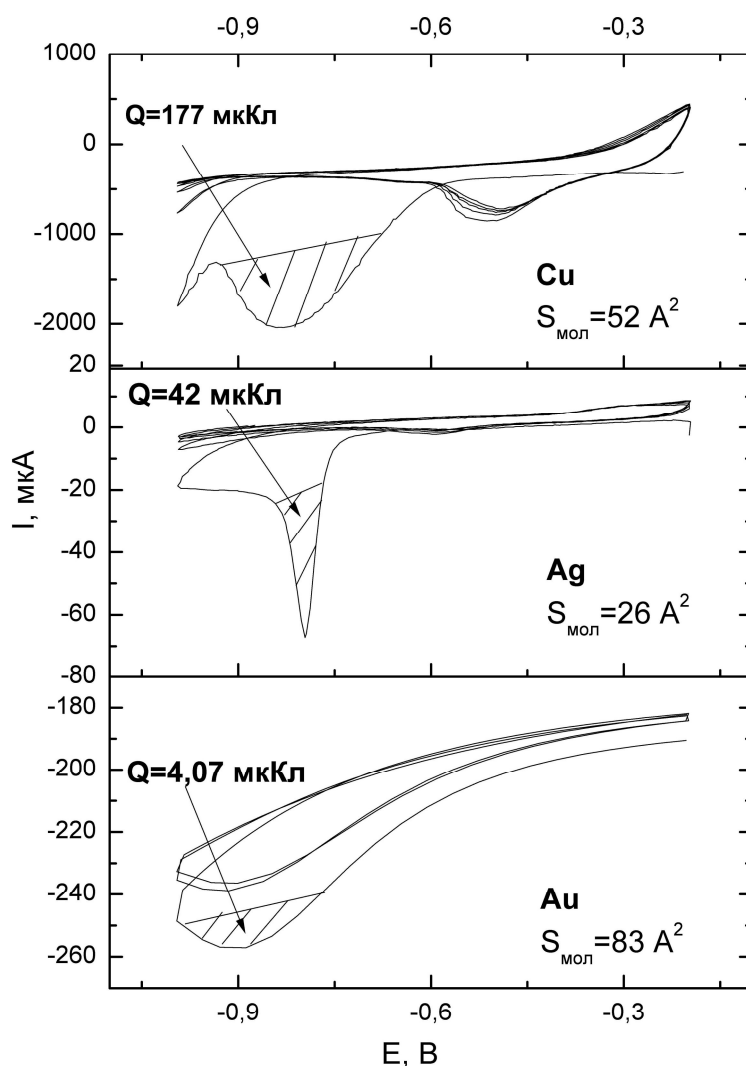


Рис. 1. ЦВА сферичних металевих електродів попередньо експонованих спиртовим розчином пара-тіоаніліну протягом 48 годин.

Умови: фоновий електроліт 0,1 М NaOH, швидкість сканування потенціалу – 50 мВ/с.

Аліфатичні меркаптани, а також тіофен дають хоч добре впорядковані, але відносно слабо сорбовані моношари в порівнянні з ароматичними меркаптоанілінами, що ілюструє кількість електрики витраченої на відновлювальну деструкцію моношару на одиницю площі електроду рис. 2.

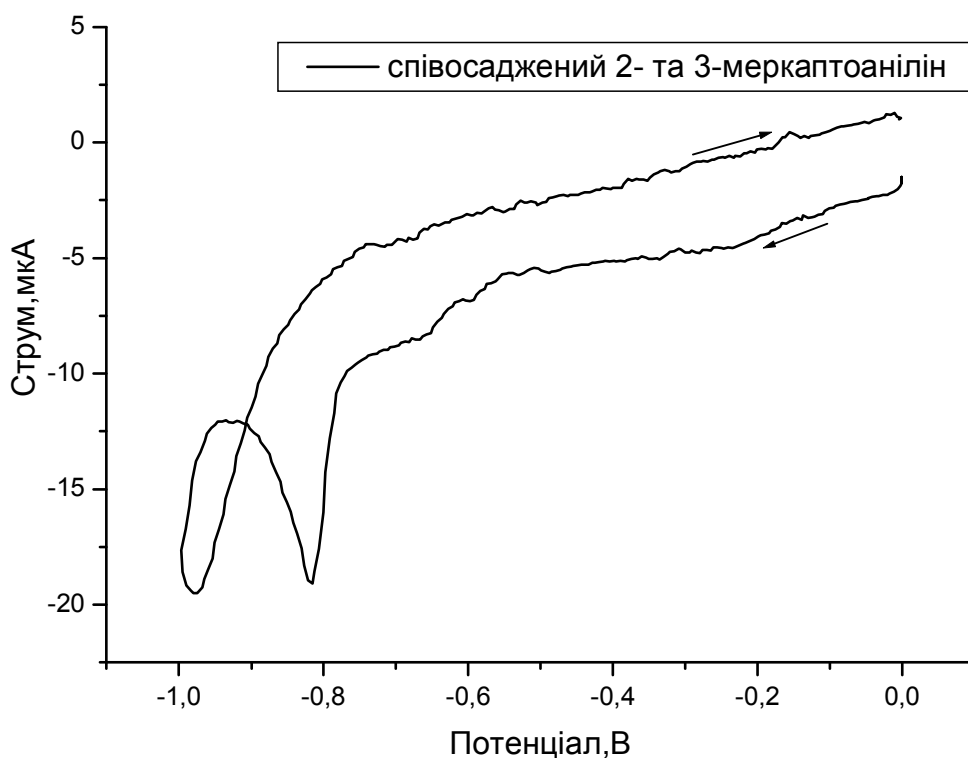


Рис. 2. Циклічна вольтамограма срібного сферичного електроду після 24 год експозиції спиртовим розчином 2-меркаптоаніліну + 3-меркаптоаніліну. Умови: фоновий електроліт – 0,1М NaOH, швидкість розгортки – 50мВ/с.

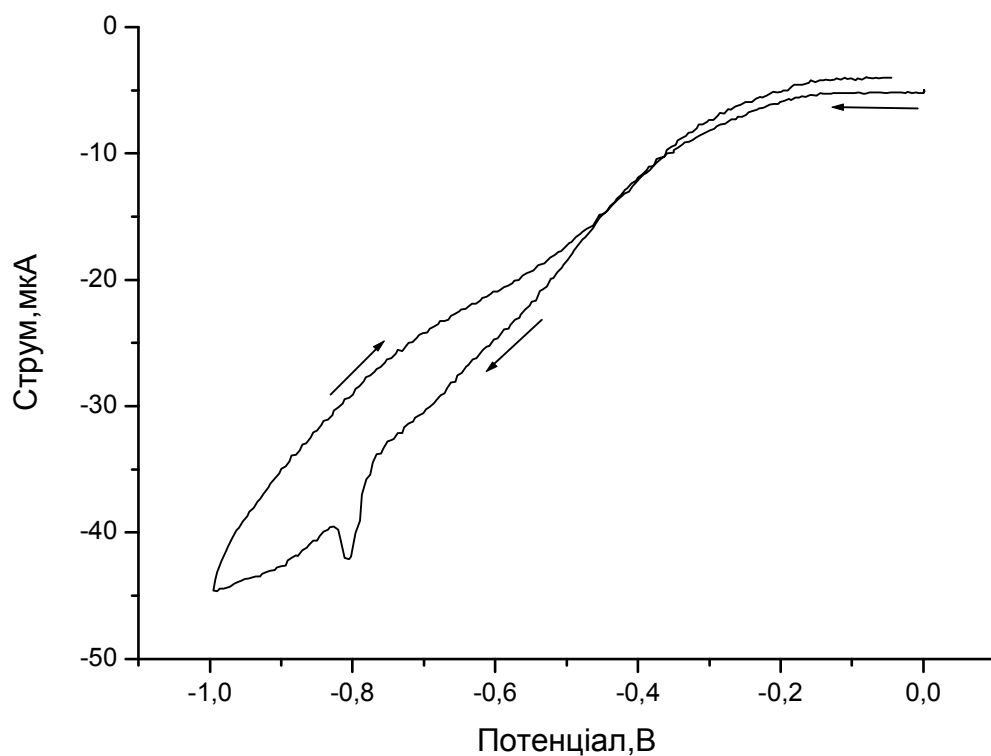


Рис. 3. ЦВА сферичного срібного електроду, експонованого протягом 24 годин спиртовим розчином тіофену

Висновок.

Ароматичні меркаптани на відміну від аліфатичних ефективно взаємодіють з поверхневими атомами срібної підкладки з утворенням тіолатного моношару.

Про величину енергії зв'язку Ag–S можна судити за глибиною десорбційного максимуму струму на циклічних вольтамограмах.

Так на ЦВА тіофену спостерігається лише невеликий зубець (рис. 3)

Розраховані величини теплот утворення срібних кластерів рівні 169,98 кДж/моль для орто-ізомеру, 200,66 кДж/моль для мета-ізомеру, 197,74 кДж/моль для пара-ізомеру і є дещо вищими від теплот утворення молекул відповідних ізомерів тіоаніліну.

Згідно з експериментальними даними площі ізомерів меркаптоаніліну на поверхні срібла складає від 29 до 117 Å², тоді як розраховані нами величини для кластерів срібла з тіоаніліном є значно вищі і рівні 173,20 Å² для орто-ізомеру, 178,34 Å² для мета-ізомеру та 179,15 Å² для пара-ізомеру.

Відмінності в числових значеннях площ вказують на різні орієнтації молекул на поверхні металічного срібла.

Список літератури: 1. *Fendler J.H.* Chemical Self-assembly for Electronic Applications / *J.H. Fendler* // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – Iss. 10. – P. 3196 – 3210. 2. *Ковальчук Є.П.* Хімічна взаємодія солей арендіазонію з металами / *Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, О.Б. Перевізник* // Укр. хім. ж. – 2009. – 75. – С. 10 – 17. 3. *Давиденко Н.В.* Синтез та модифікація мікрочастинок срібла / [Н.В. Давиденко, Є.П. Ковальчук, О.Б. Перевізник, В.М. Огенко] // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 54 – 61.

Надійшла до редколегії 14.07.10

М.В. КУСТОВ, канд. техн. наук, НУЦЗ України, г. Харьков,
А.В. ПРУССКИЙ, канд. техн. наук, ИГУ ГЗ НУЦЗ України, г. Киев
О.В. СИДОРЕНКО, канд. техн. наук, доцент, НПУ им. Г. Сковороды,
Н.С. ОПАЛЕВА, канд. хим. наук, доцент, ХНУ им. В.Н. Каразина,
В.Д. КАЛУГИН, докт. хим. наук, профессор, НУЦЗ України,
О.А. БЕШЕНЦЕВА, канд. хим. наук, ХНАДУ, г. Харьков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И ПОЛИСЛОЙНЫХ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СВЕРХПРОВОДНИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Розглянуті фізико-хімічні основи комплексних технологій отримання високоефективних вогнегасних дисперсних систем та електролітичного формування на поверхні металу тонкоплівкових ($10^2 - 10^3$ нм) покриттів різної хімічної природи з метою отримання мікрошарів надпровідників та напівпровідників (багатокомпонентні металооксидні системи). Представлені алгоритми технологічних процесів отримання високоефективних вогнегасних емульсій на основі H_2O та C_xH_y (чи $C_xH_yX_z$) та формування субмікрокристалічних шарів полішарових (Nb/Ge/Al/, НП фаза $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) та поліоксидних ($SnO_2/In_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$) структур.

Physical and chemical bases of complex technologies of reception highly effective fire extinguisher disperse systems and electrolytic formations on a spending metal constructional basis thin film ($10^2 - 10^3$ nm) metals of the various nature with the purpose of reception (a method thermoannealing in various gas environments) microlayers of superconductors (intermetallic) or semiconductors (multicomponent metal-oxide systems) are stated. Algorithms of technological processes of reception highly effective fire extinguisher emulsion on the basis of H_2O and C_xH_y (or $C_xH_yX_z$) and carrying out of technological processes of formation submicrocrystalline polylayer metal (Nb/Ge/Al/, $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) and poly-oxide ($SnO_2/In_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$) structures are presented.

Постановка проблеми. Успехи современного материаловедения в области формирования микроструктур (МС) жидких систем (физикохимия дисперсных систем) и наноструктур (НС) металлов, сплавов и неметаллов (оксидов) послужили основой для реализации комплексных технологий получения высокоэффективных пожаротушающих систем [1] и формирования полислойных субмикроструктур с целью получения микрослоев сверхпроводников [2, 3] (СП) и полупроводников (ПП) [4].

Для создания высокоэффективных пожаротушающих жидких систем изучены физико-химические закономерности диспергирования и стабилизации

МС дисперсной фазы (пропеллента) с учётом придания такой МС специальных свойств, обеспечивающих высокий эффект пожаротушения.

Электролитические методы позволяют последовательно выполнить количественное осаждение нескольких металлов на атомном уровне, как компонентов интегральной наноструктуры, исходя из знания количества пропущенного через микроэлектролизёр количества электричества.

Количество атомов металла – $N = (Q \cdot VT) / (q \cdot n)$, где Q – количество электричества, Кл; q – заряд электрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; n – заряд ионов металла; VT – выход по току. В условиях отсутствия (или подавления) параллельных электродных реакций ($VT = 1$) процесс формирования на проводящей основе микрослоёв различных металлов реализуется путём задания определённого количества атомов на единицу поверхности.

Целью исследований явилась разработка физико-химических основ процессов диспергирования пропеллентов (C_xH_y и $C_xH_yX_z$) в воде до состояния стабильных микроэмульсий и электролитического нанесения на проводящую конструкционную основу тончайших ($10^2 - 10^3$ нм) плёнок металлов различной природы ($Sn, Ge, Al \rightarrow Nb(1)$; $Sn, In, TiO_2, Al_2O_3 \rightarrow (Ni-Gr)(2)$) для последующего термоотжига их в восстановительной (нейтральной) – система (1) или окислительной среде – система (2). Полученные результаты физико-химических исследований явились основой для разработки технологий производства материалов различного функционального назначения.

Продукты термодиффузионной обработки системы (1) (интерметаллиды $Nb_3Sn, Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) представляют перспективу для криогенной техники; второй – 4-х компонентная полиоксидная система – полупроводник (ПП) типа: $SnO_2 + In_2O_3 + TiO_2 + Al_2O_3$ применяется в качестве адсорбционно-чувствительного материала сенсоров газосигнализаторов (ГС) и газовых пожарных извещателей (ГПИ). Стабильные микроэмульсии на основе воды являются высокоэффективными системами тушения как твёрдых, так и жидких горючих материалов.

Научный подход включает возможности жесткого количественного контроля параметров кавитационного диспергирования дисперсной фазы для приготовления высокоэффективных пожаротушающих микроэмульсий и процессов электролитического восстановления Me^{n+} -ионов путём задания определённого количества электричества для осаждения полислоистой наноплёнки с заданным количеством атомов различных металлов на единицу поверх-

ности конструкционного носителя субмикрористаллических или микрослоёв СП или ПП.

Нерешённые ранее части общей проблемы. В современной технической литературе практически отсутствуют данные о влиянии физико-химических параметров дисперсных жидких систем (эмульсий) на критерии пожаротушения. Поэтому предварительно проведен широкий круг исследований физико-химических характеристик, включая условия диспергирования, гомогенизации и стабилизации эмульсий, для создания условий получения их с заданным комплексом свойств.

Решение вопросов электроосаждения компонент полислойных структур связано с необходимостью использования неводных растворов (Ge – из спиртовых растворов, Al – из ксилольных сред). До настоящего времени было неясно, можно ли осаждать Ge и Al из этих растворов при контакте их с атмосферой, хотя электролиз является жёстко контролируемым методом формирования каталитической структуры металла.

Технология осаждения компонент полиоксидных многослойных структур должна включать стадии химического или электролитического осаждения металлов с последующим их окислением до образования стабильных металлооксидов, имеющих различное функциональное назначение. Хотя, исходя из общих теоретических положений, последовательное осаждение компонент предполагает достижение конечных данных для разработки алгоритма и основ технологии, но фактически необходима глубокая научная проработка вопроса.

Методики исследований.

1) Исследование величины σ (поверхностного натяжения) и η (динамическая вязкость) истинных растворов и эмульсий (на основе воды) выполнено с помощью стандартных методик (метод отрыва металлического кольца от поверхности раствора и с помощью вискозиметра Оствальда).

Впервые установлены температурные и концентрационные зависимости σ на кольцах-образцах из древесины и древесины обугленной, т.е. в условиях, максимально приближенных к условиям пожара.

Метод трёхмерных диаграмм использован для установления зависимостей критериев пожаротушения от физико-химических характеристик растворов. Для получения однородной эмульсии с заданной дисперсностью разработан и создан прибор – кавитатор роторного типа с возможностью получения эмульсии с дисперсностью 0,5 мкм и менее.

2) Формирование микрослоёв металлов проводили методом электролитического восстановления Me^{n+} -ионов ($Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$) из водных и неводных растворов электролитов:

- а) на (Ni-Cr) микроспираль – в капле,
- б) на Nb-микропровод в стеклянной трубке.

Расчёт толщин плёнок выполняли из величины Q .

Суммарную толщину плёнок рассчитывали из данных микрогравиметрии.

Образование стабильных СП-фаз интерметаллидов фиксировали методом измерения T_c и I_c .

Стабильность многослойных полиоксидных фаз ПП контролировали по воспроизводимости значений аналитического сигнала сенсора (U_c) в среде паров C_2H_5OH , методом микрогравиметрии и количеству циклов работы датчика ГПИ или ГС.

Коррозионно-химические явления в чувствительной массе сенсоров установлены по данным вольтметрии, микрогравиметрии и термодинамических расчетов.

Основные экспериментальные данные и их анализ. Исследование физико-химических свойств дисперсных систем, точнее – эмульсий на основе воды (ДСр) и пропеллентов (ДФ), связано с необходимостью создать эффективный состав пожаротушения, который включал бы все возможные механизмы тушения. С этой целью изучены различные факторы как химической (состав, температура), так и физической (дисперсность системы, стабильность во времени, вязкость, адсорбция на границе фаз и др.) природы эмульсий и установлено количественное влияние всех этих факторов на параметры пожаротушения (M – расход раствора на 1 м^2 горячей поверхности, τ – время тушения без повторного воспламенения через 10 мин и др.).

Исследования σ впервые проведены на образцах и в условиях, предельно близких к реальным условиям горения древесины (до $99 \text{ }^\circ\text{C}$), когда происходит пиролиз, как первая стадия пожара.

Показано, что за счёт увеличения смачивания древесины (целлюлозы) величины σ возрастают, причём, на обугленной древесине σ больше σ необугленной древесины.

Методом планирования эксперимента установлены зависимости M от σ и η в трёхмерной диаграмме. Установлен оптимальный интервал σ и η систем, для которого M (и τ) минимальны.

Впервые предложено пожарную эффективность дисперсных систем оценивать через минимальные значения σ и η эмульсий исходного состава. Для создания высокодисперсных эмульсий применен кавитационный метод (создан кавитатор роторного типа).

Установлена возможность на кавитаторе создавать стабилизированные эмульсии и регенерировать дисперсность их после окончания срока длительного хранения.

Полученные экспериментальные данные являются основой физико-химического уровня для создания технологий получения микроструктур жидких ДС, на основании которых разработан алгоритм проведения процесса, который показан на рис. 1.

В результате исследования закономерностей кинетики процесса электроосаждения Ge из спиртовых растворов и результатов физико-химического анализа (ρ , η , α) их установлена роль добавок H_2O и показано, что эти растворы обеспечивают технологическую пригодность для целей электроосаждения Ge при ω до 10 % масс. в условиях контакта растворов электролитов с атмосферой.

При этом в растворе нет гидролиза, существенно ухудшающего качество Ge-осадка, хотя процесс реализуется при низких значениях ВТ Ge [5, 6].

Последнее происходит в силу следующих причин:

а) $\Delta E(2H^+/H_2) \ll \Delta E(Ge(IV)/Ge^0)$ (разряд H^+ (за счет автоионизации молекул спиртов, диссоциации HCl , H_2O), молекул HCl , H_2O);

б) $\Delta E(2R(OH)_n H^+/2R(OH)_n + H_2) \ll \Delta E(Ge(IV)/Ge^0)$ (за счёт протонирования молекул $R(OH)_n H^+$ -содержащими компонентами среды и самопротонирования).

Специальными опытами в спиртовых растворах (и с добавками H_2O) в присутствии 1-1-симметричных электролитов (KCl) показано, что возможен процесс восстановления ионов H^+ из протонированных молекул спиртов.

Установлено, что при электролизе спиртовых растворов германирования с добавками H_2O катодный процесс имеет три стадии. Все стадийные реакции имеют классификацию по кинетическим параметрам j_i^0 и α_i .

Результаты катодной вольтамперометрии в ксилольных растворах алюминирования показали наличие на полулогарифмических зависимостях ($\lg j_k - \Delta E_k$) двух прямолинейных участков (I, II); природа первого связана с восстановлением молекул HVg или $Al(III)$ -содержащих ксилольных комплексов.

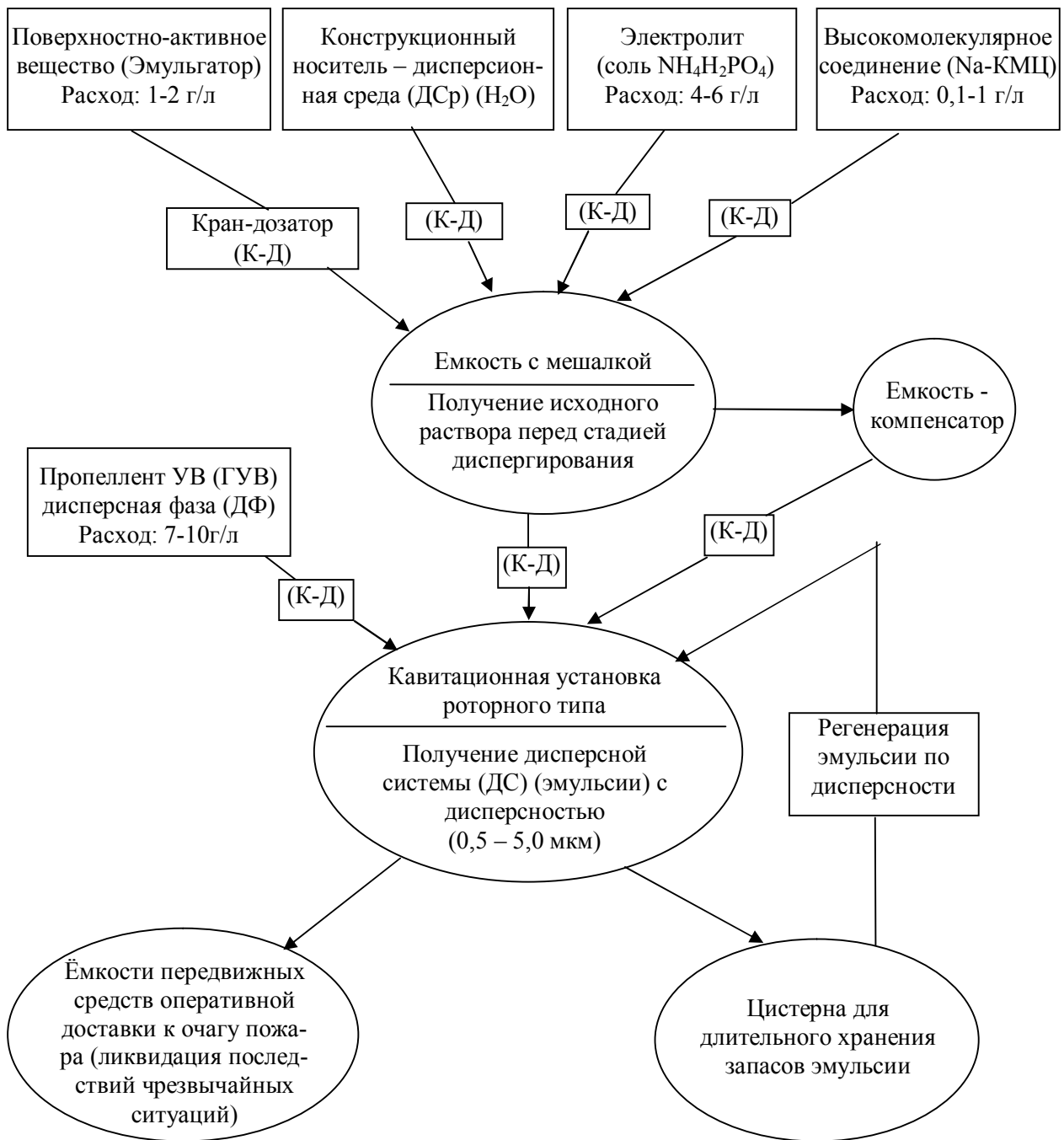


Рис. 1. Алгоритм проведения в стационарных условиях технологического процесса изготовления высокодисперсной пожаротушащей микроэмульсии на основе воды и регенерации эмульсии по дисперсности

В режиме предварительной электрохимической проработки растворов установлено явление существенного уменьшения величины поляризации разряда $Al(III)$ -содержащих комплексов и значительного увеличения VT_{Al} (до 80 %). При отсутствии предварительной обработки поляризация разряда (ΔE_k) комплексов увеличивается, комплексы $Al(III)$ переходят в формы, разряжающие при высоких значениях ΔE_k , значения VT_{Al} уменьшаются.

В случае существенного снижения ΔE_k Al(III)-содержащих ксилольных комплексов (в режимах предэлектролиза) сделано предположение, что на II участке разряжаются сесквилбромиды алюминия (CH_3AlBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$), которые (без последующего предэлектролиза) переходят в устойчивые, разряжающиеся при существенно более высоких значениях ΔE_k , комплексы типа $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2^+ \cdot \text{AlBr}_3^-]$ [7].

На основе результатов лабораторных исследований процессов электрохимического осаждения Ge и Al разработан алгоритм проведения технологического процесса образования субмикроструктурных полислоистых металлических структур типа Nb/Ge/Al и получения СП-фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ (рис. 2).

Исследование кинетики процессов электролитического осаждения Sn и In на проводящую поверхность-каркас-спираль не выявило особых трудностей [4].

Эти металлы выделяются электролизом (микроэлектролизом) из водных растворов соответствующих солей (SnSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$).

При последующем термоотжиге в атмосфере воздуха или в потоке кислорода образуются достаточно прочные оксиды SnO_2 , In_2O_3 , электросопротивление которых велико, эксплуатационный ресурс (как чувствительных масс сенсоров) оказывается низким.

Плѐнки этих оксидов оказываются химически нестабильны в среде восстановительных или окислительных газов, поэтому нами предложено их защищать микрослоями TiO_2 и использовать, суспензированные Al_2O_3 -частицами, растворы электролитов лужения и индирования. TiO_2 -слои формируют методом пиролиза а Al_2O_3 -микрочастицы наносятся электрофоретически.

На основе проведенных исследований, с учётом процессов формирования TiO_2 -коррозионно-защитных плѐнок и электрофоретического включения в массу SnO_2 микрочастиц Al_2O_3 , чувствительность полиоксидной системы повышается, величина аналитического сигнала (U_c) несколько снижается, но остаѐтся стабильной во времени.

На основе результатов лабораторных исследований для получения датчиков ГС и ГПИ реализован алгоритм проведения технологического процесса формирования на спиралевидном каркасе субмикроструктурной полиоксидной структуры типа SnO_2 - In_2O_3 - TiO_2 -(Al_2O_3) и её калибровка по величине U_c (рис. 3).

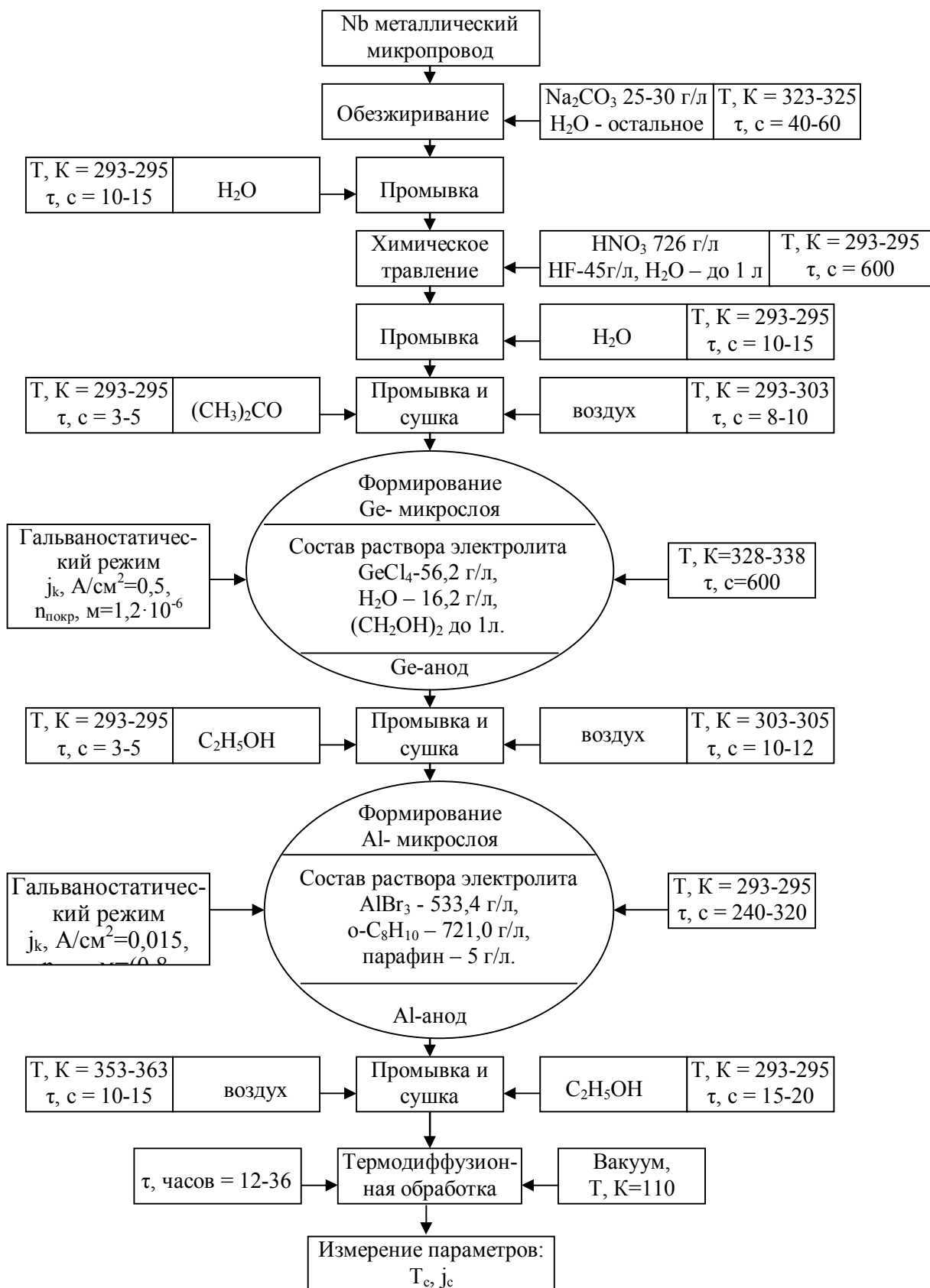


Рис. 2. Алгоритм проведения технологического процесса образования субмикроструктурированных полислоистых металлических структур типа Nb/Ge/Al и получения СП-фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$

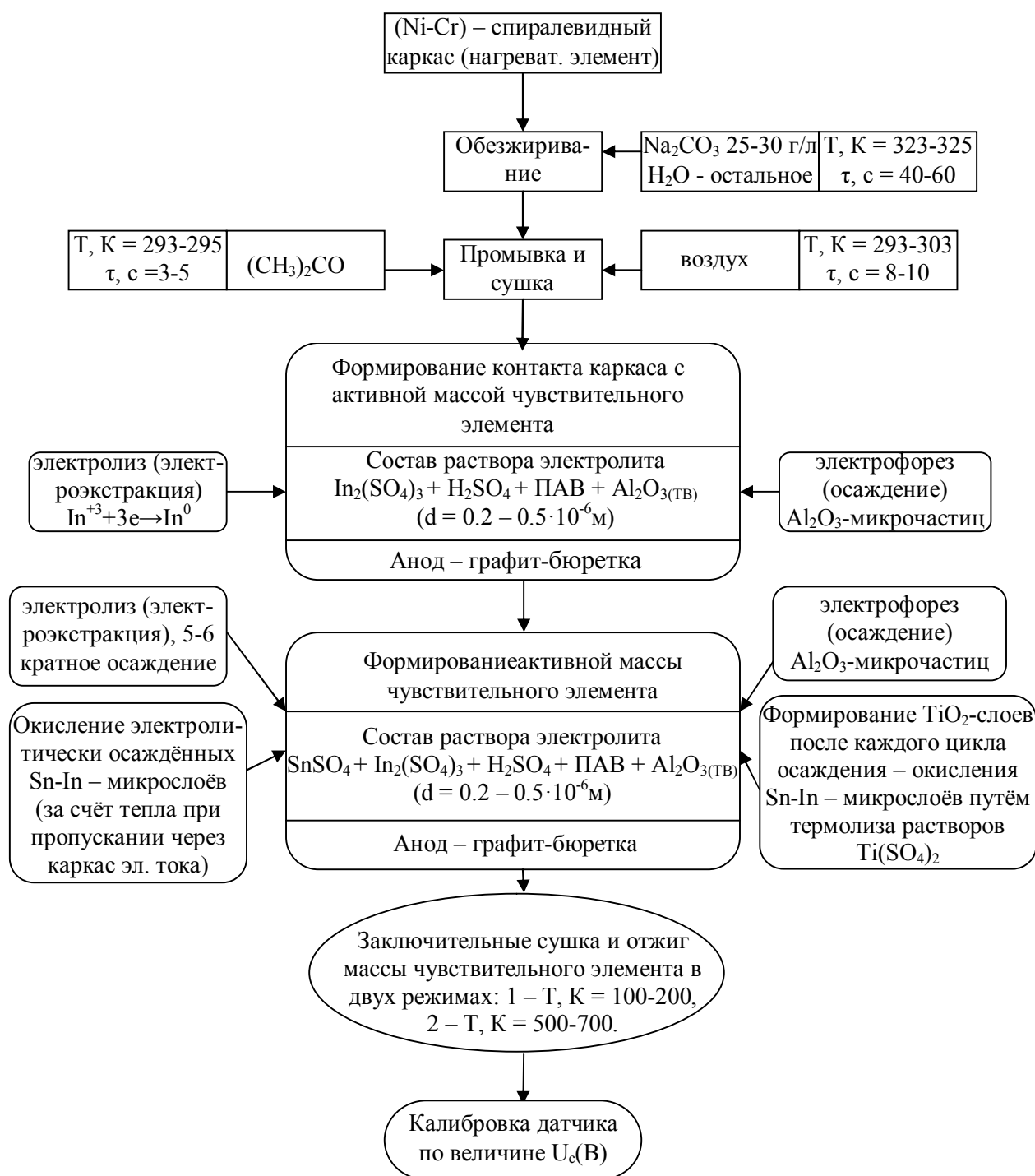


Рис. 3. Алгоритм проведения технологического процесса создания субмикрористаллической полиоксидной структуры типа $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и её калибровки по величине U_c .

Выводы. На основе собственных комплексных физико-химических исследований впервые разработана технология получения микроэмульсий (размер частиц ДФ 0,5 – 5,0 мкм) на основе воды и пропеллентов (углеводородов и галогенпроизводных углеводородов), в которых (эмульсиях), за счёт

введения дополнительных компонент (ПАВ, ВМС, электролит), проявляются все основные механизмы пожаротушения, что, в конечном итоге, приводит к максимальному эффекту пожаротушения очага пожара.

Установлена возможность электролитического формирования из водных и неводных растворов исходных полиметаллических структур на конструкционной проводящей основе с целью получения сверхтонких ($10^2 - 10^3$ нм) сверхпроводящих фаз интерметаллидов или полиоксидных структур с заданными физико-химическими параметрами.

Представлены алгоритмы проведения технологических процессов получения микроэмульсий и формирования субмикроструктур полислоистых металлических и полиоксидных структур различного функционального назначения.

Наши технологии представляют безусловную новизну и преимущества для современных высоких технологий. Эти предложения для систем гражданской защиты и для современных отраслей промышленности Украины отвечают требованиям значительного снижения материалоемкости и энергоёмкости, существенного снижения объёмов инвестирования проектов по изложенной проблеме.

Список литературы: 1. *Кустов М.В.* Высокоэффективный способ приготовления мелкодисперсных водных эмульсий углеводов, используемых при ликвидации чрезвычайных ситуаций / М.В. Кустов, В.Д. Калугин, М.В. Михайленко // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2008. – Вип. 7. – С. 78 – 89. 2. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – [2-е изд, испр.]. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с. 3. *Калугин В.Д.* Некоторые итоги исследований в области электролитических процессов формирования тонкослойных сверхпроводящих материалов на основе интерметаллидов со структурой А-15 / [В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, Е.Б. Переверзева, О.В. Сидоренко] // XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Реферат докладов и сообщений № 2, 1998 г.: тезисы докл. – М.: 1998. – С. 84 – 85. 4. *Буданов П.Ф.* Напівпровідникові сенсори: Теорія, конструкція, застосування / [П.Ф. Буданов, Ю.Г. Даник, О.Ю. Заславська та ін.]; за ред. Ю.Г. Даника. – Х.: Нац. ун-т внутр. справ, 2001. – 252 с. 5. *Опалева Н.С.* Электрохимические процессы на ниобиевом катоде в спиртоводных растворах германирования / Н.С. Опалева, О.В. В.Д. Сидоренко, Калугин // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – Вып. № 1. – С. 259 – 261. 6. *Сидоренко О.В.* Электролитическое осаждение германия из спиртовых растворов с добавками воды / О.В. Сидоренко, В.И. Ларин, Н.С. Опалева // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 13. – С. 160 – 167. 7. *Сидоренко О.В.* Особенности кинетики и представления о механизме процесса электролитического алюминирования в ксилольных растворах / О.В. Сидоренко, В.И. Ларин, Н.С. Опалева // Системы обработки информации. – 2006. – Вип. 2 (51). – С. 116 – 127.

Поступила в редколлегию 15.07.10

Т.А. МИРНАЯ, докт. хим. наук, *Г.Я. КОЛБАСОВ*, докт. хим. наук,
Г.Г. ЯРЕМЧУК, канд. хим. наук,
Ю.С. КРАСНОВ, канд. физ.-мат. наук,
В.Н. АСАУЛА, аспирант, *С.С. ФОМАНЮК*, аспирант,
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАПРИЛАТА КАЛИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ CdSe ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В роботі наведені результати дослідження процесу утворення наночасток CdSe методами темплатного синтезу в ліотропному рідкокристалічному «нанореакторі» на основі каприлату калію і води а також електросинтезу з водних електролітів на основі сполук кадмію и селену.

The paper presents results of investigation of the process of formation of CdSe nanoparticles by template synthesis in a lyotropic liquid-crystalline “nanoreactor” (aqueous solution of potassium caprylate) and electrosynthesis in aqueous electrolytes based on cadmium and selenium compounds.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по синтезу и изучению свойств разных классов наночастиц и наноструктурированных композитов. Интерес к изучению полупроводниковых наночастиц халькогенидов металлов обусловлен резко выраженным отличием их оптических свойств от свойств объемного материала, т.е. зависимостью их спектров поглощения и люминесценции от размеров. Нанокристаллы CdSe и композитные наногетероструктуры на основе селенида кадмия широко изучены как потенциальные среды для оптических и оптоэлектронных приборов, солнечных батарей, флуоресцентных меток в биофизических процессах [1].

Существует ряд методов для получения наночастиц селенида кадмия. К ним относятся электрохимическое осаждение из растворов, молекулярная лучевая эпитаксия, фотохимические, звукохимические, микроволновые, сольвотермичесие и другие способы [1 – 3]. Перспективным направлением получения наноразмерных материалов является использование структурированных сред-матриц. К ним относятся цеолиты, молекулярные сита, мицеллы/микроэмульсии, гели, полимеры, стекла и жидкие кристаллы. Эти матрицы можно рассматривать как нанореакторы, которые ограничивают размер

нанокристаллитов. Получение наночастиц CdSe в жидкокристаллических матрицах дает возможность управлять их формой и размером через контроль характерных размеров и симметрии матрицы [3].

Жидкокристаллические матрицы весьма перспективны для синтеза наноразмерных материалов, так как жидкокристаллическое состояние объединяет упорядоченность и подвижность на молекулярном уровне. Состоящие из анизотропных молекул, жидкие кристаллы откликаются на внешние поля и взаимодействуют с наночастицами, таким образом влияя на их структуру и свойства. С другой стороны, нанокластеры, оптически подобные сферическим частицам, могут влиять на ориентационное упорядочение анизотропного материала. Так как пропускание и поглощение таких систем можно регулировать, прикладывая электрическое поле или контролируя поверхностные взаимодействия между нанокластерами полупроводника или металла и ЖК, такие допированные наночастицами жидкокристаллические композиты могут формировать базу для новых электрооптических материалов [3].

Целью настоящей работы было создание нанокompозитной оптической среды на основе ионного жидкого кристалла каприлата калия с наночастицами CdSe, полученными различными методами: непосредственным темплатным синтезом в матрице жидкого кристалла и электрохимическим синтезом в водном растворе с последующим внесением наночастиц CdSe в жидкокристаллическую матрицу. Нанокompозиты, полученные разными методами, были изучены методами электронной спектроскопии и флуоресценции, на основании чего сделаны выводы о размерах наночастиц CdSe в этих нанокompозитах.

Синтез наночастиц CdSe проводили методом темплатного синтеза в лиотропном жидкокристаллическом «нанореакторе» на основе каприлата калия и воды при весовом соотношении компонентов 1 : 1.

В него при комнатной температуре добавляли слабокислый раствор селеномочевинны (х.ч., Aldrich) и хлорида кадмия (х.ч.), интенсивно перемешивали и оставляли до полного завершения реакции. Приготовление и хранение образцов проводили в темноте, так как на свету водные растворы селеномочевинны неустойчивы и быстро краснеют вследствие выделения селена. В момент приготовления образцы были прозрачными. В течение недели окраска постепенно изменялась от светло-оранжевой до светло-коричневой. При дальнейшем хранении (месяц и больше) окраска образцов не изменялась. Таким способом были получены нанокompозиты CdSe –лиотропный жидкий

кристалл с различным концентрационным содержанием наночастиц селенида кадмия (0.01, 0.02, 0.04 мол. %). Об образовании нанокomпозиции жидкого кристалла с наночастицами CdSe судили по спектрам оптического поглощения и флуоресценции.

Наночастицы CdSe, в виде коллоидных растворов, плёнок и порошков, были получены также непрерывным и импульсным электролизом, из кислых водных электролитов, содержащих 0,1 моль/л H_2SeO_3 , 1 моль/л H_2SO_4 и $CdSO_4$, с концентрацией от 0,75 до 0,15 моль/л и аммиачного водного электролита состава 0,1 моль/л H_2SeO_3 , 0,1 моль/л $Cd(CH_3COO)_2$ и 3 моль/л NH_4OH . В этой части работы исследовалось влияние состава электролита, концентрации ионов кадмия, длительности и скважности катодных импульсов тока на оптические свойства полученных наночастиц CdSe. Используя методику описанную в [5] по спектрам поглощения и люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdSe; определялся их размер. С полученных коллоидных растворов готовились жидкокристаллические композиции в которых как компонент матрицы для наночастиц CdSe использовался каприлат калия.

Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250 - 800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне 300 – 700 нм используя спектрофотометр Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

Методы электронной и фотоэмиссионной спектроскопии позволяют оценить размеры наночастиц CdSe, используя положения максимума экситонного поглощения и испускания [4, 5].

На рис. 1 приведены спектры поглощения (а) и флуоресценции(б) для образцов нанокomпозиции лиотропного жидкого кристалла с селенидом кадмия, отобранных через различные промежутки времени после начала синтеза.

Кривая 1 свидетельствует о том, что в течение суток образование наночастиц CdSe в лиотропной жидкокристаллической среде не происходит.

Спектры поглощения, снятые через четверо суток и неделю, соответственно, характеризуются наличием двух пиков с положениями максимумов при 372 и 390 нм, которые характерны для наночастиц CdSe с размером 1 нм и меньше (кривые 2, 3) [4]. С течением времени положение максимумов этих пиков не изменяется, а интенсивность возрастает, что свидетельствует о постоянстве размеров наночастиц и об увеличении их количества.

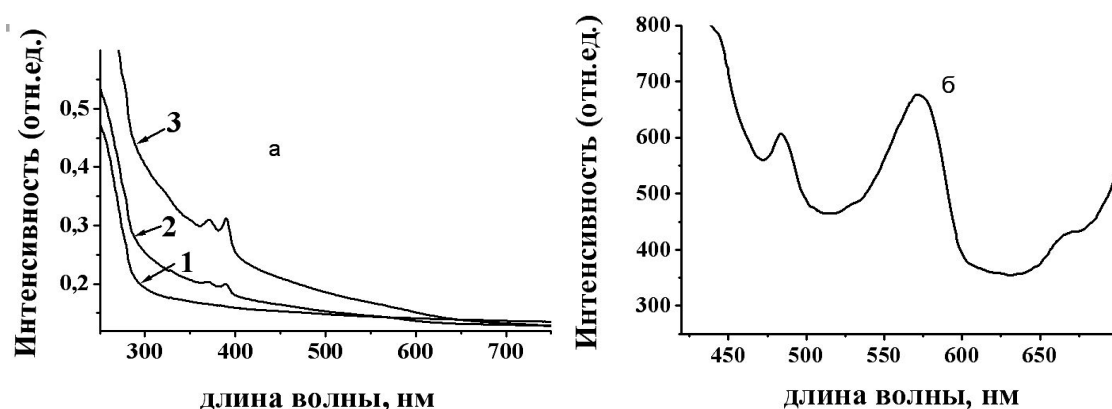


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции наночастиц CdSe (0,01 мол. %) в лиотропной жидкокристаллической матрице $C_7H_{15}COOK - H_2O$ (1 : 1):
 а) спектры поглощения, полученных через различные промежутки времени :
 1 – через сутки; 2 – 4 суток; 3 – неделю;
 б) спектры флуоресценции, $\lambda_{возб} = 370$ нм.

Согласно [4] острые пики экситонного поглощения в этой области (410 нм и меньше) позволяют утверждать о формировании нанокластеров $(CdSe)_{33}$ и $(CdSe)_{34}$. Пик экситонной фотолюминесценции с максимум при 483 нм и широкий пик примесной (междуузельной) фотолюминесценции представлены рис. 1б.

Положение максимума экситонной эмиссии дает возможность оценить размер получаемых наночастиц в 1 нм и меньше [5], что согласуется с данными, полученными методом электронной спектроскопии.

Импульсный электролиз кислых водных электролитов проводили при температуре 90 °С, плотности тока 285 мА/см², длительности импульсов 1,5 сек и пауз от 1,5 сек до 21 сек, с использованием катодов из титана и слоя SnO₂, нанесенного на стекло.

Анализ рентгенограмм, полученных этим методом плёнок и порошков, показал, что кроме наночастиц CdSe, в них имеются также наночастицы аморфного селена, содержание которых зависело от концентрации Cd^{2+} в исходном электролите.

Удаление селена проводилось выдерживанием этих плёнок и порошков в концентрированном растворе NaOH при 100 °С, с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Согласно спектрам поглощения и рентгенограммам плёнок и порошков, полученных после удаления селена, увеличение при электролизе длительности пауз до 20 сек и уменьшение концентрации ионов Cd^{2+} до 0,15 моль/л способствует образованию более мелкодисперсных частиц CdSe, размер ко-

торых, определённый из полуширины рефлектов на дифрактограммах по формуле Шерера, уменьшался от 20 до 5 – 7 нм.

Порошки с наименьшими размерами наночастиц CdSe были помещены в раствор каприлата калия в ацетоне и доведены до коллоидного раствора на ультразвуковом диспергаторе UD-11. После испарения из него ацетона была получена жидкокристаллическая лиотропная композиция с высоким (более 6 мол. %) содержанием наночастиц CdSe.

Исследования влияния состава электролита на оптические свойства и размер полученных наночастиц CdSe при электролизе в непрерывном режиме, из кислого электролита с 0,1 моль/л H_2SeO_3 , при температуре 90 °С, плотности тока 270 мА/см², и времени 25 минут, показали, что в таких условиях можно получить наночастицы размером ~1,2 нм. В полученном коллоидном растворе, как это показано на рис. 2, максимум полосы оптического поглощения этих наночастиц CdSe приходится на ~410 нм, а максимум люминесценции – на 450 нм.

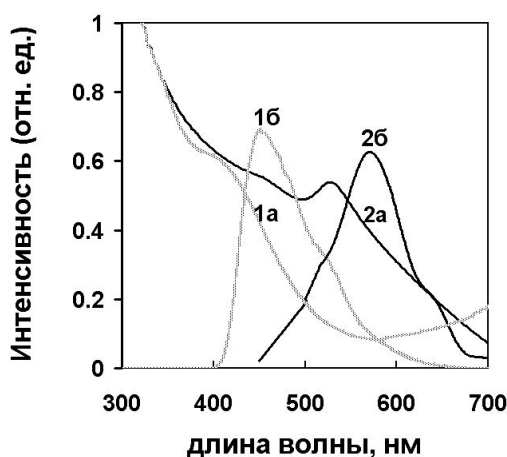


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1а – 2а) и фотолюминесценции (1б – 2б) наночастиц CdSe, полученных электрохимическим синтезом в кислом (1а, б) и аммиачном (2а, б) электролитах при одинаковых условиях электролиза.

В аммиачном электролите при тех же параметрах электролиза были получены более крупные (размером ~3 нм) наночастицы CdSe, с максимумом полосы поглощения 530 нм и широким пиком фотолюминесценции в области 570 нм (рис. 2).

Проведение электролиза в непрерывном режиме с кислым или аммиачным электролитом за время, большее, чем 30 мин, сопровождалось постепенной коагуляцией образованных наночастиц CdSe, с образованием из них бо-

лее крупных частиц. При этом наблюдалось увеличение интенсивности поглощения коллоидного раствора в видимой области спектра и смещение максимума полосы экситонного поглощения наночастиц в область 600 нм.

Для предотвращения коагуляции образованных наночастиц CdSe исходный аммиачный раствор смешивали с насыщенным водным раствором капроната калия.

Суммарное количество полученных наночастиц CdSe определялось гравиметрически, путём взвешивания упаренного и промытого от солей осадка, с учётом веса частиц, размер которых соответствует положению максимума полосы экситонного поглощения в оптическом спектре. Наибольшая концентрация наночастиц CdSe размером ~ 3 нм ($\sim 0,03$ моль/л), была получена нами из аммиачного электролита с добавлением капроната калия, в непрерывном режиме электролиза в течение 25 мин при токе 270 мА/см^2 и температуре электролита $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы. Таким образом, в настоящей работе показано, что применяя различные методы синтеза жидкокристаллического нанокompозитного материала можно управлять его оптическими свойствами (положения полос поглощения и фотолюминесценции и их интенсивность). Так, при темплатном синтезе в жидкокристаллическом нанореакторе получены нанокompозиты, содержащие нанокристаллы CdSe размером 1 нм, которые равномерно распределены по объёму матрицы и имеют узкое распределение (менее 5 %) по размерам. При электрохимическом синтезе, в зависимости от условий проведения и времени электролиза, можно получать наночастицы от 1,2 до 5 нм.

Исследование выполнено при поддержке УНТЦ, проект № 4914.

Список литературы: 1. *Trindade Tito*. Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives / *Tito Trindade, O'Brien Paul, Pickett Nigel L* // Chem. Mater. – 2001. – V. 13, № 11. – P. 3843 – 3858. 2. *Raevskaya A.E.* Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions / *A.E. Raevskaya, A L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy* // J. Colloid and Interface Science – 2006. – V. 302. – P. 133 – 141. 3. *Torsten Hegmann*. Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications / *Hegmann Torsten, Hao Qi, Vanessa M. Marx* // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. – 2007. – V. 17, № 3. – P. 483 – 508. 4. *Kasuya A.* Ultra-stable nanoclusters (CdSe)₃₃ and (CdSe)₃₄ / [*A.Kasuya, R.Sivamohan, Yu. A. Barnakov et al.*] // Proc. First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO2005 (Budapest, September 10-12, 2005). – P. 11 – 14. 5. *Bacherikov Yu.Yu.* CdSe nanoparticles grown with different chelates / [*Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk et al.*] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2006. – V. 9, № 2. – P. 75 – 79.

М.А. НАУМЕНКО, М.В. БУРМИСТР, докт. хим. наук, ГВУЗ “УГХТУ”,
Е.А. ДЗЮРА, докт. техн. наук, ООО НИК “ЭЛКО”,
А.П. НАУМЕНКО, докт. техн. наук, ОАО “Днепрошина”, г. Днепропетровск, Украина

ДИАГНОСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НЕРАЗРУШАЮЩИМ НАГРУЖЕНИЕМ

Показана принципиальная возможность интерпретации результатов механических испытаний относительно проявления наноструктуры полимерных композиционных материалов. Надано взаємозв'язок результатів неруйнівного навантаження при повзучості та стану наноструктури, що дозволяє запропонувати механічні випробування у якості діагностування полімерного композиційного наноматеріалу.

The principal possibility of interpreting the results of mechanical tests against demonstration of nanostructure of polymer composite materials is shown. The relationship of results of non-destructive stress at creep and nanostructure condition is presented, what allows to suggest mechanical testing as a diagnostics of polymer composite nanomaterial.

Процесс нанопроизводства не нов, так как, по мнению известных популяризаторов нанотехнологий братьев Марка и Даниэля Ратнеров [1], первыми нанотехнологами были средневековые стеклодувы, а не рабочие на современных заводах.

Очевидно, что стеклодувы не понимали сути происходящего, но мы сейчас это знаем благодаря возникновению специальных инструментов (микроскопия сканирующими зондами, спектроскопия, электронная микроскопия и т.п.), позволяющих видеть, измерять и манипулировать веществами на наноскопическом уровне.

Эти средства познания все еще дороги и нетехнологичны, но их совершенствование постоянно продолжается.

В то же время, существует большое разнообразие простых и доступных «традиционных» методов и средств измерения, таких как механические испытания, получивших широкое распространение при переработке полимерных композиционных материалов.

Бытует мнение, что механические испытания являются относительно «грубым» инструментом.

Но, возможно, вопрос применимости обусловлен адекватностью выбора

соответствия между его разрешающей способностью и характеристиками объекта исследования.

Учитывая современные терминологические представления, характеризующие в качестве наноматериала структуры с размерами материальных частиц в диапазоне от 1 до 100 нм [2], целесообразно попытаться переосмыслить интерпретацию результатов «традиционных» механических испытаний полимерных композиционных материалов.

При этом с целью повышения разрешающей способности использовать объекты с наиболее высокой способностью к деформированию, например, состоящие из эластомерной матрицы и дисперсного наполнителя (технический углерод, таблица [3, 4]) композиты.

Таблица

Геометрические параметры технического углерода, используемого в качестве дисперсного наполнителя при моделировании полимерного композиционного наноматериала

Марка технического углерода	Средний диаметр частиц, нм	Удельная поверхность (геометрическая), м ² /г
П234	30 ± 2	100 ± 4
П324	40 ± 2	80 ± 3
П514	58 ± 5	53 ± 5
П705	99 ± 10	23 ± 3
П803	182 ± 20	15 ± 3

Геометрические параметры технического углерода марки П803 хотя и выходят за условно принятый предел габаритов наночастиц [2], тем не менее, его применение обусловлено сохранением целостности восприятия результатов.

В этом случае, резина, известная как наиболее крупнотоннажный полимерный композит, является приемлемым объектом моделирования при механических исследованиях *полимерного композиционного наноматериала*.

Хорошо известно [5, 6], что при эксплуатации полимерные изделия значительно чаще подвергаются деформации сжатия, чем растяжения.

Однако в связи с трудностями анализа кривых сжатия образцов, обусловленных искажающим влиянием трения в контакте с поверхностями опоры, общепринятым является исследование механических свойств по кривым растяжения. Предполагается, что они дают всестороннее представление о свойствах композита и является их косвенным показателем при других видах испытаний.

Принято оперировать показателями *напряжения* (σ), т.е. отношение нагрузки к единице площади первоначального поперечного сечения ($\sigma = P / F_0$), или *деформации* (ε), отражающей отношение прироста удлинения к первоначальной длине ($\varepsilon = \Delta l / l_0$).

В качестве обобщающего показателя определен *модуль упругости* (E), являющийся коэффициентом пропорциональности между напряжением и деформацией ($\sigma = E \varepsilon$).

Проявление релаксационных свойств, определяющих состояние равновесия между усилием и удлинением, происходит во *времени* (t) и интенсифицируется с ростом *температуры* (T).

В условиях одноосного растяжения при фиксированной температуре окружающей среды ($T = \text{const}$) состояние образца определяют [7 – 9]:

- *ползучесть* (крип) - увеличение деформации во времени при постоянном напряжении ($\sigma = \text{const}$), что соответствует - $\varepsilon(t) = K \sigma t^n$, где коэффициент K , состоящий в обратной зависимости к показателю модуля упругости (E), и коэффициент n , который пропорционален показателю *гистерезиса* (Γ);

- *релаксация* – уменьшение напряжения во времени при постоянной деформации ($\varepsilon = \text{const}$), что отвечает условию - $\sigma(t) = D \varepsilon t^{-m}$, где коэффициент D , пропорциональный показателю модуля упругости (E), и коэффициентом m , который сохраняет пропорциональность показателю *гистерезиса* (Γ).

При этом эмпирические коэффициенты (K , D и n , m), используемые для описания временных зависимостей, характеризуются физическим смыслом и количественной оценкой (рис. 1), что наглядно демонстрирует пример композита с неизменным составом, но с различной *степенью сшивки* (γ).

Для упрощения последующего изложения рассматриваем только закономерности ползучести, что обусловлено ее большей информативностью.

Данные, представленные на рис. 1, отражают влияние «химической» составляющей структурных превращений на показатель ползучести K и отсутствие влияния на показатель n , так как исследовались композиты с неизменным составом, для которых при постоянстве объемного содержания дисперсного наполнителя ($V_d = 0.15$) соответствует неизменность геометрических параметров наночастиц.

В этой связи представляет интерес исследование возможной взаимосвязи показателей ползучести (K и n) с «механической» составляющей наноструктуры композитов, т.е. геометрических параметров.

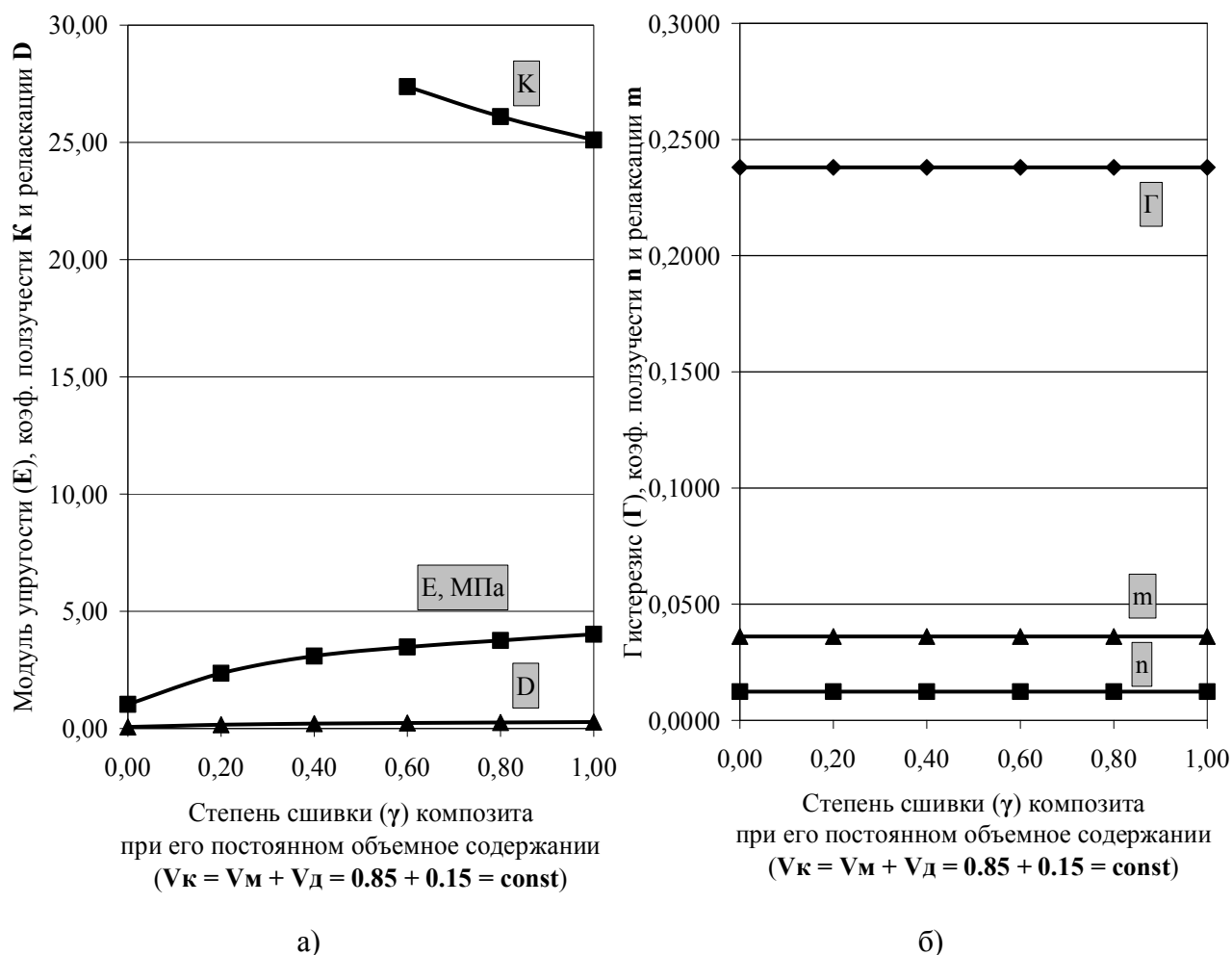


Рис. 1. Взаимосвязь показателей модуля упругости (E), гистерезиса (Γ), ползучести (K и n) и релаксации (D и m) в зависимости от степени сшивки (γ) композита (V_K) при его постоянном объемном содержании матрицы (V_M) и дисперсного наполнителя (V_D).

Варьирование объемным содержанием (V_D) и геометрическими параметрами, характеризующимися средним диаметром (d_{cp}) и суммарной площадью поверхности (Φ_D), дисперсного наполнителя (рис. 2) демонстрирует качественную и количественную взаимосвязь между результатами механических испытаний, в данном случае ползучести, и полимерной наноструктурой.

К настоящему времени обозначена взаимосвязь, которая демонстрирует, что уменьшение размера наночастиц (d_{cp}), рассматриваемое в диапазоне от 30 вплоть до 182 нм (таблица), положительно влияет на коэффициент K и отрицательно на коэффициент n , (рис. 2, завис. $d_{cp} = 40$ нм и $d_{cp} = 99$ нм).

Аналогично влияние повышения их объемного содержания (V_D), исследуемое в диапазоне от 0.02 до 0.50 об. долей, которое сопровождается увеличением геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_D).

Условие обеспечения постоянства геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_d) положительно влияет на коэффициент K , особенно по мере повышения объемного содержания (V_d), но не оказывает заметного влияния на коэффициент n (рис. 2, завис. $\Phi_d = \text{const}$).

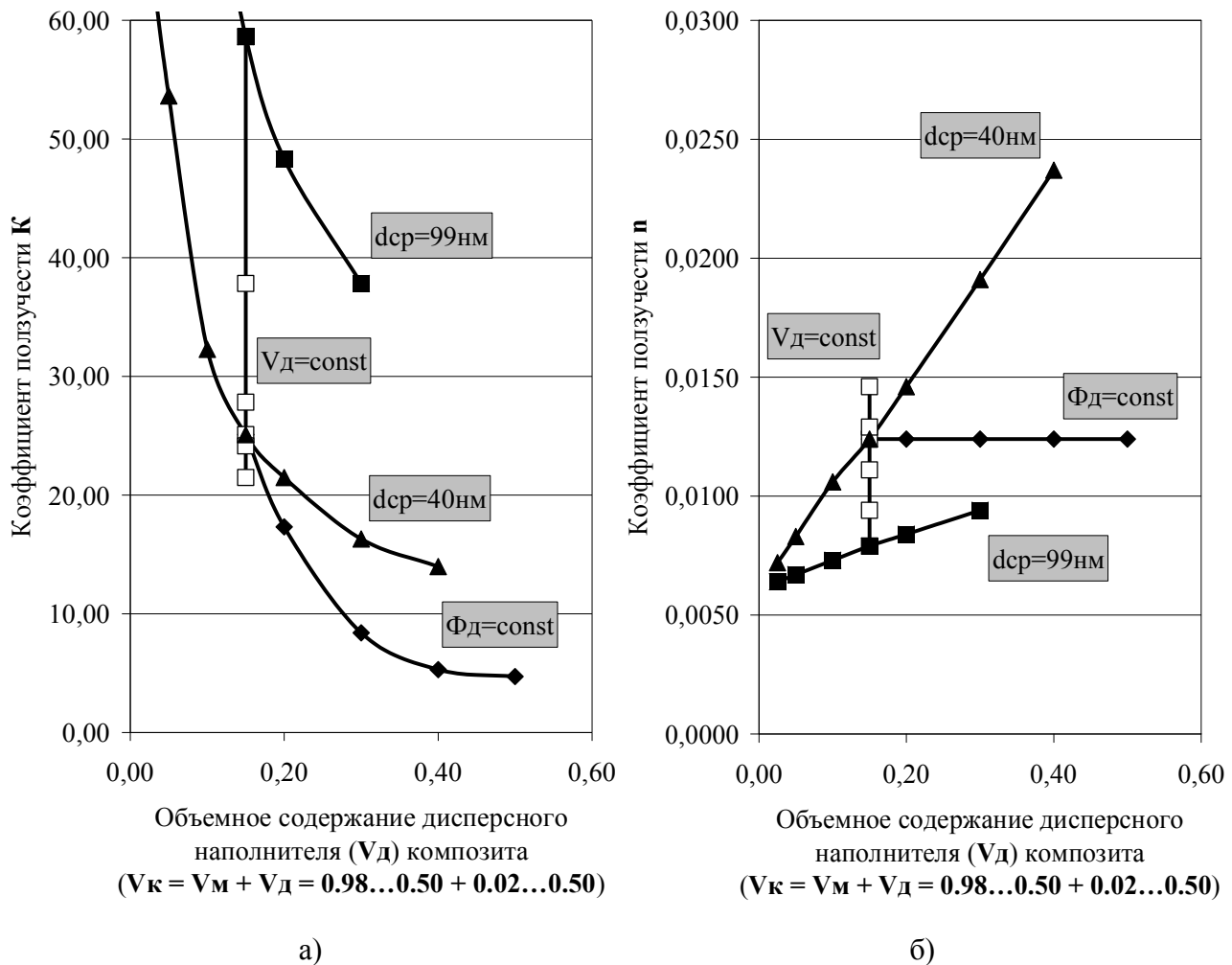


Рис. 2 Взаимосвязь показателей ползучести K и n композита (V_k) в зависимости от объемного содержания матрицы (V_m) и дисперсного наполнителя (V_d), наночастицы которого представлены при различном среднем диаметре (d_{cp}), при постоянном объемном содержании ($V_d = \text{const}$) и суммарной площади поверхности ($\Phi_d = \text{const}$).

Выводы.

Таким образом, показана принципиальная возможность интерпретации результатов «традиционных» механических испытаний с точки зрения проявления наноструктуры полимерных композиционных материалов.

Представлены убедительные данные качественной и количественной взаимосвязи результатов неразрушающего нагружения при ползучести и состояния наноструктуры.

На основании этого механические испытания могут быть предложены в качестве доступного и хорошо освоенного средства диагностирования полимерного композиционного наноматериала.

Список литературы: 1. *Ратнер М.* Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / *М. Ратнер, Д. Ратнер*; [пер. с англ. А.В. Назаренко]. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2004. – 240 с. 2. *Удовицкий В.Г.* О терминологии, стандартизации и классификации в области нанотехнологий и наноматериалов / *В.Г. Удовицкий* // ФИП PSE. – 2008. – Т. 6, № 3 – 4. 3. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М.: Химия, 1971. – 608 с. 4. *Ивановский В.И.* Технический углерод. Процессы и аппараты / *В.И. Ивановский*. – Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. – 240 с. 5. *Израелит Г.Ш.* Механические испытания резины и каучука / *Г.Ш. Израелит*. – Л.: – М.: ГНТИ химической литературы, 1949. – 456 с. 6. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций / *Лоуренс Е. Нильсен*; [пер. с англ. *П.Г. Бабаевского*]. – М.: Химия, 1978. – 312 с. 7. *Дзюра Е.А.* Резиноволокнистые композиты для малооперационных процессов изготовления шин. / *Е.А. Дзюра, А.П. Науменко* // Крупногабаритные шины для карьерных автосамосвалов и сельскохозяйственной техники: сборник трудов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 90 – 99. 8. *Овчаров В.И.* Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / [*В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, Тютин В.А. и др.*]; под ред. *В.И. Овчарова*. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с. 9. *Науменко А.П.* Взаимосвязь конструкционных показателей эластомерных композиционных материалов при одноосном статическом растяжении. / *А.П. Науменко* // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 96 – 100.

Поступила в редколлегию 22.06.10

Е.Д. ПЕРШИНА, канд. хим. наук, *Е.В. КОХАНЕНКО*,
В.В. КОХАНЕНКО, *О.С. КЛЯШТОРНАЯ*, Таврический Нац. Ун-т
им. В.И. Вернадского МОН Украины
К.А. КАЗДОБИН, докт. хим. наук,
А.И. ГЕРАСИМЧУК, канд. хим. наук,
Л.Н. МАСЛЮК, ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины

РЕДОКС-РЕАКЦИИ НА ГИДРАТИРОВАННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Виходячи з гетерогенної будови води та хемосорбції кисню на поверхні природних та модифікованих алюмосилікатів, показана можливість перебігу реакцій окислення органічних сполук у воді за рахунок фото- та механохімічних чинників.

Coming from heterogeneous water structure and oxygen chemisorption on the surface of natural and modified aluminosilicates the possibility of reactions aimed on the oxidation of organic pollutants and caused by photo- and mechanochemical forces is shown.

Вода, насыщенная кислородом, в контакте с минералами служит реакционной средой для редокс-превращений в природных условиях. Поэтому механизм проводимости и переноса заряда в гидратированных слоях поверхностных наноструктур с размерами полостей от 20 до 100 нм, содержащих кислород, являются предметом научного и практического интереса. Цель настоящего исследования – изучение механизмов редокс-процессов образования активных окислителей и разработка научных подходов к интенсификации самоочищения природных водоемов [1].

Методом спектрометрии импеданса изучено электрохимическое поведение системы вода – природный и модифицированный алюмосиликат – кислород. Исследованы глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89 (Дашуковка, Украина) и модифицированный фосфат-ионами образец этой глины [2].

Для приготовления систем использовали дистиллированную воду. Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Eкоchemie BV (Нидерланды), оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10⁻³ – 10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли программой Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с обра-

боткой в пакете Zview 2.0. Проводимость растворов и образцов материалов и механизмов электродных реакций определяли по спектрам импеданса путем построения модельных эквивалентных схем. Расчет квантово-механических параметров проводился с помощью программ MM+, AMBER, PM3 и ZINDO1 с интерфейсом интегрированного пакета HyperChem 8.0 в сети Grid НАН Украины. Все опыты проведены при 20 ± 2 °С. Рассмотрена электропроводность и кислотно-основные свойства жидкой воды на основании данных о ее кластерном строении. Экспериментально исследована проводимость дистиллированной воды и разбавленного электролита в присутствии и отсутствии растворенного кислорода (рис. 1, таблица 1).

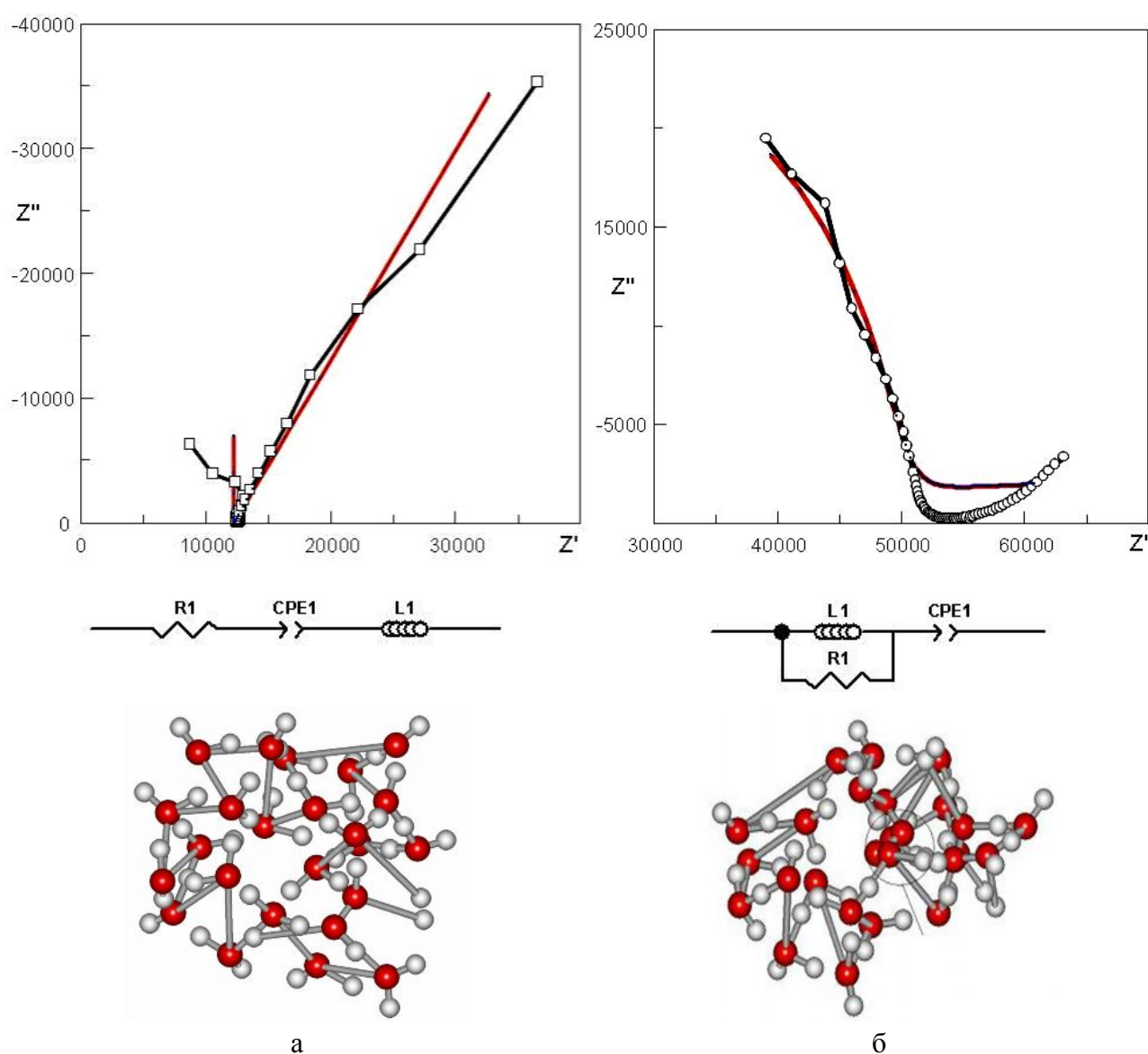


Рис. 1. Спектры импеданса, эквивалентные схемы и предполагаемое строение кластеров воды (24 структурных единицы) для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (а) и насыщенной кислородом (б)

Таблица 1

Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр	1	2
L, Hn	-15.6E-4	-1.13E6
R, Ohm	122.0E2	-7.2E4
CPE-T, F	116E-6	115E-7
CPE-P, F	64.6E-2	3.0E-3

Предложено объяснение различий в проводимости воды и концентрированных растворов электролитов, основанное на супрамолекулярной модели структуры воды. В воде она реализуется в результате движения протонов в молекулярных кластерах H_2O , а условия изменения этой структуры возникают при воздействии электромагнитного поля и наличии границы раздела фаз (вода – кислород и вода – наноккомпозит), вызывающих асимметрию водородных связей за счет формирования дефектов супрамолекулярной структуры. Наличие таких дефектов определяет соотношение распределенных емкости и индуктивности системы от длины молекулярных цепочек (элементарных звеньев структуры), и способствует формированию активных форм кислорода непосредственно в кластерах. Экспериментально показано, что насыщение воды кислородом увеличивает проводимость в 3 раза, изменяет вид спектра импеданса и связано с изменением структуры ДЭС на границе электрод – вода [3].

Расчет конфигураций кластеров воды показал, что возможно образование фуллереноподобных структур, содержащих от 2 до 59 формульных единиц [4], а наиболее вероятной является структура 24 (H_2O), рис. 1 а, что по размерам совпадает с определенным экспериментально ≈ 40 нм [5, 6].

Согласно [5, 6], доля связанной в кластеры воды при 20 °С составляет до 30 %, поэтому их вклад в проводимость является значительным. При моделировании кластера, содержащего молекулу кислорода (рис. 1 б) установлено, что его структура уплощается, общий дипольный момент уменьшается с 11.823 ($24H_2O$) до 8.827 Д ($24H_2O+O_2$), а в центре кластера наблюдается зарождение молекулы пероксида водорода. Суммарный дипольный момент уменьшается на 2,996 Д, что несколько превышает дипольный момент молекулы пероксида водорода, и говорит о достаточно сильной поляризации противоположной направленности. При этом молекула кислорода имеет нулевой дипольный момент. Такие значения дипольного момента указывают на то,

что каждый атом кислорода, попадая внутрь кластера, в среднем поляризуется на 1,5 Д. Согласно [4], такое образование при механическом воздействии должно генерировать H_2O_2 , что было доказано последующими потенциометрическими и вольтамперными измерениями [4, 8]. Получены экспериментальные доказательства возможности механохимической активации окислителей в природных водах в чистой воде [4] и высокоэнергетических потоках [7], и в присутствии минералов [8].

Для выяснения природы редокс – процессов, а также фотохимической и каталитической активности суспензий модифицированных алюмосиликатов, имеющих наноканальное слоистое строение, сняты спектры импеданса природных и модифицированных минералов, а также их суспензий в воде (рис. 2, 3, табл. 2, 3).

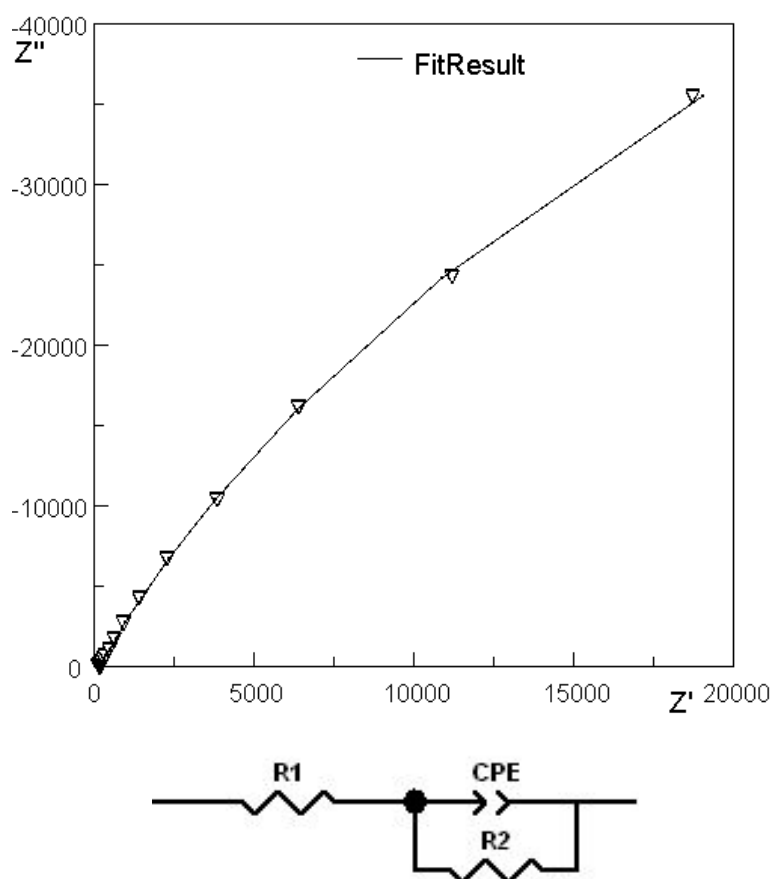


Рис. 2. Спектр импеданса (а) и эквивалентная схема (б) для суспензии природного бентонита

Показано, что при модифицировании природных алюмосиликатов значительно увеличивается их протонная проводимость. Вода и кислород, со-

держатся в слоистых каналах материала, являются основным источником протонов в исследуемых объектах.

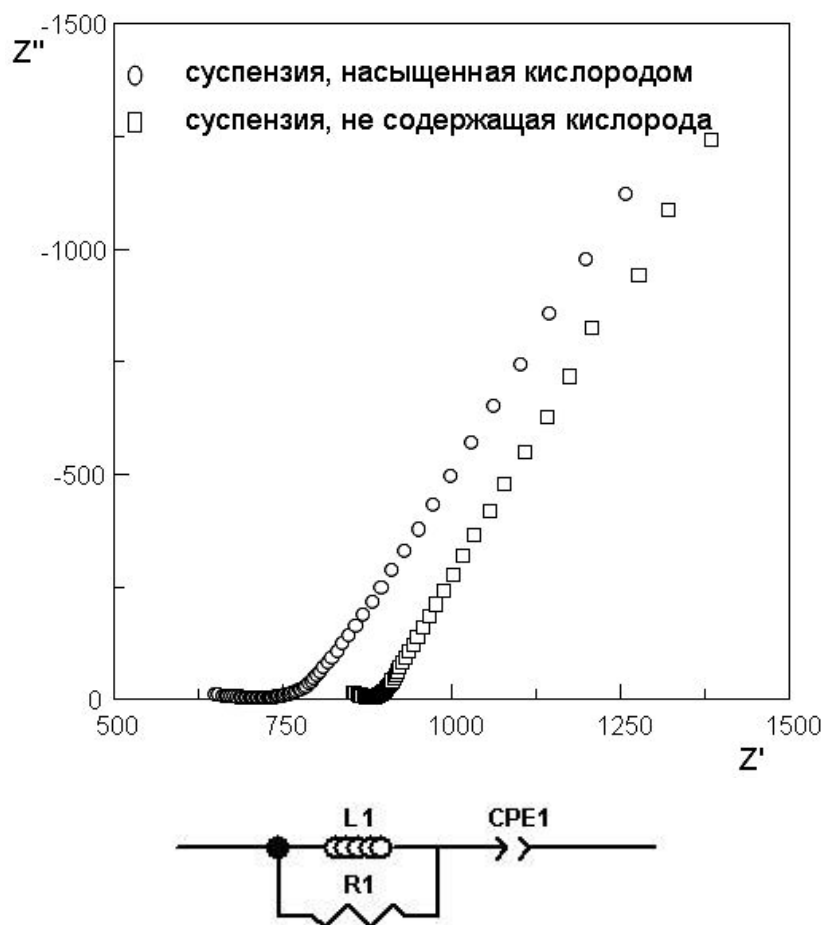


Рис. 3. Спектры импеданса и эквивалентная схема для суспензии фосфатированного бентонита

Таблица 2

Параметры эквивалентной схемы для суспензии природного бентонита

Параметр	Значение
R1, Ohm	1.89E+02
R2, Ohm	1.87E+05
CPE-T, F	1.64E-04
CPE-P, F	8.21E-01

Моделирование эквивалентных электрических схем исследуемых систем, позволило предсказывать их активность в редокс – процессах. Обнаружено, что характерным элементом для них в приложении к природным объектам является наличие элемента индуктивности.

Таблица 3

Параметры эквивалентных схем для суспензии фосфатированного бентонита, не содержащего кислорода (1) и насыщенного кислородом (2)

Параметр	1	2
L, Hn	-1170	-1100
R, Ohm	-34.7E2	-31.5E2
CPE-T	223E-6	244E-6
CPE-P	28.9E-4	56.5E-4

Она максимальна для чистой воды. В системах суспензия минерала – вода она тем больше, чем выше окисляющая способность систем.

На основании исследований предлагается обобщенная схема вкладов механо- электро- и фотоэлектрохимических процессов в конкретных условиях самоочищения водоема. Поскольку природные, и в большей мере – модифицированные, алюмосиликаты являются катализаторами электрохимических процессов самоочищения воды в присутствии кислорода, разработаны полупромышленные методы модификации материалов, позволяющие значительно повысить эффективность их действия.

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита испытана на примере очистки модельных растворов ряда органических загрязнителей воды: красителя малахитового зеленого – (редокс красителя), мочевины, фенолов [8].

Пример очистки воды от мочевины приведен на рис. 4.

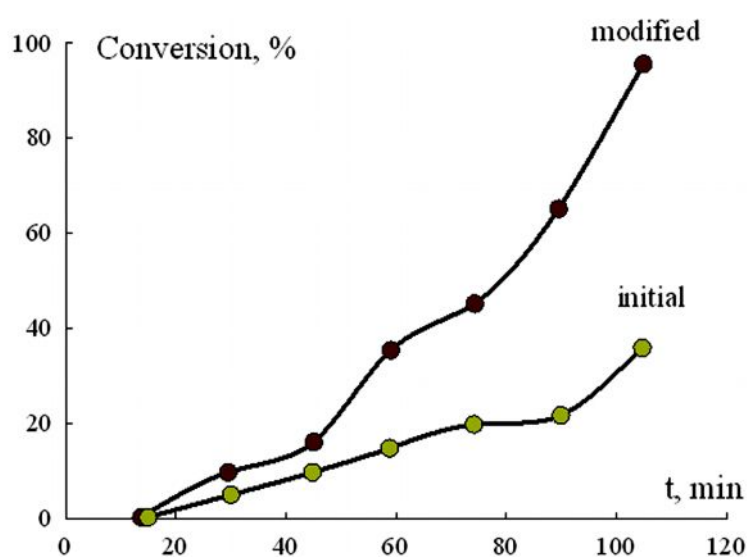


Рис. 4. Степень деградации мочевины в природной воде на исходном и модифицированном минерале: С = 40 мг/л.

Видно, что модифицирование материала, сводящееся к формированию ионного канала с высокой протонной проводимостью, позволяет резко повысить его активность в редокс-реакциях.

Получены положительные результаты по очистке малых природных бассейнов.

Список литературы: 1. *Gh. Dusa Ed. Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings / Ed. Gh. Dusa. – Cishinau. – 2006. – 792 p.* 2. Пат. 84334 Україна, МПК С12Н 1/02. Спосіб обробки харчових матеріалів / *Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карпушин М.*; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 3. Першина Е.Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / *Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Химия и технология воды. – 2008. – № 6. – С. 627 – 642.* 4. *Домрачев Г.А.* Роль нейтральных дефектов в структуре жидкой воды / [*Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.А. Домрачева и др.*] // *Ж. Структ. Хим., 2004. – № 4. – С. 670 – 677.* 5. Сыроешкин А.В. Вода как гетерогенная структура / [*А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук и др.*] // *Исследовано в России. – 2006. – С. 843 – 854. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>* 6. *Goncharuk V.V.* Clusters and gigantic heterophase water clusters / [*V.V. Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Syroyeshkin, V.V. Malyarenko*] // *JWCT. – 2007. – № 29. – Р. 3 – 17.* 7. *Волков В.И.* Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках / [*В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков и др.*] // *Известия АлтГУ. – 2007. – № 3 (55). – С. 63 – 71.* 8. *Kazdobin K.A.* Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects / [*K.A. Kazdobin, K.D. Pershina, E.V. Kokhanenko, V.Yu. Duma*] // *JWCT. – 2009. – № 3. – Р. 337 – 349.* 9. *Першина Е.Д.* Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / *Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин // Укр. Хим. Ж. – 2006. – № 7. – С. 33 – 37.*

Поступила в редколлегию 20.07.10

УДК 621.35

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОЛАМИНАТОВ: ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наведено підходи до наноструктурування систем шляхом об'єднання принципів "зверху – вниз" і "знизу – вгору" із застосуванням електрохімічних методів. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок селективного розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено параметри апроксимації.

Approach for systems' nanostructuring by "from top to bottom" & "from bottom to top" principles integration using electrochemical technique are discussed. Dynamic model of aluminum alloys surface homogenization resulting from intermetallic ruggedized phase's selective dissolution in partial anodic reactions is proposed and approximation parameters are estimated.

В электрохимических системах, по крайней мере, в реакциях синтеза, формирование целевых продуктов идет по принципу "снизу – вверх", в результате чего квантовые размерные эффекты реализуются на ювенильных стадиях с последующим элиминированием их вклада. Например, явление "дофазового осаждения" (underpotential deposition) вполне объяснимо с этих позиций. В то же время для процессов наноструктурирования "сверху – вниз" именно конечное состояние является "пристанищем" таких эффектов, а задача заключается в стабилизации таких электрохимических систем на уровне наноразмерных объектов и использование означенных эффектов. К перспективным областям применения наноэлектрохимии может быть отнесен синтез наноструктур (нанотехника, наноэлектроника, электрохромные и магнитные материалы), молекулярный дизайн поверхностей сенсорных элементов и электродов-катализаторов, нанореакторов и др.

Проблема синтеза наноламинатов, т.е. многослойных структур с чередованием наноразмерных слоев, различающихся природой, составом либо структурой, не нова. Ранее было показано, что такие полислойные структуры могут, да и должны, обладать некоторыми специфическими свойствами, количественный уровень которых может существенно превышать таковой для макрообъектов идентичного состава. Количество слоев в таких структурах достигает десятков тысяч, в результате чего общая толщина полученного материала оказывается весьма значительной. Известные методы синтеза наноламинатов, такие как CVD, многократной прокатки, вакуумной диффузионной сварки, молекулярного наслаивания, плакирования и т.д., требуют прецизионного оборудования и являются недостаточно производительными, вследствие чего разработка альтернативных подходов приобретает актуальность и значимость. Среди известных методов синтеза слоистых материалов по методу "снизу – вверх" весьма перспективными могут оказаться электрохимические. Вопрос о свойствах наноламинатов, полученных путем электроосаждения, имеет неоспоримую утилитарную направленность, поскольку именно те свойства, которые являются структурно-зависимыми, представляют наибольший интерес для практических приложений. В первую очередь к ним могут быть отнесены электрические и магнитные свойства, прочность и

пластичность, микротвердость, химическое сопротивление и другие характеристики, важные при использовании таких материалов, например, для записи информации, в технике СВЧ и технологии сверхпроводящих, каталитически-активных, биосовместимых и других материалов.

Разработка научных подходов к электрохимическому дизайну наноламинатов должна предусматривать возможность управления пересыщением ад-атомами для регулирования процессов зародыше- и кластерообразования; совмещения парциальных электродных процессов при выделении металлов из реакционноактивных частиц различной природы (например, когда сплавообразующие элементы входят в состав катионных комплексов и оксометаллат-ионов); создание необходимой структуры и текстуры наноразмерных слоев, доминирующая роль в реализации которых отводится нестационарным режимам электролиза (возможно не только за счет управления диффузионным фронтом в приэлектродном пространстве, варьирования природы реакционно-активных частиц при релаксации потенциала, и т.п., но и изменения маршрута целевых реакций из-за наличия сопряженных, протекающих во время паузы между импульсами – что ведет вообще к переосмыслению проблемы *программного электролиза*, созданию алгоритмов эффективного управления электрохимическими процессами и их технологической реализации не на эвристическом уровне, а на четко прописанных количественных соотношениях), а это в итоге позволяет управлять взаимообусловленными переходами в логической цепочке:

ад-атом → кластер → n -мерный зародыш → монослой → наноламинат.

К числу важнейших аспектов молекулярного дизайна наноламинатов можно отнести прогнозирование состава биметаллических сплавов с синергетическими свойствами, в частности, материалов для гетерогенного и электрокатализа; физико-химические критерии выбора компонентного состава электролитических ванн и способы их стабилизации; обоснование временных и энергетических параметров электролиза; особенности формирования наноразмерных слоев на подложках варьированной природы; визуализация последовательного изменения функциональных свойств, например, электрокаталитической активности по мере усложнения структурной иерархии материалов.

Однако, при несомненной весомости перечисленных аспектов, их техническая значимость весьма ограничена, поскольку в полной мере они спра-

ведливы лишь для катодных реакций. Поэтому столь технически важная область электрохимического синтеза, как анодное окисление с участием материала электрода, практически полностью выпадает из рассмотрения. Причины этого следует искать не в "наноструктурной специфике" объектов, а в иной плоскости. Так, одна из них, возможно менее значимая, кроется в некоторой "неопределенности" уравнений электрохимической кинетики для случая активного растворения металлов, а равно селективного растворения и рафинирования сплавов, анодного оксидирования – не известна концентрация реакционно-активных частиц, принимающих участие в анодных реакциях. Используемая в кинетических уравнениях переменная "степень заполнения поверхности" частицами того или иного вида (центрами декристаллизации, поверхностными атомами и т.п.) [1, 2] выполняет роль подгоночного параметра, вследствие чего многое в описании указанных процессов – эмпирика, существенно усложняющая и понимание механизма превращений, и управление технологическими процессами. Другая причина обусловлена физико-химическими свойствами оксидов – их высоким (как правило) электрическим сопротивлением, чувствительностью структуры к условиям синтеза (электролиз и последующая обработка – уплотнение, пассивация и т.п.). Еще одна – вызвана элементной и структурной неоднородностью металлов (за исключением высокочистых), что существенно снижает их химическое сопротивление к воздействию внешней среды, а иногда делает невозможным синтез бездефектных покрытий. Примером могут служить такие широко распространенные конструкционные материалы, как сплавы системы алюминий-медь (дуралюмины), наличие в составе которых упрочняющей фазы интерметаллических соединений (ИМС) обуславливает неэквипотенциальность поверхности в электрохимических реакциях и не позволяет получать качественные покрытия. Повышение коррозионной стойкости такого рода оксидированных материалов порождает альтернативу : либо использование финишной обработки в растворах токсичных соединений шестивалентного хрома, либо плакирование чистым алюминием, хотя последнее возможно лишь для листовых материалов, но не профилированных изделий. Нам представлялся весьма перспективным путь повышения химического сопротивления сплавов алюминия (СА) в предположении, что поверхностная обработка должна привести к снижению их гетерорезистивности. Из-за наличия в составе СА различных ИМС стратегия должна быть адаптирована к наличию на поверхности значительного числа локальных структур, от мезо- до наноразмерных,

электродные потенциалы которых существенно отличаются от таковых для материала основной матрицы [3–5]. Это тем более необходимо, что доля поверхности, приходящаяся на ИМС, может быть весьма значительной [5].

Методика исследований. Исследовали анодное поведение промышленных сплавов алюминия, состав которых приведен в таблице 1. Образцы толщиной 2,0 мм оксидировали в кислых (H_2SO_4) и щелочных (KOH) электролитах как в классическом варианте доискрового, так и микродугового оксидирования (МДО) [6] при гальваностатической поляризации плотностью тока 500...2000 А/м² до конечного напряжения 120...240 В. Оксидирование проводили в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273...278 К, щелочных – 298...303 К.

Таблица 1

Состав сплавов алюминия, масс. %

Марка сплава	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Остальное
Д16	3,8...4,9	1,2...1,8	0,3...0,9	≤0,5	≤0,5	≤0,3	≤0,1	Ni ≤0,1
АМц	≤ 0,2	≤ 0,5	1,0...1,6	≤0,7	≤0,6	≤0,1	–	–

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pro-M, изменяя скорость сканирования потенциала $s = 10^{-3} - 10^{-1}$ В/с. Поверхность исследовали с использованием СЭМ ZEISS EVO 40XVP, фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350.

Результаты и их обсуждение. Наличие в приповерхностном слое ИМС различного состава (Al_2Cu , Al_2CuMg , $Al_{20}Cu_2(MnFe)_3$ и др.) ведет к изменению коррозионно-электрохимических свойств СА, поскольку электродные потенциалы СА и ИМС могут изменяться в широких пределах [7] (от -0,37 до -1,15 В). Можно предположить, что эффективность анодного оксидирования и коррозионная стойкость сплавов системы Al-Cu-Mg и Al-Cu-Mn-Fe будут существенно выше, если парциальные анодные реакции будут протекать параллельными маршрутами. Такая процедура предусматривает реализацию двух сопряженных реакций: во-первых, анодное оксидирование алюминия из интерметаллидов и основной матрицы сплава, а также, во-вторых, иониза-

цию легирующих компонентов ИМС с последующим образованием комплексов (M_xL_y) в растворе. С этой целью в состав электролита необходимо ввести лиганд L , обладающий рядом свойств, таких как способность к образованию достаточно прочных комплексов (M_xL_y) со сплавообразующими элементами ИМС; высокая растворимость самого лиганда и образующихся комплексов; нетоксичность L и продуктов его вероятных превращений; совместимость с компонентами электролита оксидирования; термическая и химическая стабильность, в частности, стойкость к окислению кислородом воздуха; низкая себестоимость.

Из ограниченного числа лигандов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям, нами использован [6] дифосфат-ион разной степени протонирования $L \in \{P_2O_7^{4-}, HP_2O_7^{3-}, \dots\}$ – стабильный, нетоксичный, с высокой растворимостью. Дифосфатные комплексы основных сплавообразующих элементов СА достаточно прочны, а значения констант нестойкости находятся практически в одном интервале. Высокие значения рН водных растворов дифосфата ($pH > 9$) способствуют растворению таких элементов, как кремний и марганец, поскольку первый неустойчив в щелочных средах, а второй в таких условиях способен окисляться до оксоанионов. Прочность дифосфатных комплексов снижается по мере их протонирования, поэтому для достижения поставленной цели необходимо обрабатывать сплавы при $pH \geq 8,5$, когда анион депротонирован.

Объективной оценкой динамики оксидирования будет изменение соотношения удельных площадей локализации структурных элементов сплава и оксидов алюминия (θ). Можно ожидать, что тренд процесса формирования эквипотенциального оксидного покрытия с высокими защитными свойствами будет иметь форму: $\theta(Al_2O_3) \rightarrow 1$, $\theta(Al_2Cu) \rightarrow 0$, $\theta(Al_2CuMg) \rightarrow 0$, $\theta(Cu) \rightarrow 0$.

Справедливость выдвинутых гипотез полностью подтверждена характером анодных поляризационных зависимостей алюминия и его сплавов [8], свидетельствующих о переходе компонентов сплава в раствор наряду с формированием оксида алюминия. В пользу этого говорит и тот факт, что на поверхности образцов, оксидированных в растворах дифосфата калия, по результатам анализа рентгеновских спектров следов меди и марганца не обнаружено [8].

Особый интерес представляло изменение состава поверхности СА в течение времени, соответствующему начальному участку формовочных МДО-зависимостей. Динамику содержания легирующих компонентов $\omega(t)$ в по-

верхностном слое в процессе МДО можно описать с использованием хронограмм безразмерной величины $\chi(t) = \omega(t)/\omega_s$, т.е. отношением текущего значения содержания компонента сплава к начальному (максимальному) значению. Экспериментальные зависимости распределения легирующих компонентов от времени электролиза (рис. 1 а) имеют идентичную форму, отражая изменение состава поверхности, а некоторое рассеивание обусловлено использованием результатов измерения $\omega(t)$ на локальных, отличающихся состоянием и химическим составом, участках (рис. 2).

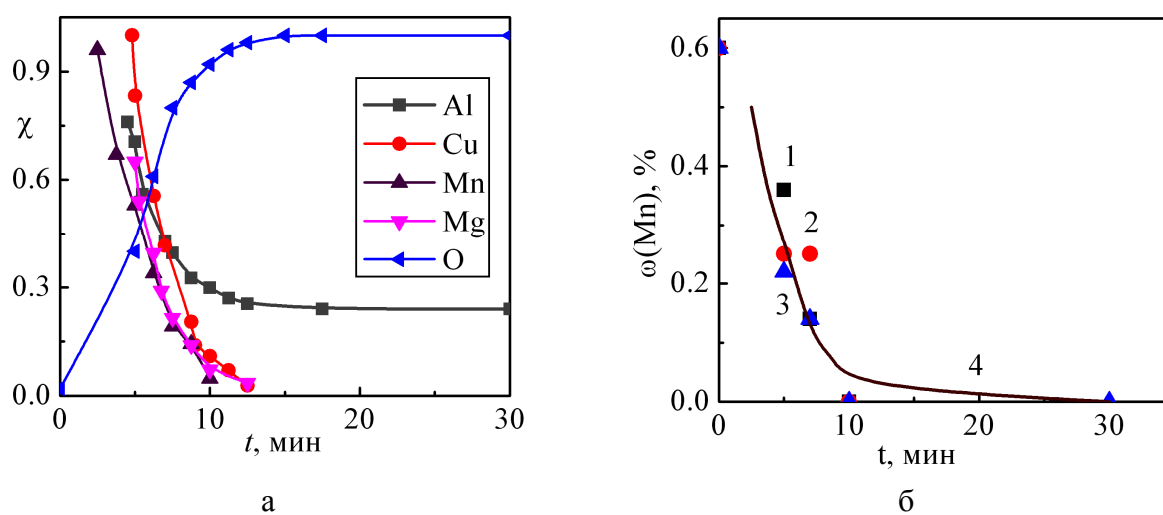


Рис. 1. Формализованная (а) и экспериментальная (б) хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата. Цифры соответствуют результатам измерения на выступах (1); впадинах (2); усредненные значения (3). Сплошная линия (4) – результат расчетов.

На хронограммах $\chi(t)$ можно выделить три независимых участка: линейный – в начале экспозиции, последующий спад (по форме близкий к экспоненциальному) и линейный участок при значительной продолжительности электролиза. Такую геометрию хронограмм элементного состава поверхности по отдельным компонентам $\omega(t)$ можно представить формализованной асимптотикой

$$\chi(t) \in \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (1)$$

где $\lambda(t)$ – функция, характеризующая снижение содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава при оксидировании; t_0 – параметр локализации, т.е. продолжительность иммунного состояния поверхности до начала изменения ее состава при МДО.

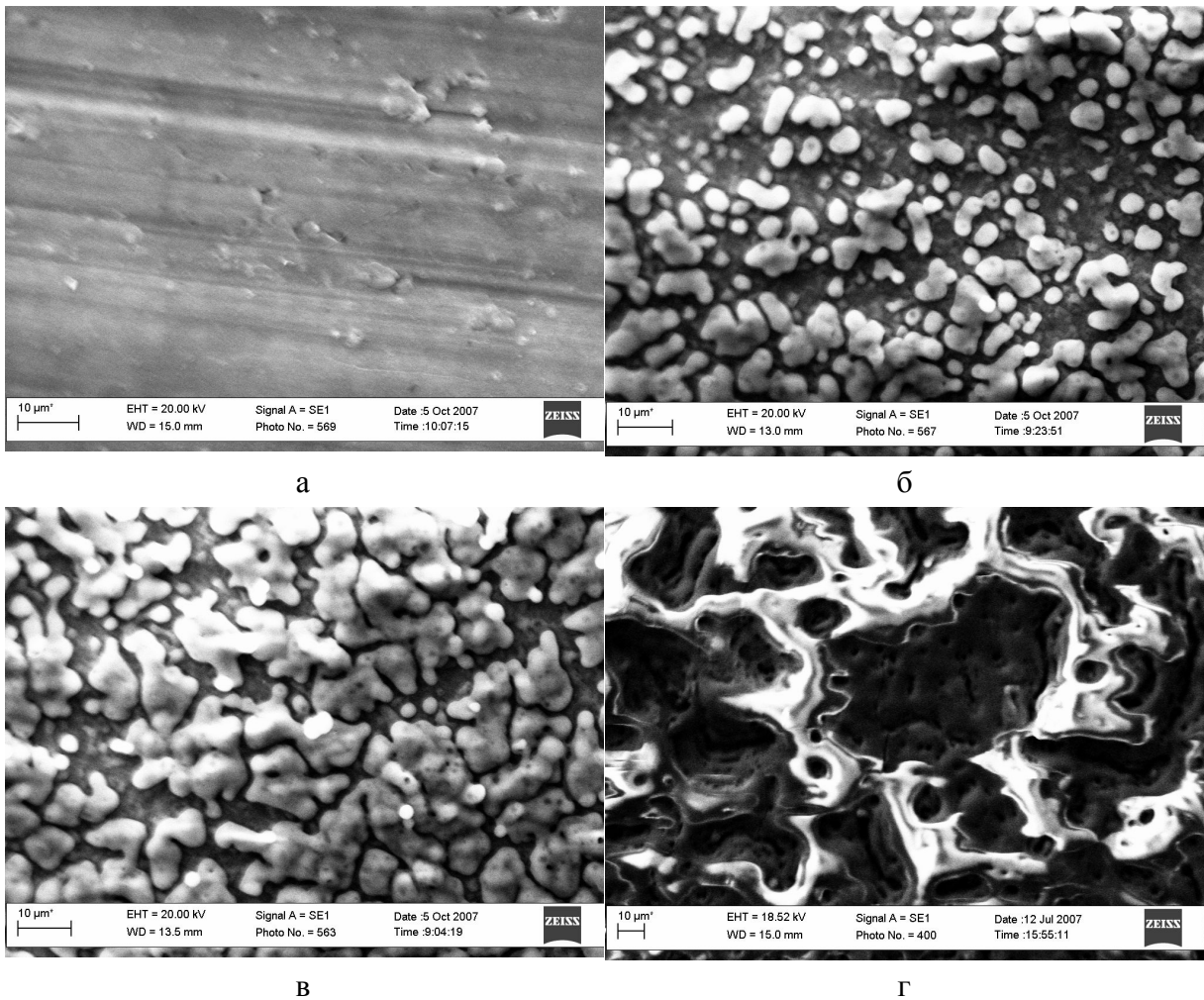


Рис.2 – Топография поверхности сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата в течение 5 (а), 7 (б), 10 (в) та 30 (г) минут

Естественно, что параметры $\lambda(t)$ и t_0 зависят от значительного числа факторов и должны быть определены заранее. Формализованное описание состояния поверхности (1) отражает тот факт, что время завершения МДО совпадает с практически полным растворением легирующих компонентов из поверхностного слоя сплава, т.е. предельный уровень этих величин при $t \rightarrow \infty$ составляет $\omega(t) = 0$. В то же время известно, что при окислении сплава Д16 в электролитах, отличных по составу от дифосфатных, даже в режиме МДО содержание легирующих элементов в поверхностном слое уменьшается незначительно, например [6], содержание Mn снижается до 0,25 %, Fe – до 0,2 %, а Cu – лишь до 3,0 масс. %.

Описание динамического участка хронограмм $\chi(t)$ сводится к установлению аналитического вида функции $\lambda(t)$, для которой в простейшем случае может быть использовать уравнение, близкое по форме к функции риска рас-

предела Вейбулла, применение которого к описанию физико-химических процессов хорошо известно:

$$\lambda(t) = a \cdot t^b, \quad (2)$$

где a – параметр масштаба, b – параметр формы.

Расчетные хронограммы $\omega(t)$ адекватны экспериментальным (рис. 1 б, зависимость 4) при значениях параметров распределения (табл. 2). Отметим наличие взаимосвязи параметров $\lambda(t)$ с природой легирующих компонентов ИМС (см. табл. 2), составом электролита и параметрами электролиза. Так, параметру локализации t_0 можно поставить в соответствие длительность кинетического участка формовочных зависимостей $U(t)$ – время выхода на уровень напряжения, соответствующего зажиганию микродуговых разрядов.

Таблица 2

Параметры функции $\lambda(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов

Элемент в поверхностном слое	a	b	t_0 , мин
Al	400	-1,15	5 – 10
Cu	400	-3,3	3 – 5
Mg	121	-3,0	3 – 5
Mn	5,0	-2,0	≤ 5
O	25,8	0,36	≤ 5

Значения параметра масштаба для отдельных элементов ИМС образуют несколько групп: 400 для алюминия и меди, 121 – для магния и 5,0 – для марганца, что учитывая физический смысл параметра a , находится в полном соответствии с результатами кинетических исследований. Однако к наиболее интересным выводам приводит анализ параметра формы, который отражает особенности механизма реакций. Действительно, близкие значения b для меди и магния характеризуют их ионизацию до двузарядных катионов M^{2+} с последующим образованием анионных комплексов, тогда как иное значение b для марганца служит свидетельством образования оксоанионов состава MnO_4^- либо MnO_4^{2-} . Более глубокое окисление марганца, вероятно, и обуславливает низкую скорость процесса, т.е. величину a . Алюминий же окисляется с формированием оксидной пленки – отражением этого служит значи-

тельно более низкое значение параметра b , а иммобилизацию кислорода в состав пленки – его положительное дробное значение. Установленные закономерности создают предпосылками для непрерывного мониторинга процесса формирования гомогенных оксидных пленок на металлических подложках в анодных реакциях и разработки на их основе инструментальных способов управления свойствами покрытий.

Выводы.

1. Для синтеза наноламинатов весьма перспективными представляются электрохимические методы, обладающие рядом несомненных преимуществ перед металлургическими и высокоэнергетическими, однако возможности метода ограничены катодными процессами.

2. Показана возможность гомогенизации поверхности сплавов алюминия, как перспективных подложек наноламинатов, в анодных реакциях в присутствии лигандов, требования к которым сформулированы в работе.

Список литературы: 1. *Kuwi J.* Кинетика электрохимического растворения металлов / *J. Kuwi*; пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 227 с. 2. *Кеуше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / *Г. Кеуше*; пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с. 3. *Vukmirovic M.B.* Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024–T3 / *M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki* // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149, № 9. – P. 2621 – 2628. 4. *Ilevbare G.O.* Oxygen Reduction Reactions Kinetics on Chromate Conversion Coated Al–Cu, Al–Cu–Mg and Al–Cu–Mn–Fe Intermetallic Compounds / *G.O. Ilevbare, J.R. Scully* // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 5. – B196 – B207. 5. *Jakab M.A.* Effect of Molybdate, Cerium, and Cobalt ions on the Oxygen Reduction Reactions on AA 2024–T3 and Selected Intermetallics / *M.A. Jakab, F. Presuel-Moreno, J.R. Scully* // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, № 7. – B224 – B252. 6. *Ведь М.В.* Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / *М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Т.П. Ярошок* // *Вопросы химии и хим.технологии.* – 2008. – № 1. – С. 131 – 136. 7. *Синявский В.С.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов / *В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин.* – [2-е изд.]. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с. 8. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Х.: НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.

Поступила в редколлегию 14.07.10

С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук, ст. научн. сотруд.
Н.К. ВЕРНИГОРА, канд. техн. наук, ст. препод., НТУ «ХПИ»,
И.А. ОСТАПЕНКО, канд. техн. наук, ген. директор,
ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ – ИНСТРУМЕНТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

У роботі аналізуються закономірності наноструктурування гетерогенних оксидних матеріалів за рахунок особливостей перебігу твердофазних обмінних реакцій. Надано стислий аналіз розвитку знань про коливальні хімічні реакції, представлені приклади застосування закономірностей перебігу твердофазних обмінних реакцій в технології тугоплавких неметалевих матеріалів.

Conformities to law are in-process analysed nano-structuring of hetero-phase oxide materials due to the features of flowing solid-phase exchange reactions. The short analysis of development of knowledge is given about shake chemical reactions, the examples of application of conformities to law of flowing solid-phase exchange reactions are presented in technology of refractory non-metal materials.

В технологии тугоплавких неметаллических материалов области самостоятельного применения нанодисперсных порошков ограничены. Использование же нанодисперсных порошков в качестве компонентов для получения массивных образцов материалов или непосредственно изделий, – предполагает проведение ряда технологических операций (смешение, компактирование, физико-химическая обработка, обжиг), которые существенно осложнены высокой дисперсностью и не сохраняют наноразмерный уровень частиц в конечном материале. Для конструкционных керамических и тугоплавких неметаллических материалов технико-экономически обоснованнее представляется разрабатывать способы организации нано- и ультрадисперсных элементов структуры в конечном поликомпонентном фазовом составе материала. Некоторые подобные способы разработаны на основе проведения реакций синтеза и диспропорционирования оксидных соединений в фазовом составе материала для повышения его функциональных возможностей: синтез титалита (Al_2TiO_5) и его диспропорционирование для снижения температуры спекания, а также увеличения термостойкости и создания эффекта объемно-деформационного упрочнения; синтез муллита ($Al_6Si_2O_{13}$) для проявления

эффекта самоорганизации материала благодаря морфологическим особенностям роста кристаллов; повышение высокотемпературной прочности огнеупорных бетонов за счет синтеза алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) и образования ее твердых растворов с корундом (Al_2O_3), проходящих с увеличением объема; препятствие росту зерен корунда и закрепление межфазных границ за счет синтеза алюмомагнезиальной шпинели в конструкционной корундовой керамике; организация метастабильного фазового состава материала при температурах выше $1580\text{ }^\circ\text{C}$ за счет диспропорционирования циркона ($ZrSiO_4$) и регулирования соотношения полиморфных модификаций диоксида циркония.

Обменные твердофазные реакции в технологической практике лишь начинают осваиваться в силу более сложного механизма протекания [1 – 3]. Этот тип твердофазных взаимодействий подчиняется общим закономерностям протекания химических реакций [4], но имеет особенности из-за пониженной диффузионной подвижности фаз в твердом материале и наличия межфазных границ. Обменные твердофазные реакции для освоения методов наноструктурирования тугоплавких оксидных материалов представляют новый рубеж на пути познания вещества через взаимосвязь «дисперсность – прекурсор – состав – структура – свойства». Перспективы в реализации твердофазных обменных реакций определены более значительным количеством компонентов в них участвующих с соответствующей комбинаторикой сочетаний фаз и сопряжением элементарных стадий взаимодействия в процессе достижения состояния равновесия.

В работе анализируются закономерности наноструктурирования гетерофазных оксидных материалов за счет особенностей протекания твердофазных обменных реакций (ТОР).

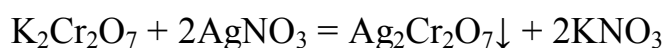
Обменные реакции обусловили бурное развитие многих областей естественных наук и рождение междисциплинарного направления научных исследований – синергетики. Этому способствовало обнаружение возможности их периодического (колебательного, осциллирующего) характера протекания с проявлением процессов самоорганизации и формированием диссипативных структур [5].

Подчинение ТОР общим закономерностям протекания обменных реакций подтвердилось впервые при экспериментальных исследованиях материалов, фазовый состав которых принадлежит системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [6].

В этой связи представляется рациональным дать краткий анализ разви-

тия знаний о колебательных химических реакциях.

Колебательные химические реакции являются своеобразной экзотикой, по данным [7] известно всего около 300 таких реакций. Однако, наблюдали их с давних пор, когда понимание химических процессов было эвристичным. Так, в конце XVII века Роберт Бойль наблюдал периодические вспышки при окислении паров фосфора. Другая колебательная реакция наблюдалась в 1896 г. Рафаэлем Лизегангом при экспериментах с фотореактивами: подогретый раствор желатина, содержащий бихромат калия, был налит на стеклянную пластинку и после охлаждения обработан раствором азотнокислого серебра. Хорошо известная обменная реакция



в условиях эксперимента приводила к когерентному (согласованному) поведению большого числа молекул, которые при выпадении осадка обеспечивали самоорганизацию и образовывали на пластинке структуры в виде концентрических колец.

Явление самоорганизации наблюдали и в строго физических процессах. В частности, при нагреве тонкого слоя жидкого масла в плоской кювете Анри Бенар наблюдал в 1900 г. образование динамической структуры, разбивающей весь слой масла на совокупность шестиугольных ячеек в результате конкурентности процессов теплопроводности и конвекции при достижении определенного градиента температур.

Возможность колебательных химических реакций следовала с 1910 г. из анализа решений системы дифференциальных уравнений Альфреда Лотки, однако, математические модели были гипотетическими, не предусматривали экспериментального подтверждения. Вместе с тем, эти уравнения оказались аналогичными выведенным в 1920 г. итальянским математиком Вито Вольтерра для случая экологического баланса «хищник – жертва», объединенных единой пищевой цепью. Гораздо позднее стало понятно значение и применимость уравнения Вольтера-Лотки в кинетике автокатализа химических взаимодействий, реализующегося за счет сопряжения в едином массообменном процессе стадий с участием катализатора и/или ингибитора.

В 1921 г. У. Брей описал жидкофазную колебательную реакцию разложения пероксида водорода, катализируемого йодатом. Механизм реакции осложнен выделением кислорода, но осознан У. Бреем во взаимосвязи с прогнозом А. Лотки, хотя еще более 40 лет не привлекал внимания специалистов

из-за недостаточного развития методов исследований сложных механизмов реакций. По аналогичным реакциям известны имена исследователей Либавски, Раушер, Бриггс.

В 1950 г. известный химик Борис Павлович Белоусов проводил эксперименты в гомогенном растворе по окислению лимонной кислоты броматом калия, процесс которого катализировался ионной парой $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$. В процессе взаимодействия периодически изменялась окраска раствора за счет изменения концентрации промежуточных продуктов, в связи с чем подобные реакции в последующем назвали химическими часами. В 1958 г. Белоусов опубликовал результаты экспериментов в малотиражном и неспециализированном сборнике по радиационной медицине. Поэтому эта реакция не привлекла внимания физико – химиков и стала известна позднее благодаря исследованиям молодого аспиранта физического факультета МГУ Анатолия Марковича Жаботинского [8, 9]. Отказ Белоусова от выполнения совместных исследований побудил Жаботинского усовершенствовать методики проведения с применением малоновой, броммалоновой кислотами и другими аналоговыми реактивами, а при анализе механизма процесса – применять элементы физической теории автоволновых процессов. Благодаря работам Жаботинского реакция Белоусова вызвала информационно-исследовательский бум физико-химиков всего мира, колебательные процессы получили признание при реализации в химически активных средах, а реакция стала именной «Белоусова-Жаботинского». Пространственно-временные структуры в периодических реакциях могут быть очень разнообразны и динамичны – расслоение на чередующиеся разноцветные и разнотолщинные диски столба раствора, «дышащие» страты и спиралевидные вихри, автоволны раскручивающихся дуг разных цветов в сочетании со взаимнообъединяющимися концентрическими кольцами и др.

Отправная точка для понимания происходящих в колебательных реакциях процессов самоорганизации, явлений упорядочения и образования пространственно-временных диссипативных структур за счет неравновесности, исследования Ильи Романовича Пригожина в области необратимой термодинамики, начатые с анализа процессов термодиффузии. Исследования Нобелевского лауреата 1977 г. И. Пригожина (бельгийца русского происхождения) получили громадное развитие во всех областях естествознания, адаптированы совместно с Г. Николисом к химическим реакциям, созданы математические модели (осциллятор, орегонатор, брюсселятор и др.) для анализа

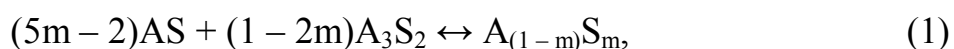
кинетики процессов, зародилась и получила развитие в трудах Германа Хакена синергетика (от греческого – совместное действие).

До недавнего времени в технологии тугоплавких неметаллических материалов ТОР не применяли, напротив, избегали разрабатывать новые материалы в концентрационных областях многокомпонентных оксидных систем, где наблюдались обменные взаимодействия. Причина существования неписанного канона – отсутствие возможности прогнозировать фазовый состав синтезируемых материалов из-за неизученности сложного механизма ТОР и неразработанность методологии его исследований. В отличие от колебательных реакций в растворах, периодическое развитие ТОР происходит при высоких температурах, исключающих прямое визуальное наблюдение и осложняющих измерения концентраций реагирующих веществ. Изучение ТОР сталкивалось с догматическими и порой неверными постулатами: «твердофазные реакции всегда идут до конца», «при реакциях веществ в твердом состоянии каталитические процессы невозможны», «активности веществ в твердом состоянии равны единице» и др. Толчком для активного исследования ТОР послужили эксперименты в 1970-х годах Р. Смарта и Ф. Глессера по созданию термостойких корундо – кордиеритовых материалов с повышенной температурой эксплуатации. При экспериментах была переоткрыта обратимая при 1460 °С ТОР между сапфирином и корундом с образованием алюмомagneзиальной шпинели и муллита, а также обнаружены еще две ТОР в высокоглиноземистой области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и установлена частичная заторможенность их обратимости. Термодинамическими расчетами А.С. Бережного была спрогнозирована еще одна ТОР в этой системе, что послужило стимулом для разработок новых материалов учениками и последователями научной школы А.С. Бережного (Зобина Л.Д., Семченко Г.Д., Логвинков С.М., Кобызева Д.А.). К 1999 г. изучение твердофазных взаимодействий в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ привело к выводу о протекании в этой системе самоорганизующихся процессов, реализующихся через периодическое сопряжение ранее обнаруженных ТОР [10]. Продолжение исследований в этом направлении привело к установлению элементарных стадий твердофазных взаимодействий, механизмов реализации ТОР и синтеза тройных оксидных соединений этой системы – сапфирина и кордиерита. Было определено, что твердофазные реакции в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ не являются особым случаем колебательных процессов в химически активных средах и самоорганизация фазового состава с формированием диссипативных структур обна-

ружена в аналоговой системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [11]. Созданы методические основы для теоретического прогнозирования ТОР и изучения их сопряженности, предложен и апробирован в качестве основного метода экспериментального подтверждения протекания колебательных процессов в системах из тугоплавких оксидов высокотемпературной термогравиметрии и разработана концепция организации в синтезируемых оксидных материалах эффектов от протекания ТОР и их сопряжения [12].

Одним из важных эффектов является возможность наноструктурирования синтезируемого тугоплавкого оксидного материала за счет исчезновения исходных соединений и новообразования фаз – продуктов ТОР, которые проходят наноразмерный уровень дисперсности при температурах обратимости или при температурах сопряжения ТОР.

В бинарных оксидных системах единственным видом ТОР являются взаимодействия эвтектоидного, перитектоидного или смешанного эвтектоидно-перитектоидного типа. Именно последний тип взаимодействий детерминирует сложное субсолидусное строение одной из важнейших и длительно изучаемых в технологии тугоплавких неметаллических материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$:



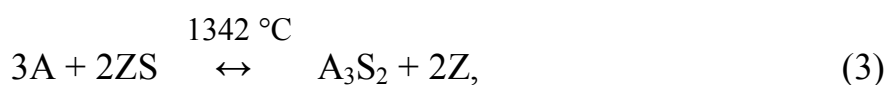
где A, S – сокращенная форма записи Al_2O_3 и SiO_2 , m – параметр нестехиометрии твердого раствора $A_{(1-m)}S_m$, который определяет и соотношение исходных ингредиентов при изменении значения в пределах от 0 до 1.

Наноструктурирование при реакциях перитектоидного типа реализуется при начале взаимодействия, т.е. фактически определено температурой обратимости ТОР. Однако, в реакциях типа (1) есть дополнительные резервы получения новообразований наноразмерного уровня дисперсности, т.к. механизм их взаимодействия зависит от двух параметров (температура, значение m), что приводит к формированию ограниченных твердых растворов в разных концентрационных областях системы. Такие твердые растворы имеют соответствующие концентрационно-температурные пределы метастабильного и лабильного существования. При попадании состава синтезируемого материала в лабильную область существования твердого раствора происходит его фазовый распад по спинодальному механизму с выделением наноразмерных новообразований – менее и более насыщенных двух твердых растворов,

составы которых определены областью лабильности, а количественное соотношение задано правилом рычага.

Спинодальный фазовый распад твердых растворов для наноструктурирования сплавов нашел традиционное применение для мартенситного упрочнения, а в технологии тугоплавких неметаллических материалов еще предстоит становление этого метода. Ограничена в бинарных оксидных системах и возможность сопряжения твердофазных реакций, которое может быть реализовано в единственном случае, когда образовавшееся бинарное оксидное соединение оказывается термодинамически стабильным лишь до определенной температуры, а выше – дипропорционирует.

В трехкомпонентных оксидных системах возрастает вариабельность механизмов образования сложных соединений, видов твердофазных химических реакций и способов наноструктурирования синтезируемых материалов. Возможность протекания ТОР появляется в трехкомпонентных системах уже при наличии двух бинарных оксидных соединений в различных подсистемах. В этом случае при температуре обратимости ТОР изменяется субсолидусное строение системы из-за перестройки коннод – отрезков прямых, соединяющих точки составов попарно сосуществующих комбинаций фаз. Графическая зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для подобной ТОР пересекает температурную ось при температуре обратимости, отвечающую равновесию между исходными соединениями и продуктами взаимодействия, находящимися в ультрадисперсном состоянии. Дополнительные технологические перспективы появляются за счет возможности сопряжения ТОР, которое может реализовываться при незначительном усложнении трехкомпонентной системы – в одной подсистеме есть одно бинарное соединение, а в другой – два. Наглядно пояснить ситуацию удобно на конкретной системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, в двойных подсистемах которой имеются соединения AS , A_3S_2 и ZS (циркон $ZrSiO_4$, в формульной записи которого использовано сокращение $Z - ZrO_2$). В субсолидусной области этой системы термодинамически возможно развитие двух твердофазных реакций:



Реакция (2) отображает частный случай взаимодействия по механизму

реакции (1) при значении $m = 0$. Графические зависимости $\Delta G = f(T)$, упрощенные прямыми без указания конкретных значений ΔG и необходимые для пояснения, представлены на рисунке.

В низкотемпературной области доминирует ТОР (3) в обратном направлении протекания и над соответствующим отрезком зависимости $\Delta G = f(T)$ для этой реакции указаны сосуществующие фазы. Взаимодействие по реакции (2) выше 1187 К также возможно, но до 1448 К (температуры, отвечающей пересечению графических зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (2) и (3)) термодинамически менее предпочтительно. Образование комбинации фаз $A_3S_2 - Z$ возможно лишь выше 1615 К по ТОР (3) в прямом направлении протекания. Однако, такой анализ не учитывает возможности сопряжения реакций (2) и (3), а оно возможно за счет наличия общих стадий в механизме их массообменных процессов, на что указывает отсутствие противоречий правилу фаз Гиббса в суммарном взаимодействии по реакции:

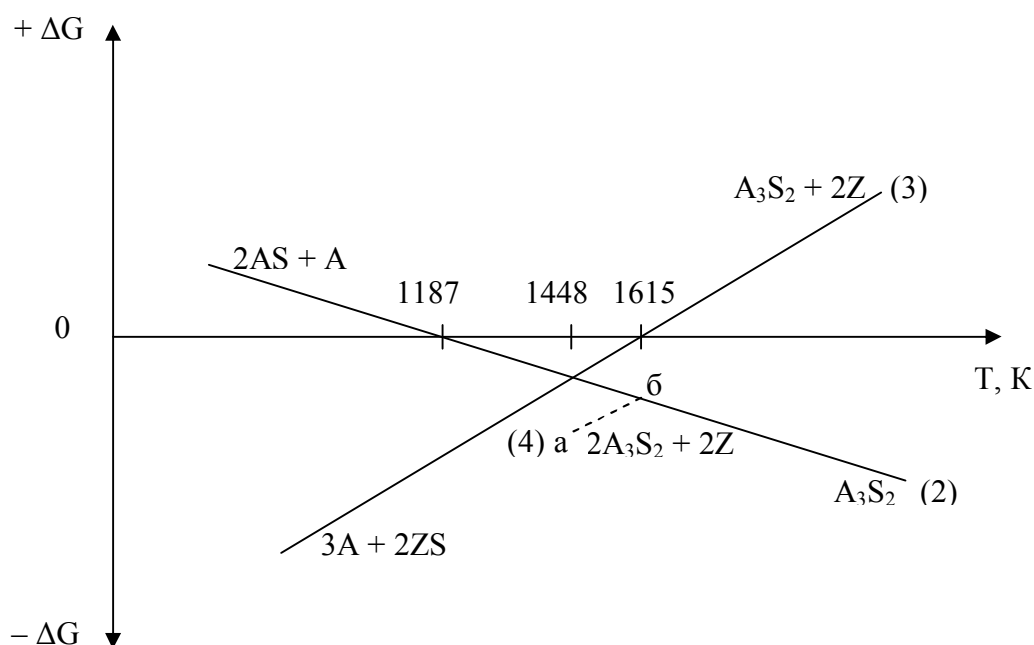
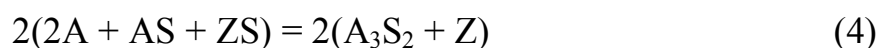


Рисунок – Сопряжение твердофазных реакций (2) и (3) в системе $ZrO_2 - A l_2O_3 - SiO_2$

Фактически сопряжение реакций лежит в основе процессов самоорганизации фаз в химически активной системе. В рассмотренном случае сопряжение может развиваться выше 1448 К (точка «а» на рисунке) – температуры пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (2) и (3). Термодинамическому сопряжению должны соответствовать и кинетические условия – дос-

тижение стационарного состояния реакций (2) и (3) при близких к 1448 К температурах. По сути, пересечению зависимостей на рисунке отвечает точка бифуркации, в которой возможно ветвление термодинамических решений в термической эволюции реакционной системы и теряется устойчивость из-за отсутствия доминантных стимулов развития. В точке бифуркации отмечается минимальная диссипация (скорость изменения энтропии во времени), что обусловлено уменьшением количества фаз реакционной системы (очевидно из формы записи ТОР (4)) и приводит к скачкообразному удалению системы от состояния термодинамического равновесия за счет развития сопряженной реакции (значение ΔG реакции (4) определяется алгебраическим сложением соответствующих значений ΔG для реакций (2) и (3) согласно закону Гесса). Скачкообразное удаление реакционной системы от равновесия (ветвь «а – б» зависимости $\Delta G = f(T)$ для реакции (4) ниже расположена в отрицательной области значений ΔG) и обеспечивает направленный отбор среди термодинамически вероятных комбинаций фаз преимущественно те, которые более адаптированы к внешнему тепловому нагружению и сохраняют свою целостность за счет лучшей структурно – фазовой организации при высоких температурах. Именно поэтому, при синтезе материала в соответствии с механизмом сопряженной реакции (4) можно обеспечить в нем формирование целевой комбинации фаз наноразмерного уровня дисперсности – муллит – диоксид циркония не при 1615 К, а при 1448 К. причем диссипативная структура такого материала будет наиболее адаптированной к эксплуатационным температурным воздействиям, что полностью отвечает императиву технологии тугоплавких неметаллических материалов. В более сложных трехкомпонентных системах сопряженность ТОР может проявляться в наиболее совершенном виде, отвечающего протеканию колебательного процесса. При этом суть сопряжения остается прежней, а дополнительные возможности для наноструктурирования возникают из-за периодичности в сопряжении отдельных стадий суммарного взаимодействия при различных температурах, наличия обратимых стадий, формирования ограниченных твердых растворов с наличием лабильных областей, диспропорционированием сложных оксидных соединений по многоступенчатому механизму. Влияние отмеченных факторов на формирование гетерофазного материала с элементами структуры наноразмерного уровня аналогично вышеизложенному и проанализировано при исследовании процессов самоорганизации фазового состава и формирования диссипативных структур в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [13 – 15].

В заключение следует отметить, что освоение ТОР в технологии керамики и огнеупоров имеет приоритетное значение в связи с возможностью получения «умных» материалов, гибко приспособляющихся фазовый состав и наноразмерные элементы структуры к внешним тепловым воздействиям за счет наиболее совершенного адаптационного механизма самоорганизующихся процессов.

Список литературы: 1. Логвинков С.М. О механизмах твердофазных химических реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 8. – С. 29 – 34. 2. Логвинков С.М. Периодические процессы фазообразования в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и твердые растворы сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Сб. научн. трудов ОАО "УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного". – Х.: Каравелла, 1999. – № 99. – С. 72 – 79. 3. Логвинков С.М. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и их анализ с позиций теории графов / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 3. – С. 2 – 7. 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. 6. Логвинков С.М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 2. – С. 2 – 7. 7. Краснов К.С. Физическая химия: в 2-х кн / [К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.]. – М.: Высшая школа, 1995. – 831 с. 8. Жаботинский А.М. Математическая модель автоколебательной химической реакции / [А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин, М.Д. Корзухин, Г.П. Крейцер] // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, Вып. 3. – С. 584 – 590. 9. Колебания и бегущие волны в химических системах / [пер. с англ.; под ред. Р. Филда, М. Бургера, А.М. Жаботинского]. – М.: Мир, 1988. – 720 с. 10. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. 11. Шабанова Г.Н. Термодинамическое равновесие фаз системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, О.В. Миргород] // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Х.: Каравелла. – 2008. – Вип. 108. – С. 142 – 146. 12. Логвинков С.М. Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи $(CaO, ZrO_2) - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: автореф. дис. ... докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / С.М. Логвинков. – Х., 2010. – 39 с. 13. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.И. Бабушкин] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. 14. Логвинков С.М. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Гуренко] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 341 – 345. 15. Логвинков С.М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 2. – С. 2 – 7.

O.I. ZELENSKY, graduate, UKhIN

V.M. SHMALKO, Cand. Sci. (Eng.), UKhIN

V.B. DISTANOV, Cand. Sci. (Chem.), NTU “KhPI”

INVESTIGATION THE PROPERTIES OF PAINT COATINGS MODIFIED BY CARBON NANOSTRUCTURES

У статті наводяться результати випробувань можливості застосування структурованих розчинників з використанням наномодифікаторов для виробництва водоемульсійних і пентафталевих лакофарбових покриттів. В якості наномодифікаторов застосовувалися суспензії вуглецевих наноструктур, отримані з відходів коксохімічного виробництва - коксового пилу, який уловлюється в установках беспилової видачі коксу.

The article presents the results testing the possibility of applying structured solvents using nanomodifiers for the production of water-based paints and pentaphthal. As nanomodifiers used suspensions of carbon nanostructures obtained from the waste by-product coke production – coke dust recovered from plants dust-free coke.

Introduction. Considerable interest in scientific and technological community to explore ways of obtaining, the structure and properties of nanoscale systems, due to diverse and unique options for their practical application. The small size of structural components – typically up to 100 nm – defines the difference between the properties of nanomaterials from the massive analogs [1].

Since any substance composed of discrete units called atoms, it was expected that this will in principle the possibility of constructing and designing the structure of the material atom by atom. For example, storage of information in small volumes, increasing data transmission rate – is just one of the reasons of growing interest to nanoscale systems and devices. Another reason is that nanomaterials exhibit new and often unique or higher performance properties than traditional materials. This, in turn, opens its new technological applications.

Carbon nanostructures (CNS) have a number of unique physical properties. Such CNS as multi-walled carbon nanotubes can exhibit a high electrical conductivity, mechanical strength, thermal stability, which is very promising for the creation of new types of functional composite materials [2]. The high degree of shape

anisotropy of nanotubes can significantly modify the properties of composite materials at very small volume the filled composites nanotubes – about 0,1 – 5 %.

At present, modification of carbon and metal nanoparticles of various industrial materials (varnishes, paints, concrete, abrasive suspensions and pastes, etc.) is an essential part of the market nanotechnology.

The purpose of this study was to investigate the possibility of suspensions of carbon nanostructures derived from coke feedstock for the production of coatings with improved properties.

Preparation nanomodifiers. Earlier studies the institute UKhIN's found that during thermal processing of coal into coke ovens produced and distributed in the products of coking various carbon nanostructures [3, 4].

CNS Formation occurs in coking chambers. This is evidenced by a higher content of the CNS in carbon deposits of coking chambers (pyrocarbon) (1,8 %) and dust from dust free pushing (DFP) unit (1,2 %). For comparison, the yield of nanostructures of coke is 0,1 %.

Dust from DFP unit is the most promising raw material for the CNS, as it is a large-capacity byproduct of coke production, which is the waste, which requires recycling and processing. For example, at JSC Alchevskcoke "every day is captured about 3 – 4 tons of dust. In contrast to the pyrocarbon dust from DFP unit does not require crushing.

Modifications of solvents for paints were prepared by adding suspensions of nanoparticles. For waterborne paint the aqueous suspension were prepared, and for pentaphthal – suspension on the basis of the organic solvent.

Preparation of suspensions was carried out by the method of separation of nanotubes from the cathode deposit [5]. Samples of dust from DFP unit treated with ultrasound for 30 minutes (the frequency of radiation – 22 kHz, power – 150 watts). Then the suspension was centrifuged (Rotor speed – 8000 rpm) for 60 min to remove amorphous carbon. The concentration of the CNS in the resulting suspension was 0,9 % wt.

Nanomodification of the paint coverings. For investigation of the possibility of applying structured solvents derived from nanomodifikators the waterborne paint WA-AK-111 and pentaphthal enamel PF-115 were selected. The structured water (for waterborne paint) and structured white spirit (for pentaphthalic enamel paint) as a solvent was used.

All tests were carried out in industrial laboratories LLC Donetskhim – Chemical Plant. Test results are given in tables 1 and 2.

Table 1

The results of tests for nanomodified water-based paint

Test	The rule in accordance with GOST 26196-89	Actual data	
		Check sample	Sample with nanomodifier
Drying time at 20 °C, hour, max	1	1	0,5
Resistance to static effects of water at a temperature of 20 ° C, hour	24	36	72

Table 2

Results of nanomodifier based on white-spirit for pentaphtalic enamel

Test	The rule in accordance with GOST 6465-76	Actual data	
		Check sample	Sample with nanomodifier
Drying time at 20 °C, hour, max	24	18	12
Hardness of coating on the unit M-3, a.u., min	0,25	0,27	0,32

Test results showed that the properties of the modified waterborne paints compared with that prototype and the requirements of standard for its production are improving. Drying time decreased by 2 times. The resistance to the static action of water at a temperature of 20 ° C increased by a factor of 2 when compared with the prototype, and 3 times for the standard requirements.

In investigating the properties pentaphtalic enamel PF-115 blue, with the introduction into it of a modified organic solvent was found that the drying time at 20 °C decreasing by 1.5 times compared with the original enamel and a 2-fold when compared with the requirements of GOST. At the same hardness of the coating on the device M-3 increased by 18.5 % compared with enamel PF-115 and 28 % in accordance with GOST.

Conclusions. The test results the following conclusions:

1. Dust UBVK is a promising raw material for producing carbon nanomodifiers, which can be used effectively in various industries to improve the operational properties of materials, including and paint coatings.
2. The use of structured water, obtained using nanomodifiers significantly accelerates the drying time of waterborne paint and its resistance to static action of water.

3. The use of structured white spirit, obtained using nanomodifiers significantly accelerates the drying time pentaphtalic enamel and its hardness.

References: 1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 365 с. 2. Лебовка Н.И. Исследование перколяционного поведения электрической проводимости и вязкости в водных суспензиях многослойных углеродных нанотрубок / [Н.И. Лебовка, М.А. Лисунова, Ю.П. Бойко, А.В. Мележик] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т. 5. – С. 161 – 171. – (Спецвип. – Ч. 1). 3. Шмалько В.М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / [В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, И.В. Шульга] // Углекхимический журнал. – 2009. – № 3 – 4. – С. 37 – 41. 4. Зеленский О.И. Получение углеродных наноструктур из углей и продуктов коксования / [О.И. Зеленский, В.М. Шмалько, С.И. Богатыренко] // Углекхимический журнал. – 2010. – № 1 – 2. – С. 15 – 20. 5. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3. – С. 11 – 15.

Поступила в редколлегию 22.07.10

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, **Л.Л.БРАГИНА**, докт. техн. наук,
О.В. БАБИЧ, аспирант, НТУ «ХПИ»

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРИ КАЛЬЦІЙСИЛІКОФОС- ФАТНИХ СТЕКОЛ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

В статті досліджено наноструктуру кальційсилікофосфатних стекол на початкових стадіях зародкоутворення. За результатами проведених досліджень встановлено, що наявність сферичних нанота мікронеоднорідностей в дослідних стеклах призводить до крапельної ліквідації, яка є більш вигідною, аніж стабільна кристалізація для реалізації тонкодисперсної кристалізації скла.

Nanostructure of calcium silicophosphate glasses on initial nucleation stages is investigated in the paper. According to the investigation results it is determined that presence of spherical nano- and micro nonuniformities in investigated glasses results in droplet liquation which is more favorable than stable crystallization for achievement of fine glass crystallization.

Вступ. Цікавість до наноматеріалів обумовлена можливістю модифікації, і навіть, принципової зміни властивостей відомих матеріалів при переході в нанокристалічний стан та новими можливостями, які відкриває нанотехнологія при створенні виробів із структурних елементів нанорозмірів [1, 2].

За останній час інтенсивного розвитку в даному напрямку набуло будівельне матеріалознавство. Створення сучасних конструкційних матеріалів потребує нових підходів при встановленні основних факторів, які визначають їх структуру на нанорівні. Одним з перспективних наноматеріалів першого покоління є наноструктуровані стекла та покриття на їх основі [3].

Наноструктурування в стеклах та склокристалічних матеріалах відбувається переважно за рахунок кристалізації аморфних структур шляхом флуктуаційного зародження нуклеаторів нанокластерів із наступним їх ростом [1, 4]. Наявність мікронеоднорідностей сприяє наступному розшаруванню скла в передкристалізаційному періоді [5]. Ліквацийний механізм зародкоутворення створює умови для забезпечення рівномірної ситалізованої структури з провідними кристалічними фазами, які відповідають за основні властивості ситалів.

Кальційсилікофосфатні стекла характеризуються широкими областями ліквачії. Механізм дії P_2O_5 у якості каталізатору кристалізації заснований на розділенні системи на дві рідкі фази. P_2O_5 вбудовується в скло утворюючи сітку та створює умови для розриву зв'язків $Si-O-Si$, оскільки утворюється подвійний зв'язок фосфору із одним киснем. Такий зв'язок відрізняє тетраедри $[PO_4]$ від $[SiO_4]$ [5].

Метою даної роботи з'явилось вивчення впливу ліквацийних процесів на процеси нуклеації та росту кристалів гідроксіапатиту в дослідних кальційсилікофосфатних стеклах.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Для визначення механізму ліквачії стекол було використано електронно-мікроскопічні дослідження їх мікроструктури, які було проведено на електронному мікроскопі “Tesla” з вихідним збільшенням 2500 – 3000 разів.

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі при вивченні склоутворення в системі $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, де R_2O-Na_2O, Li_2O, K_2O ; $RO-CaO$; RO_2-TiO_2, ZrO_2 ; $R_2O_3-Al_2O_3, B_2O_3$ було синтезовано 12 складів модельних стекол та досліджено їх кристалізаційну здатність.

Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1300 – 1320 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За характером наявності кристалічної фази після варіння дослідні стекла можна

розділити на прозорі – 8; опалесцентні – № 2, 3, 5, 10, 11; та знепрозорені стекла – № 1, 4, 6, 7, 9, 12. Для вивчення структуроутворення в даній системі були обрані стекла № 4, № 8, № 10, № 11 та № 12 з різним характером фазоутворення.

За даними електронної мікроскопії у зразку скла № 4 спостерігається об'ємна кристалізація з утворенням крупних зерен розміром 4 – 6 мкм, які мають мікроблочну структуру (рисунок). Видалення з матеріалу зразка часток надає можливість встановити, що окрім зерен кварцу розміром 3 – 6 мкм, округлих та призматичних часток рутилу, розміром 0,5 – 0,8 мкм та баделеїту, та округлих часток розміром 0,003 – 0,01 мкм. Зразок № 8 являє собою в основному однорідний склоподібний матеріал. Структура зразку № 10 складена з довгих блоків, які орієнтовані у напрямку фронту кристалізації, шириною приблизно 0,2 – 0,6 мкм на яких, в свою чергу, спостерігаються краплеподібні виділення розміром 0,02 – 0,08 мкм. Нечіткі межі блоків вказують на те, що вони вкриті тонким шаром склофази. Спостерігається також тонкодисперсна фаза, яка складається з мілких краплеподібних мікронеоднорідностей розміром 0,008 – 0,1 мкм.

Зразок скла №11 являє собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла та деякого змінного за числом та розмірами краплеподібних утворень, які є центрами кристалізації.

Зразок скла № 11 є ліквуючим на що вказує утворення в ньому сферичних часток розміром 0,07 – 0,28 мкм, які є початковою стадією утворення гідроксіпатиту, наявність якого підтверджується РФА.

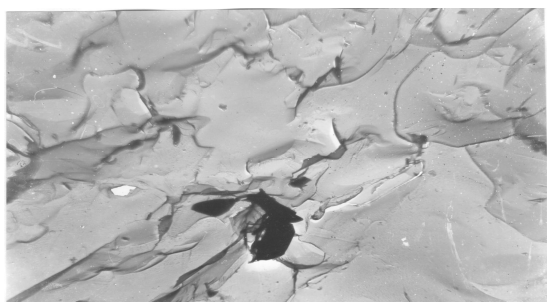
При подальшій кристалізації ці утворення збільшуються у розмірі до 0,2 – 1,8 мкм. Поява коротких мікротріщин навколо краплеподібних утворень пояснюється наступним: злом зразку супроводжується проходженням фронту кристалізації, який утворює відкол хвилі через частку включеної фази, яка відрізняється від матриці складом та властивостями.

Дане явище дає можливість визначити наявність у структурі дослідного скла великої кількості областей, які відрізняються за будовою або складом від скломатриці в тих випадках, коли ці області лежать за межами можливості методу.

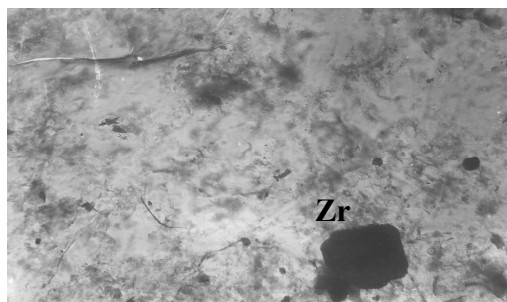
Так, за появою паралельних тріщин на поверхні відколу маємо можливість стверджувати про флуктуаційну природу неоднорідностей.

Структура зразку № 12 мікронеоднорідна і представлена замкнутими сферичними частками розміром від 0,03 до 0,5 мкм, подовженими призма-

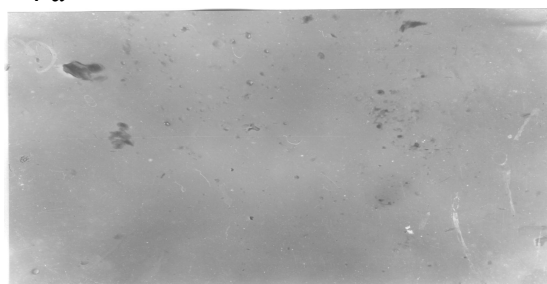
тичними частками розміром $0,5 \times 2,5$ мкм, які хаотично пронизують матричну основу і сприяють армуванню матеріалу та вкрапленню крупних розміром 3 – 5 мкм кутових щільних зерен. Склматриця складається з тонких шаруватих часток. Одні сферичні виділення мають гладку поверхню, у інших – виникає внутрішня ліквіація з подальшим процесом упорядкування структури, що є початковим етапом нуклеації кристалів гідроксіапатиту. Також у склі спостерігаються угруповування призматичних часток в структурі, представлених гідроксіапатитом, що підтверджується даними РФА скла після варіння.



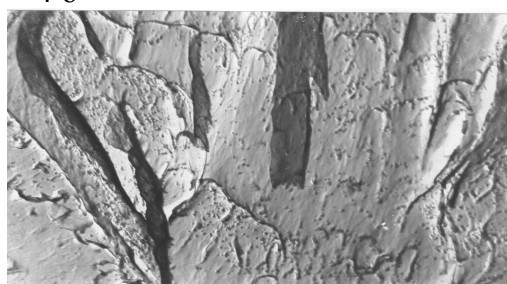
4 а



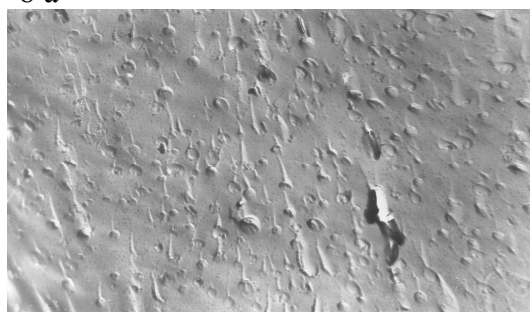
4 б



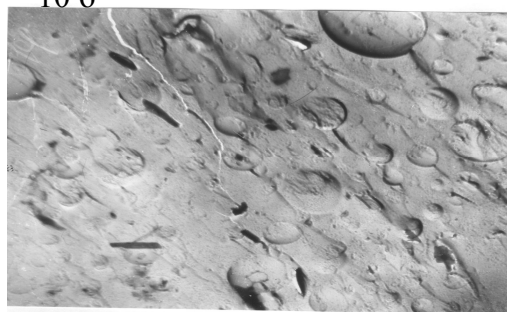
8 а



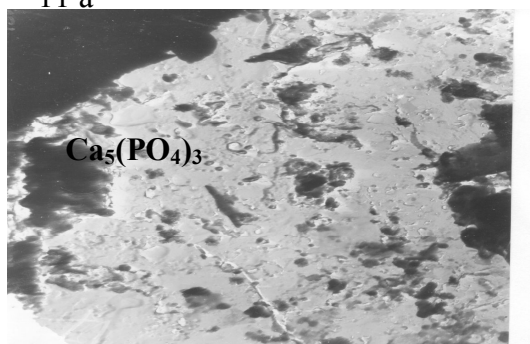
10 б



11 а



11 б



12 а



12 б

Рисунок – Мікроструктура дослідних стекол

Висновки.

Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що наявність сферичних нано- та мікронеоднорідностей в дослідних кальційсилікофосфатних стеклах призводить до крапельної ліквідації, яка є більш вигідною, аніж стабільна кристалізація для реалізації тонкодисперсної кристалізації скла.

Список літератури: 1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства / Гусев А.И. – Екатеринбург.: УрОРАН, 1998. – 198 с. 2. Суздалев И.П. Физико-химия кластеров, структур и материалов / Суздалев И.П. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с. 3. Минько Н.И. История развития и основы технологии стекла: учебное пособие / Н.И. Минько, В.М. Нарцев, Мелконян Р.Г. – Белгород.: Изд-во БГТУ, 2008. – 396 с. 4. Лесовик В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С.18 – 20. 5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / под ред. д-ра техн. наук Б.Г. Варшала.– Л.: Наука, 1991. – 275 с.

Надійшла до редколегії 22.07.10

УДК 533.379:544.6

Є.П. КОВАЛЬЧУК, докт. хім. наук,

О.В. РЕШЕТНЯК, канд. хім. наук, ЛНУ ім. Івана Франка, м. Львів

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Досліджено електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ) під час відновлення пероксодисульфатів та бензендіазоній тетрафторбориду (ДАС). Показано, що спектральний склад свічення дозволяє встановити природу і склад оксидного поверхневого шару. Аналізом зміни інтенсивності ЕХЛ за відновлення ДАС в присутності вінілових мономерів знайдені константи акцептування, які характеризують реакцію ініціювання полімеризації.

Electrochemiluminescence (ECL) during reduction of peroxydisulfates and benzendiazonium tetrafluoroborate (DAS) has been studied. From the ECL spectrum the nature and composition of phase oxides were determined. By analysis the intensity during reduction DAS in the presence and absence vinyl monomers the acceptance constants were obtained.

Взаємодія речовини з фотонами (електромагнітним полем) може супроводжуватися заломленням, розсіюванням чи поглинанням світла. Кількісний аналіз вторинних процесів дає цінну інформацію про стан і процеси в системах, що широко використовується у фізико-хімічних дослідженнях. З другого боку, речовина, при дії на неї фізичних чинників або протікання хімічних

(електрохімічних) чи біологічних процесів, може стати джерелом випромінювання (люмінесценції) у вигляді хемо-, біо-, електрохемілюмінесценції, триболюмінесценції, катодолюмінесценції і т.д.

Явища хемі- і її різновиду – електрохемілюмінесценції (ЕХЛ) інтенсивно досліджуються і широко використовуються [1]. На їх основі створені хемо- і біосенсорні системи, системи запису і відтворення інформації, хімічні дисплеї тощо [2].

Однак можливості цього феномену далеко не вичерпані.

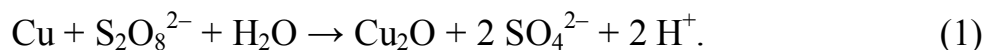
Хемі- і, особливо, електрохемілюмінесценція дає змогу цільово і контролювано впливати на стан компонентів системи і процеси, що в ній протікають, не лише шляхом вибору початкових концентрацій та зміни співвідношень їх кількостей, часу контакту, природи середовища, температури, але й величини електродного потенціалу, струму поляризації, режимів електролізу.

Тому метою даної роботи було використання феномену ЕХЛ для аналізу стану електродної поверхні, процесів вільнорадикальної полімеризації вінілових мономерів і функціоналізації поверхні металів, вуглецю та кремнію. Емітерами світлового випромінювання були реакції електрохімічного відновлення пероксодисульфатів (ПДС) лужних металів і амонію та солей арендіазонію (ДАС) [3].

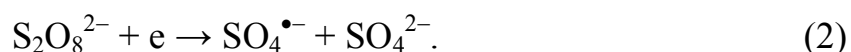
Експериментальна частина. Пероксодисульфати використовували марки «х.ч.» без додаткової очистки. Акриламід очищали прекристалізацією з водно-етанольної (1 : 4) суміші з наступною вакуумною сублімацією у спеціально виготовленому субліматорі. Акрілонітріл, метилакрилат, стирол очищали перегонкою з дефлегматором з 10 теоретичними тарілками і відбирали середні фракції з постійною температурою кипіння. Синтез і очистку ДАС здійснювали за відомою методикою [4]. Як катодні матеріали використовували Fe, Co, Ni, Mo, In, Cu, Al, Mg, Si та Zn. Вміст домішок не перевищував 0.01 %. Електрохімічна чарунка була виготовлена з тефлонового блоку. Робочий електрод змінюваного типу закріплювався в тефлоновій обоймі. Допоміжний платиновий електрод розміщався під кутом 90° відносно робочого. Електродом порівняння використовували насичений хлорсрібний. Катодний простір відділявся від анодного фільтром Шотта 200. Детально пристрій для дослідження інтенсивності і спектрального складу ЕХЛ описано у [5].

Експериментальні дані та їх обговорення. Катодна поляризація електродів з Cu, In, Mo, Al, Zn, Ni, Fe та Mg у водних розчинах пероксодисульфа-

тів супроводжується емісією світлових потоків. За цих умов на поверхні металічної фази формується оксидний напівпровідниковий шар. У випадку мідного електрода утворення мідь(I) оксиду внаслідок окиснення поверхневих атомів міді відбувається відповідно до схеми



За досягнення потенціалу відновлення іонів $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ електрони зони провідності переходять на аніони з утворенням аніон-радикалів $\text{SO}_4^{\bullet-}$:



Рівень енергії радикал-аніонів $\text{SO}_4^{\bullet-}$ становить 3,4 еВ, що набагато нижче порівняно з енергією верхнього краю валентної зони Cu_2O (1,85 еВ).

Тому можливе виривання електронів валентної зони з інжекцією електронної дірки:



Електрон-діркова рекомбінація приводить до випромінювання кванта енергії



Енергія світла визначається шириною забороненої зони $E_g = E_c - E_v$, де E_c і E_v – енергії нижнього краю зони провідності та верхнього краю валентної зони, відповідно. Використовуючи частоти, що відповідають довжинам хвиль максимумів інтенсивності випромінювання, можна розрахувати енергії, що відповідають ширині забороненої зони напівпровідникового шару за формулою

$$E = h\nu, \quad (5)$$

де h – постійна Планка; ν – частота, с^{-1} . Для Al, Cu, Zn, In, Mg та Fe-електродів ширини заборонених зон, знайдені з спектрограм ЕХЛ, знаходились в межах 1.71 – 2.43 еВ (табл. 1).

Таблиця 1

Величини забороненої зони напівпровідників оксидного типу на поверхні металів

Матеріал електрода	λ_{max} нм	Частота 10^{-14} , с ⁻¹	Енергія верхнього краю забороненої зони, Е 10^{19} , Дж	Ширина забороненої зони, еВ
Al	570	5,26	3,48	2,17
Cu	645	4,66	3,08	1,92
Zn	570	5,25	3,48	2,17
In	600	5,00	3,31	2,06
Mg	525	5,71	3,78	2,36
	690	4,35	2,88	1,79
Fe	510	5,88	3,89	2,43
	560	5,35	3,64	2,21
	600	5,00	3,31	2,06
	645	4,65	3,08	1,92
	720	4,16	2,75	1,71

Спектральний склад ЕХЛ визначається природою поверхневого бар'єрного шару і складом фазового оксиду.

Співставлення знайдених таким чином ширин забороненої зони з літературними даними дало підставу стверджувати про утворення Cu_2O , Al_2O_3 , ZnO , та In_2O_3 на поверхні відповідних металів.

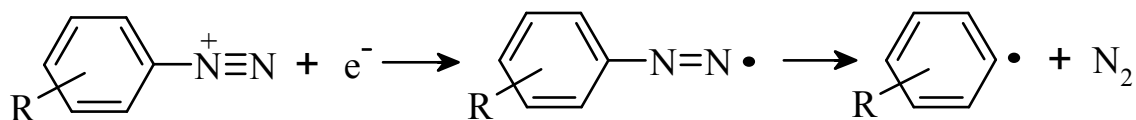
Два максимуми у спектрі магнієвого катода віднесені до MgO і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а п'ять максимумів у спектрі залізного катода відповідають різним гідроксоформам заліза.

Наші дані добре узгоджуються з даними досліджень поверхні заліза фотоелектронною спектроскопією [6].

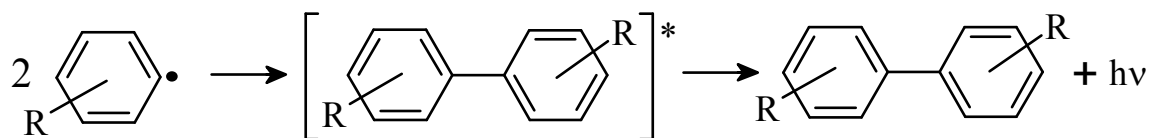
Інтенсивність світла, за ідентичності інших умов, визначається концентрацією вільнорадикальних частинок, тому зміна їх концентрації буде приводити до зміни інтенсивності свічення.

Введення в реакційну суміш речовин-акцепторів радикалів приводить до різкого зменшення інтенсивності свічення вже при незначних додатках акцепторів.

Ілюстрацією може слугувати акцептування фенільних радикалів, які утворюються під час електрохімічного чи хімічного відновлення солей арендіазонію:



Їх рекомбінація призводить до утворення димерних продуктів у збудженому електронному стані, променева дезактивація яких є джерелом фотонів



Тому за зміною інтенсивності світлового потоку можна визначити зміну концентрації радикалів в адсорбційному шарі.

Оскільки первинні вільні радикали витрачаються внаслідок взаємодії з молекулами акцептора, то це дозволяє визначити константу швидкості приєднання первинних радикалів до молекул акцептора.

Якщо акцептуючими компонентами є молекули вінілових мономерів, здатних до адитивного поліприєднання, то константа акцептування буде не чим іншим як константою швидкості ініціювання ланцюгової полімеризації і характеризуватиме реакційну здатність радикалів в реакції з акцептором.

Зміна інтенсивності випромінювання (dI) за наявності акцептора пропорційна його концентрації в об'ємі (C)

$$-dI = k I dC. \quad (6)$$

Після інтегрування одержимо

$$\ln \frac{I_0}{I} = kC, \quad (7)$$

де k – константа акцептування, $\text{л} \cdot \text{М}^{-1}$; I_0 – інтенсивність свічення у відсутності акцептуючих додатків.

Значення констант акцептування, розрахованих за рівнянням (7) для різних електродів і мономерів, наведено у табл. 2.

З співставлення констант різних мономерів на мідному катоді можна бачити, що максимальне значення констант спостерігається для акрилонітрилу і акриламиду внаслідок вищої адсорбційної здатності азотвмісних мономерів.

З величиною акцептування також добре корелюють виходи полімерних продуктів.

Константи акцептування фенільних радикалів молекулами вінілових мономерів

Мономер	Матеріал електрода	k , л М ⁻¹	Мономер	Матеріал електрода	k , л М ⁻¹
Акриламід	Мідь	35,0	Стирен	Титан	10,1
Акрилонітрил	Мідь	29,8	Стирен	Залізо	9,4
Метилакрилат	Мідь	20,4	Стирен	Мідь	6,5
Стирен	Мідь	6,5	Стирен	Молібден	5,7

Відновлення солей арендіазонію як ефективне джерело вільнорадикальних частинок широко використовується для ініціювання хімічних процесів та модифікації поверхні металів чи напівпровідників [3], а також вуглецю та діелектриків [7].

Контроль над функціоналізацією поверхні фенільними радикалами теж можна реалізувати шляхом фіксації змін інтенсивності випромінювання у часі.

На рисунку наведено зміну інтенсивності ЕХЛ у часі за різних значень потенціалу мідного катода.

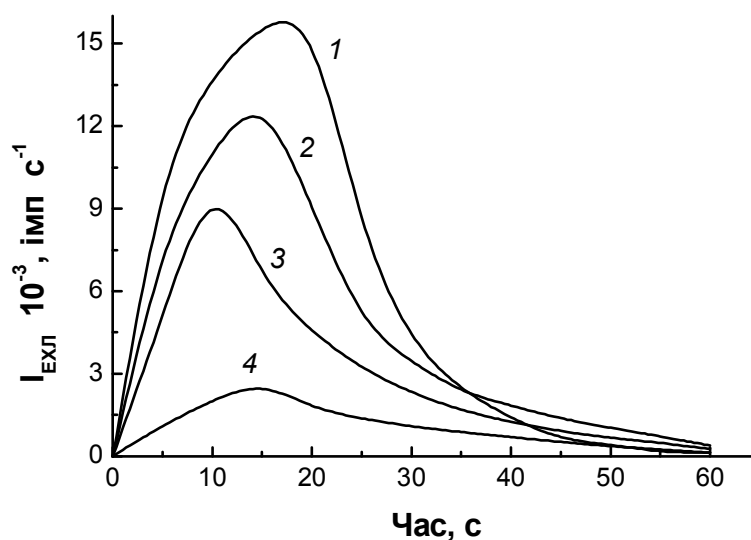


Рисунок – Кінетичні залежності інтенсивності ЕХЛ під час електролізу 0,052 М розчину бензендіазоній тетрафторборату в ацетоні за потенціалу робочого мідного електрода (відн. нас. Ag/AgCl), В: -0,1 (1); 0,0 (2); +0,1 (3) та +0,2 (4)

Спад інтенсивності свічення після 10 – 15 с електролізу зумовлений блокуванням поверхні електрода продуктами відновлення ДАС.

Висновок.

Аналізом залежності інтенсивності та спектрального складу ЕХЛ під час відновлення пероксодисульфатів лужних металів і амонію встановлено:

– Найбільша інтенсивність спостерігалась на мідному електроді.

– Інші метали за зменшенням інтенсивності можна розташувати у ряд:
Mo > Pt > Fe > In > Al;

– Розрахована ширина забороненої поверхневого напівпровідникового шару знаходиться в межах від 1,71 до 2,43 еВ і залежить від природи і Стехиометричного складу поверхневих оксидів.

Встановлено кількісну залежність між інтенсивністю свічення за відсутності та в присутності акцепторів вільних радикалів під час відновлення бензендіазоній тетрафторборату. Розраховано константи акцептування фенільних радикалів мономерами вінілового ряду.

Список літератури: 1. *García-Campaña Ana M.* Chemiluminescence in Analytical Chemistry / *Ana M. García-Campaña, Willy R.G. Baeyens.* – New York: Marcel Dekker Inc., 2001. – 621 p. 2. *Richter M.M.* Electrochemiluminescence (ECL) / *M.M. Richter* // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, № 6. – P. 3003 – 3036. 3. *Ковальчук Е.П.* Электрохимическая полимеризация виниловых мономеров: дис. д-ра хим. наук: 02.00.05 / *Ковальчук Евгений Прокофьевич.* – М.: 1985. – 391 с. 4. *Домбровський А.В.* Органічна хімія: навч. Посібник / *А.В. Домбровський, В.М. Найдан.* – К.: Вища шк., 1992. – 503 с. 5. *Koval'chuk E.P.* Electrochemiluminescence on np^1 -metals. 1. The analysis of chemiluminescent reaction / [*E.P. Koval'chuk, O.V. Reshetnyak, A.O.Chernyak, Ya.S. Kovalyshyn*] // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 44, № 23. – P. 4079 – 4086. 6. *Combellas C.* Spontaneous grafting of Iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of Iron against corrosion / [*C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi et al.*] // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, Is. 15. – P. 3968 – 3975. 7. *Mevellec V.* Grafting polymers on surfaces: a new powerful and versatile diazonium salt-based one-step process in aqueous media / [*V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier et al.*] // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 6323 – 6330.

Поступила в редколегію 30.06.2010

Х.С. БЕСАГА, аспірант, НУ «Львівська політехніка», м. Львів

Я.І. ВАХУЛА, докт. техн. наук, НУ «Львівська політехніка», м. Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

В статті пропонується оптимальний режим розчинення і гідролізу компонентів для одержання високоякісного нанодисперсного порошку титан (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO₂). Встановлено оптимальний склад однорідного титановмісного розчину, стабільного в часі.

The optimal sequence of dissolution and hydrolysis of components for the receipt of high-quality sulphur-doped titanium dioxide nanopowder (S - TiO₂) has been offered in the article. The optimal composition of stable in time homogeneous titancontaining solution has been set.

Висока термостійкість, дисперсність і хімічна інертність титан (IV) оксиду (TiO₂) забезпечили його широке використання у лакофарбовій промисловості, у виробництві пластичних мас, лінолеуму і штучного волокна, перлону і віскозного шовку, найвищих сортів білого паперу, гумових виробів, пудри кремів та інших косметичних продуктів [1]. Поряд з тим, можливість отримання наночастинок TiO₂ і їх придатність до модифікування забезпечує використання останнього як високоефективного фотокаталізатора. Так, зменшення розмірів частинок матеріалу не тільки покращує існуючі властивості, такі як каталітична активність, міцність, реакційна здатність, але й викликає появу нових – оптичних, електричних, діелектричних, магнітних, фотокаталітичних і ін. Модифікування структури TiO₂ іонами сірки дозволяє сенсibiliзувати його фотокаталітичну здатність у видимий діапазон спектру.

На сьогоднішній день існує багато методів, які дозволяють отримати нанокристалічні матеріали. Їх ефективність визначається здатністю продукувати матеріал з високою хімічною однорідністю, монодисперсністю і відсутністю агрегації.

У даній роботі порошок S-TiO₂ синтезовано шляхом термального золь-гель методу.

Передумовами створення регульованої наноархітектури порошку S-TiO₂ є приготування стабільних в часі та однорідних розчинів. У попередніх роботах [2 – 4] було одержано порошок S-TiO₂, де вихідними компонентами

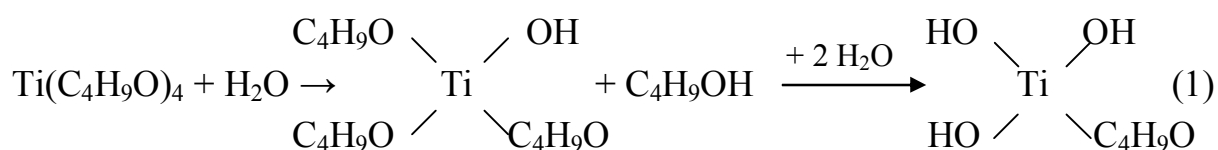
для приготування розчинів служили тетрабутоксититан (ТБТ), тіосечовина (ТС) та етанол (ЕС). При цьому встановлено, що порядок приготування титановмісних розчинів не впливає на властивості кінцевого продукту. Приготовані розчини однорідні, однак з часом спостерігались ознаки їх розшарування. До недоліків цієї технології можна віднести значну витрату та високу вартість розчинника C₂H₅ОН. Тому виникла потреба у створенні більш стабільних вихідних розчинів з мінімальним вмістом етанолу шляхом його повної або часткової заміни.

На основі одного із вихідних складів [4] для досліджень розроблено VI схем одержання розчинів:

I	II	III	IV	V	VI
ТС+ЕС	ТС+В	ТС+ЕС	ТС+В	ТС+Б	ТС+В
(розчинення)	(розч.)	(розч.)	(розч.)	(розч.)	(розч.)
↓	↓	↓	↓	↓	↓
ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ + Б + В (гідроліз)	ТБТ + В (гідроліз)

де: Б – бутанол, В – вода

Одержання розчину складається з трьох етапів: розчинення ТС, приготування гідролізату ТБТ та їх змішування. Недоліком I і IV схем є необхідність використання ЕС. Схема VI – нетехнологічна, оскільки змішування ТБТ навіть з невеликою кількістю води викликає миттєвий гідроліз і виникнення неоднорідностей у розчині.



Приготування гідролізату ТБТ і його стабілізація

Найбільш стабільними властивостями володіють розчини ТБТ в бутанолі, в які при концентраціях 0.1М і нижче можна вводити більше двох еквівалентів води, не викликаючи при цьому гелеутворення.

З метою стабілізації гідролізату ТБТ його спочатку розчиняли у бутанолі (1), а потім інтенсивно перемішуючи, додавали воду (схеми II, III, V).

Сповільнення процесу гелеутворення в розведених розчинах ТБТ при використанні бутанолу як розчинника пояснюється рядом чинників: утворення стійких до подальшого гідролізу циклічних з'єднань; відсутність прямої залежності швидкості і глибини протікання гідролізу від співвідношення вода : ТБТ; попередження утворення хімічних зв'язків між окремими агрегатами шляхом розведення розчинів [3].

Тіосечовина, в свою чергу, найкраще розчиняється у бутанолі і воді при нагріванні. Виходячи з наведеного, оптимальними є схеми II і V. Однак, в обох випадках на певному етапі при додаванні до гідролізату ТБТ розчину ТС відбувається розшарування.

Тому виникає потреба зафіксувати момент розшарування і встановити оптимальний склад однорідного розчину (табл. 1).

Внаслідок постійного розшарування розчину приготованого за схемою V не вдалось встановити його оптимальний склад.

Таблиця 1

Оптимальний склад розчину

Вихідні компоненти, мас. %	ТБТ	Б	ТС	В
Схема II	23,46	37,63	6,76	32,15

Для попередження агломерації колоїдних частинок отриманий однорідний розчин наведеного складу проходив ультразвукове оброблення протягом 2 хвилин.

Подальше відбувалось термічне оброблення за різних умов (табл. 2).

Таблиця 2

Режими термічного оброблення розчину

Випаровування до стану пастоподібної суміші	-	Магнітна мішалка, з підігрівом, 3-4 год,	Автоклав, T=100 °C, 1 доба
Сушіння до стану порошку бурого кольору	Сушильна шафа, T=120 °C, 2 доби	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба
Випалювання	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год
Характер порошку	Білий, не дрібнодисперсний	Жовтогарячий, дрібнодисперсний	Білий, дуже дрібнодисперсний

Висновки.

Отже, можна стверджувати, що тип розчинника, спосіб гідролізу ТБТ та умови термооброблення впливають на стан розчинів і якість порошку.

Зокрема, підтверджено, що оптимальним розчинником для тіосечовини є вода, а гідроліз ТБТ найкраще проводити в середовищі бутанолу та води.

Крім цього, встановлено, що застосування стадії випаровування розчину дозволяє синтезувати дрібнодисперсний жовтогарячий порошок.

На основі аналізу попередніх досліджень [4] та одержаних результатів виявлено наступні технологічні особливості синтезу порошку:

- тип розчинника і спосіб гідролізу ТБТ впливає на стан розчину і якість порошку S-TiO₂;
- розмірність продукту зменшується при застосуванні ультразвукової обробки золю та випаленого порошку;
- стадія випаровування розчину забезпечує входження іонів сірки в структуру TiO₂ і, як наслідок, він отримує жовтогаряче забарвлення;
- збільшення температури випалювання і тривалості ізотермічної витримки негативно впливає на розміри частинок, викликаючи збільшення їх розмірів і агломерування.

Список літератури: 1. Ханик Я.М. Кінетика конвективного та конвективно-кондуктивного сушіння метатитанової кислоти (МТК) / Я.М. Ханик, О.В.Станіславчук, В.П. Дулеба // Наук. вісник УкрДЛТУ: зб. наук.-техн. праць. – Львів. – 2006. – № 1 (65). – С. 107 – 114. 2. Вахула Я.І. Дослідження титановмісних розчинів і продуктів їх сушіння / Я.І. Вахула, Х.С. Бесага // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 97 – 100. 3. Полифункциональные элементо-органические покрытия / под общ. ред. чл.-кор. АН УССР А.А. Пащенко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 198 с. 4. Бесага Х.С. Морфологія частинок S-TiO₂. Вплив технологічних параметрів / Х.С. Бесага, Я. І. Вахула // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 2 (97). – С. 29 – 32.

Надійшла до редколегії 22.07.10

В.В. ТИХОНЕНКО, аспирант, УИПА, г. Харьков,

А.М. ШКИЛЬКО, канд. физ.-мат. наук, доцент, УИПА, г. Харьков

ДИАГНОСТИКА НАРУЖНОГО СЛОЯ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ

Стаття присвячена дослідженню фізико-механічних властивостей зовнішнього технологічного шару МДО-покриття на алюмінієвих сплавах різних груп із додатковим залученням екзоemisійної діагностики і методу контактної різниці потенціалів. Запропоновано метод екзоелектронної emisії використовувати для діагностики і виявлення дефектів на поверхні МДО-покриттів.

The article is dedicated to research of physical-mechanical properties of external technological layer of micro-arc oxide coatings on the aluminum alloys of different groups with additional using of exoemission diagnostics and method of contact potentials difference. Method of exoelectron emission is suggested to use for diagnostics and detecting defects on the surface of micro-arc oxide coatings.

Введение

В настоящее время интенсивно развиваются методы поверхностной обработки, связанные с использованием высококонцентрированных источников энергии – электрических разрядов и др. Метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет получать на деталях из вентильных металлов и их сплавов покрытия, отличающиеся высокими изоляционными, механическими, электро- и теплофизическими характеристиками и эксплуатационными свойствами. Сущность МДО заключается в том, что под действием высокого напряжения, прикладываемого между находящейся в электролите деталью и электродом, на поверхности детали возникают мигрирующие точечные микродуговые разряды, под термическим, плазмохимическим и гидродинамическим воздействием которых поверхностный слой детали перерабатывается в керамическое покрытие, прочносцепленное с металлической основой [1].

Одним из подтверждений того, что покрытия, сформированные МДО, обладают уникальным комплексом свойств, служит тот факт, что в последнее десятилетие число работ по их изучению и практическому применению в различных отраслях значительно увеличилось [2 – 5]. Метод интенсивно развивается в высокоразвитых промышленных странах, так в России данное на-

правление включено в перечень основных программ, которые поддерживаются и финансируются РосНано.

Наибольшее распространение в машиностроении получили оксидокерамические покрытия, полученные микродуговой обработкой, на алюминиевых сплавах. МДО-покрытия наносятся на поршни, гильзы, торцовые уплотнения и другие детали двигателей, компрессоров и насосов, подшипники скольжения и качения, зубчатые передачи, детали для сельскохозяйственной техники и др.

Многочисленными исследованиями было установлено, что МДО-покрытия на алюминии и его сплавах, полученные в силикатно-щелочном электролите, состоят в основном из трех слоев: тонкого переходного, прилегающего к металлу и обуславливающего высокую адгезионную прочность; основного рабочего с максимальной твердостью и минимальной пористостью, состоящего из смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и других соединений; наружного технологического, обогащенного алюмосиликатами [5 – 6]. Свойства таких покрытий различны по толщине упрочненного слоя, что требует исследования каждого из слоев. Сведения по внешнему слою в литературе неоднозначны. Наличие этого рыхлого слоя существенно ухудшает антифрикционные свойства пары трения, что часто приводит к тому, что деталь с покрытием вызывает повышенный износ сопрягаемой с ней детали при их взаимодействии, за счет чего происходит снижение износостойкости соединения в целом. В процессе эксплуатации наблюдается осыпание частиц рыхлого слоя покрытий. Поэтому, при работе МДО-покрытий в парах трения рекомендуется предварительно удалять рыхлый слой механическим путем или предусматривать операцию приработки. Однако, с другой стороны в поры покрытия можно вводить различные материалы, придавая покрытию определенные качества. При наполнении в различных химических растворах после промывки и перед сушкой оксидные покрытия приобретают коррозионную стойкость. МДО-покрытия могут служить в качестве электроизоляционных покрытий, если их наполнить электроизоляционными лаками для пропитывания пор в покрытии, что позволяет создавать на их основе нагревательные элементы (т.к. оксидные покрытия являются диэлектриком, а алюминиевые сплавы, на которые их наносят – хорошими проводниками). Развитость поверхности позволяет использовать МДО-покрытия в качестве подслоя для защитных покрытий, поскольку общая открытая пористость покрытия определяет адгезию защитного слоя к подслою.

Учитывая вышесказанное, исследование наружного технологического слоя покрытий, сформированных способом МДО, представляет значительный интерес и требует дополнительных исследований с привлечением новых методов диагностики.

Целью настоящей работы является исследование физико-механических свойств наружного технологического слоя МДО-покрытий на алюминиевых сплавах различных групп с привлечением дополнительно экзоэмиссионной диагностики и метода контактной разности потенциалов.

Методика эксперимента

Исследование рыхлого слоя проводили на образцах с МДО-покрытиями, полученными на деформируемом сплаве Д16 и литейном АК7ч.

Формирование покрытий на сплавах проводили при следующих режимах: плотность тока 25...30 А/дм²; соотношение катодной и анодной токовых составляющих – 1,3; продолжительность обработки – 90 мин.; состав электролита: 1 г/л КОН и 10 г/л Na₂SiO₃ [7].

Толщина получаемых покрытий 100 – 140 мкм.

При исследовании структуры и свойств применялись металлографический анализ, метод экзоэмиссионной диагностики и контактной разности потенциалов, измерение шероховатости и микротвердости.

Микротвердость покрытий измеряли на ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н.

Методом контактной разности потенциалов проводили измерение поверхностного потенциала (ПП).

Пористость оценивали по падению интенсивности экзоэмиссионного тока с поверхности покрытия в зоне дефекта по методике, изложенной в [8].

Результаты и обсуждение

Наличие так называемого рыхлого слоя на поверхности является характерной особенностью МДО-покрытий.

Доля рыхлого слоя составляет 30 – 40 % от общей толщины покрытия в зависимости от условий электролиза и определяется составом электролита и длительностью процесса. Ниже приведены результаты исследований поверхностного слоя МДО-покрытия.

Наружный технологический слой МДО-покрытия имеет принципиально отличное строение от внутренних слоев.

Основу этого рыхлого слоя на всех исследуемых образцах, по данным рентгеноструктурного анализа, составляет фаза, которая идентифицируется как муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Встречаются также отдельные глобулы из α - и γ - Al_2O_3 .

Авторы работы [9] выявили, что в этом слое муллит представлен в виде игольчатых кристаллов-двойников.

Такие классические кристаллы муллита присущи только приповерхностной зоне.

В основном и переходном слоях МДО-покрытия муллит находится в мелкокристаллическом состоянии.

Основным носителем твердости упрочненного слоя является фаза α - Al_2O_3 (корунд), содержащаяся в наибольшем количестве во внутреннем слое.

В наружном технологическом слое из-за интенсивного теплоотвода в электролит и полиморфного превращения с образованием высокотемпературных модификаций оксида алюминия не происходит, а формируются только низкотемпературные фазы, характеризующиеся низкой твердостью.

Соответственно результаты измерения твердости рыхлого слоя, обусловленные влиянием γ - Al_2O_3 и муллита, составляют для образцов из сплава Д16 – 7,5 ГПа, АК7ч – 4 ГПа.

Коррозионная стойкость МДО-покрытий определяется, прежде всего, химической инертностью самого покрытия и его сквозной пористостью.

Для покрытий, формируемых МДО, характерно наличие как сквозных, так и замкнутых пор, которые представляют собой совокупность микродефектов и каналов, образующихся в результате горения микродуговых разрядов [10].

При измерении пористости установлено, что технологический слой покрытия характеризуется наибольшей пористостью, которая для образцов из сплава Д16 находилась в интервале 7...23 %, АК7ч – 15...30 %.

На пористость существенное влияние оказывают плотность тока, а также состав и температура электролита.

При увеличении плотности тока до 25 А/дм^2 происходит снижение пористости, по сравнению с низкими значениями плотности, поскольку с увеличением числа и мощности микродуговых разрядов оксиды кремния, содержащиеся в электролите, имея меньшую температуру плавления, «залечивают» дефектные участки на поверхности образца и заполняют поры в по-

крытии. Дальнейшее повышение плотности тока до 30 A/дм^2 приводит к росту кристаллов в покрытии и росту пористости.

При этом искровые разряды возникают на большем расстоянии друг от друга, не успевая сплавлять границы образующихся кристаллов.

Данные выводы не противоречат результатам [11].

Для повышения коррозионной стойкости и уменьшения пористости МДО-покрытий применяют наполнение дистиллированной водой или водными растворами различных солей [3].

Наполнение происходит из-за гидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адсорбции компонентов электролита оксидной пленкой в технологическом и переходном слоях МДО-покрытия, рабочий слой же химически инертен.

При механическом удалении технологического слоя поровые каналы покрытия закупориваются, переходный слой не гидратируется.

Анализ рельефа МДО-покрытия указывает на высокую развитость поверхности, наличие открытой пористости и неравномерности рельефа.

После оксидирования шероховатость образцов несколько увеличивается, особенно, для образцов сплава АК7ч.

Шероховатость R_z составила 25 мкм для Д16 и 35 мкм для АК7ч.

Изменение условий на поверхности твердотельного объекта оказывает влияние на величину ПП, интенсивность и кинетику экзоэмиссии.

Изменение величины ПП зависит как от физико-химического состояния поверхностного слоя материала, так и от способа обработки поверхности (степень шероховатости).

После МДО-обработки значение ПП увеличивается и с течением времени возвращается в исходное состояние в результате адсорбции активных веществ окружающей атмосферы и других физико-химических процессов, протекающих на поверхности. Значение ПП для рыхлого слоя на 0,1 – 0,2 мВ меньше, чем для основного слоя.

Кинетика экзоэлектронной эмиссии (ЭЭ) практически полностью определяется поверхностным слоем образца, а не материалом подложки [12], поэтому этот метод выбран для исследования технологического слоя. Послойное исследование упрочненного слоя позволило установить изменение эмиссионных свойств по толщине. Когда интенсивность эмиссии достигала максимума, деформацию прекращали, и наблюдалось затухание эмиссии экзоэлектронов. При этом были выявлены зоны, для каждой из которых приведена зависимость $I = f(\epsilon)$ (рисунок).

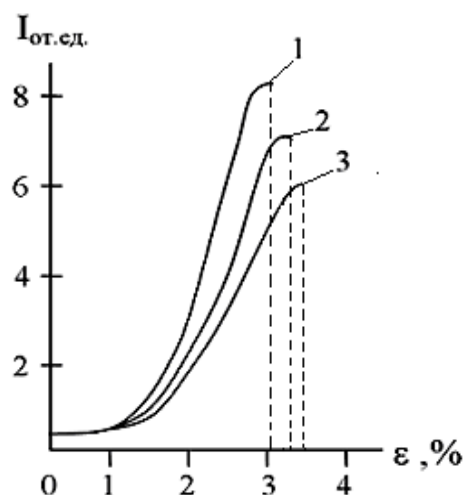


Рисунок – Изменение интенсивности ФСЭЭ в зависимости от степени деформации:
 1 – наружный технологический слой, 2 – Д16 с естественной оксидной пленкой;
 3 – основной слой.

Для наружного технологического слоя, по сравнению с остальными слоями, измеримое отклонение тока эмиссии от фонового значения регистрируется раньше и при меньшем значении нагрузки, что связано с рыхлой и пористой структурой слоя.

Предложено метод ЭЭ использовать для диагностики и обнаружения дефектов на поверхности МДО-покрытий. К наиболее встречающимся дефектам относят растрескивание оксидного покрытия в отдельных местах, отсутствие покрытия на отдельных участках детали, прожог металла, местное растравливание (коррозия) оксидного покрытия после оксидирования. Такая объективная оценка качества покрытий позволяет установить причины возникновения дефектов и оперативно их устранить.

Подытожив обсуждение результатов исследования, отметим, что на количественное соотношение фаз по толщине упрочнённого слоя, шероховатость, микротвердость и пористость наружного технологического слоя и упрочненного слоя МДО-покрытия в целом существенное влияние оказывают состав и концентрация компонентов электролита, а также режимы МДО и продолжительность оксидирования.

Заключение

При использовании МДО-покрытия в качестве электроизоляционного, коррозионностойкого или как подслоя для защитных покрытий значительное влияние оказывает наружный технологический слой, поэтому необходимо

контролировать его физико-механические свойства и наличие дефектов, подобрать предварительно оптимальные режимы микродуговой обработки.

Свойства покрытий, формируемых МДО на литейных и деформируемых алюминиевых сплавах, различны. В связи с этим необходимо обоснованно выбирать алюминиевый сплав для изготовления конкретной детали, которая будет подвергнута упрочнению МДО, предварительно зная условия её эксплуатации.

Используя предложенные методики, в дальнейшем предполагается провести систематические исследования рабочего слоя и выдать рекомендации по разработке оптимальных технологических режимов получения износостойких покрытий на конкретных алюминиевых сплавах.

Выражаем благодарность В.В. Борису и И.В. Компанейцу за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы: 1. Коломейченко А. В. Микродуговое оксидирование как способ восстановления и упрочнения деталей машин / А. В. Коломейченко, В. Н. Логачёв, Н. С. Чернышов // Инженерия поверхности и реновация изделий: матер: 2-й Междунар. науч.-техн. конф. – Киев: АТМ Украины. – 2002. – С. 73 – 76. 2. Мамаев А.И. Сильноточковые процессы в растворах электролитов / А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 254 с. 3. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / [Суминов И. В., Эпельфельд А.В., В.Б. Людин и др.]. – М: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с. 4. Малышев В. Н. Особенности формирования покрытий методом анодно-катодного микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 662 – 667. 5. Суминов И.В. Микродуговое оксидирование (обзор) / [И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин и др.] // Приборы. – 2001. – № 9. – С. 13 – 23. 6. Федоров В.А. Формирование упрочненных поверхностных слоев методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов / В.А. Федоров, В.В. Белозеров, Н.Д. Великосельская // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 1. – С. 87 – 93. 7. Михеев А.Е. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / [А.Е. Михеев, В.В. Стацура, Н.А. Терехин и др.] // Вестник машиностроения. – М.: – 2003. – № 2. – С. 56 – 63. 8. Патент на корисну модель 51613 Україна, МПК G01N 15/08. Спосіб визначення пористості поверхневих шарів твердих тіл / Тихоненко В. В., Шкілько А. М., Компанієць І. В.; власник Українська інженерно-педагогічна академія. – № u201000284; заявл.14.01.2010; опублік. 26.07.2010, Бюл. № 14. 9. Алехин В.П. Особенности микроструктуры упрочненных слоев, получаемых микродуговым оксидированием / [В.П. Алехин, В.А. Федоров, С.И. Булычев и др.] // Физика и химия обработки материалов.- 1991. – № 5. – С. 121-126. 10. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Потапова. – Л.: Химия, 1991. – 128 с. 11. Каракозов Э.С. Микродуговое оксидирование – перспективный процесс получения керамических покрытий / Э.С. Каракозов, А.В. Чавдаров, Н.В. Барыкин // Сварочное производство. – 1993. – № 6. – С. 4 – 7. 12. Шкілько А.М. Экзоэмиссионная диагностика поверхности конструкционных материалов: монография / А.М. Шкілько. – Х.: Ноулідж, 2009. – 240 с.

Поступила в редколлегию 22.07.10

А.А. ФЕДОРЕНКО, аспирант, *Е.Д. ПЕРШИНА*, канд. хим. наук,
А.М. ФЕДОРЕНКО, докт. хим. наук, ТНУ, г. Симферополь

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА (III) ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В статті розглянуті основні напрями синтезу сульфату титану(III) в сірчаноокислих розчинах, зроблені висновки, щодо необхідності розробки такої технології на підприємствах виробництва діоксиду титану та його впровадження в виробництво. Описані основні проблеми, які виникають при виробництві діоксиду титану, як пігменту. Запропоновані засоби отримання розчинного і кристалічного сульфату титану(III) в розчинах сірчаної кислоти.

In the article the main directions of synthesis of titanium sulfate (III) in sulfuric acid solutions, conclusions regarding the need to develop such technology in enterprises of production of titanium dioxide and its introduction into production. The basic problems that arise in the production of titanium dioxide as a pigment. The methods of obtaining soluble and crystalline sulphate of titanium (III) in sulfuric acid solutions.

Из практики известно, что электрохимические процессы являются весьма перспективными с точки зрения высокой эффективности и технологичности процессов, экономической и экологической целесообразности. В данном случае, следует обратить внимание на процессы восстановления ионов металлов, которые широко применяется в промышленной электрохимии, по причине высокой эффективности и полной управляемости технологическими процессами [1 – 3]. В настоящее время электрохимический процесс восстановления ионов железа и титана является весьма востребованным в технологии производства диоксида титана, как высококачественного белого пигмента. В этой технологии обязательным условием является строгое выполнение условий восстановления железа(III) до железа(II), так как соединения железа(III) являются эффективными комплексообразователями, а его гидроксиды образуют коллоидные растворы при $\text{pH} = 1,6 - 3,5$. Их растворимость – порядка $2,03 \cdot 10^{-8}$ г в 100 г воды. Гидроксиды прочно внедряются в ядра пасты диоксида титана. В таком случае отбелка диоксида титана становится проблематичной, порой невыполнимой, что приводит к ухудшению качества по белизне готовой продукции. В случае наличия в растворе гидроксида железа(II), известно, что он образуется при $\text{pH} = 6,6 - 9,3$, растворимость которого

на три порядка выше, а комплексообразующая способность меньше. Таким образом, при отсутствии ионов железа (III) в технологическом растворе достигается более высокая белизна пигмента. В настоящее время на сернокислотных заводах в качестве восстановителей используются железная стружка или обрезь железа, а также мелкодисперсный алюминий. Применение железа и алюминия связано с получением атомарного водорода (H – восстановитель). Однако технологический процесс усложняется из-за наличия флуктуаций в реакторах, при этом возникает неравномерность процесса восстановления с образованием молекулярного водорода. В таких условиях строго контролировать и управлять технологическими процессами по продуктам восстановления и отходам производства становится усложненным.

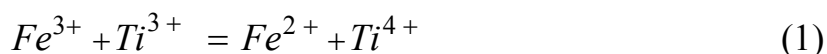
Настоящее исследование является систематическим и выполняется по согласованию с научным отделом ЗАО «Крымский ТИТАН» и кафедрой физической и аналитической химии ТНУ. Исследования выполнены с использованием технологических растворов различных составов цеха ПДТ-1 (производство двуокиси титана № 1). Титриметрические определения концентраций ионов железа (II), в технологических растворах, выполнены с использованием метода перманганатометрии, а для ионов титана (III) использованы железозамонийные квасцы в присутствии индикатора (роданида аммония). Результаты анализа принимались достоверными, если параллельные измерения не превышали 0,025 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$ [4].

В соответствии с поставленными задачами, исследования по электрохимическому восстановлению ионов железа (III) и титана (IV) выполнены в не восстановленных и восстановленных фильтрованных технологических растворах, полученных из сорельского шлака, и из смеси иршанского и индийского ильменитов. Восстановление сульфата железа (III) выполнено в трех растворах с интервалом в 1 час. По истечении каждого интервала времени, проведены измерения концентрации ионов железа (II). За первый час в трех параллельных процессах восстановления сульфата железа (III) получено в среднем 192,2 грамма железа (II), расход электроэнергии составил 383,7 Вт, а выход по току в среднем равен 70,5 %. Расход кВт/кг восстановленного железа (II) находится в пределах 1,96. В течение второго часа, при тех же условиях, масса восстановленного железа составила 167,1 г. Расход электроэнергии составил 333,3 Вт, выход по току равен 72,1 %, при этом расход электроэнергии на 1 кг восстановленного железа (II) составил 2,00 кВт/кг.

Такой интервал времени был выбран с целью исключения одновременного процесса восстановления сульфата титана (IV). За второй час электровосстановления, параметры незначительно изменились в сторону увеличения: выход по току – 72,1 %, средний расход электроэнергии – до 2,0 кВт/кг. Эти отклонения следует отнести за счет незначительного изменения температуры технологического раствора.

Аналогичным образом проведены исследования по электрохимическому довосстановлению в технологических растворах сульфата титана (IV) до сульфата титана (III), с учетом, что в электролите полностью восстановлено железо и частично восстановлен титан. Довосстановление ионов титана (IV) проведено с целью увеличения в растворе ионов титана (III), порядка 4,0 г/дм³. Исследования проведены в растворах, полученных при разложении сорельского шлака.

Таким образом, характер и условия электрохимического восстановления титана (IV) выявлены однозначно, и могут быть использованы при синтезе сульфата титана (III) из диоксида титана. Актуальность такого направления заключается в замене металлической стружки или обрезки листового железа и алюминиевого порошка на кристаллический сульфат титана (III), особенно это касается процесса отбелики диоксида титана. Процесс восстановления железа (III) ионами титана (III) представлен уравнением (1):



В таком случае исключается загрязнение пасты диоксида титана хромофорами (соединениями: хрома, меди, марганца, ниобия и др.), которые содержатся в сплавах металлического железа, кроме того, существенно уменьшается расходование серной кислоты на образование атомарного водорода.

В связи с вышеизложенными условиями, для целенаправленного электрохимического синтеза сульфата титана (III), необходимо решить ряд важных задач по проведению научных исследований, с целью повышения растворимости диоксида титана и выявления растворимости сульфата титана (III) в зависимости от концентраций растворов серной кислоты.

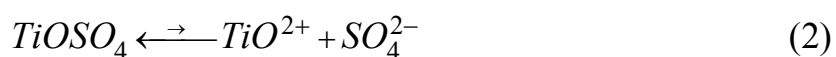
При проведении исследований, нами был использован метод относительной растворимости и его физико-химические варианты: денсиметрический, рефрактометрический, спектрофотометрический [5]. Ошибка при измерении плотности растворов составляла $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ г/см³. В работе исполь-

зованы изменения плотности растворов ($\Delta d_i = d_2 - d_1$, где d_1 – плотность раствора до растворения диоксида титана; d_2 – плотность раствора после насыщения диоксидом титана), растворимость (S_i) и Δd_i находятся в следующей зависимости $S_i = \tau \cdot \Delta d_i$, где τ – количество молей растворенного диоксида титана, вызывающее изменение плотности раствора на единицу. Определения концентрации ионов титана (IV) и титана (III) в растворах серной кислоты также осуществлялось с применением методики, изложенной в Стандарте предприятия [4].

Информация об электрохимическом синтезе сульфата титана (III) в растворах сравнительно ограничена [6, 7].

Исходными химическими реагентами при синтезе являются сульфат титана, хлорид титана (IV), в серной кислоте [6].

Нами получена важная информация о растворимости диоксида титана в растворах серной кислоты, при одновременном присутствии органического восстановителя. Исследования проводили с использованием денсиметрического метода по изменению плотности растворов (Δd_i) [5], в диапазоне концентрации серной кислоты ($W, \%$) от 15,68 до 91,29. В данной системе выявлены две области изменения плотности растворов. Первоначально наблюдаются изменения растворимости диоксида титана в зависимости от массовой доли серной кислоты в растворах. Эта область находится в интервале концентраций от 15,68 % до 49,94 %, в которой обнаруживается значительное понижение растворимости диоксида титана с наличием «минимума», при 28,94 %, а затем активное повышение растворимости. Понижение растворимости нами объяснено, как влияние осаждающего аниона, на основании принципа Ле Шателье. Диоксид титана, при наличии серной кислоты в растворе, вступает во взаимодействие с образованием соединения $TiOSO_4$, которое диссоциирует по схеме:



Повышение растворимости в системе объясняется наличием процесса комплексообразования, а именно, образованием сульфатных комплексов титана (IV).

Поведение кривой растворимости диоксида титана описывается следующей функцией: $F = 0,01252 - 0,00134x + 2,02599x^2$, где x – концентрация серной кислоты.

Второй «минимум» растворимости наблюдается в интервале концентраций от 59,06 до 91,28 %. Этот участок описывает процесс восстановления диоксида титана (IV) до титана (III), с образованием малорастворимого соединения сульфата титана (III). Последующее повышение растворимости диоксида титана при концентрациях серной кислоты 69,95 – 91,29 %, объясняется процессом образования растворимых комплексных соединений титана (III). Функциональная зависимость комплексообразования наблюдаемого процесса описывается следующей функцией: $F = 0,57573 - 0,01604x + 1,07903x^2 e^{-4}$

Вторым направлением синтеза сульфата титана (III) выбран метод, основанный на применении электрохимического восстановления. Концентрация серной кислоты в таких растворах находилась в пределах 30 %. В качестве анода и катода был использован листовой свинец. Электрохимический процесс проведен в статическом режиме, при плотности тока 6,0 А/дм³ и напряжении 4,5 В. В течении 150 мин. масса железа(III) восстановлена с 25,0 до 1,8 г/дм³. Восстановление титана(IV) наступает после 160 минут, и к 270 мин. в растворе накоплено титана(III) в количестве 25,4 г/дм³.

Функциональная зависимость восстановления железа (III), с содержанием ионов 25,0 – 1,80 г/дм³ определена следующим уравнением:

$$F = 24,50429 - 0,27589x + 8,52381 x^2 e^{-4}.$$

Электрохимический синтез сульфата титана(III) определяется функциональной зависимостью следующего вида:

$$F = -85,875 + 0,71757x - 0,00113 x^2 e^{-4}.$$

При этих условиях в технологическом растворе образуются растворимые соли восстановленных металлов, однако, для производства было бы более целесообразно иметь соль сульфата титана в кристаллическом виде. В связи с этим, нами получен, в зависимости от концентрации серной кислоты, как растворимый сульфат титана (III), так и кристаллический. Исследования проведены в серии из 10 растворов, с концентрациями (W, %) от 15,68 до 91,29. Установлено, что гомогенные растворы образуются только при концентрации до 28,94 %, в остальных случаях – гетерогенные. Содержание титана(III) в гомогенном растворе составляет 20 г/дм³. Соль нерастворима в растворах серной кислоты в интервале от 59,06 до 74,18 %. Следовательно,

эта область концентраций серной кислоты является приемлемой для электро- синтеза кристаллического сульфата титана (III).

Обобщая результаты электрохимического восстановления ионов железа (III) и титана (IV) в технологических растворах, следует отметить, что лучшими условиями электрохимического восстановления является интервал температур 49 – 66 °С. При повышенных температурах (66 °С) электровосстановления ионов является максимальным, дальнейшее повышение температуры не рекомендуется технологическим регламентом.

Установлено, что имеется возможность повышения выхода по току, при получении сульфата титана (III) следует провести дополнительные исследования по выявлению эффективных концентраций растворов серной кислоты, а также определить условия динамического режима электрохимического восстановления титана (IV) из диоксида титана. Кроме того, выявлено, что весьма важным вопросом электровосстановления является подбор материалов катода и их конструкционных особенностей.

Эта информация является полезной, особенно, при сопоставлении альтернативных технологий восстановления титана (IV) до титана (III) в производстве диоксида титана сернокислотным способом.

Список литературы: 1. Электрохимическое восстановление железа и титана в растворах сульфата титана / Руковод. научного отчета: *Я.Г. Горощенко, Д.П. Зосимович, М.Е. Гиллер*. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1969. – 37 с. 2. *Горощенко Я.Г.* Химия титана / *Я.Г. Горощенко*. – К. Наукова думка, 1970. – 334 с. 3. Федоренко А.А. Развитие технологии электрохимического восстановления железа(III) и титана (IV) при производстве диоксида титана / [*А.А. Федоренко, Г.П. Козик, А.В. Сугак, А.М. Федоренко*] // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 32. – С. 158 – 162. 4. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005. – [Дата введения 2005-09-12]. – Армянск: ЗАО «Крымский ТИТАН»Украина, 2005. – 16 с. 5. *Федоренко А.М.* Метод относительной растворимости, теория и практика: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.01 / Федоренко Александр Михайлович. – К., 1992. – 415 с. 6. Руководство по неорганическому синтезу / [Ред. Р. Брауэр]. – М.: Мир, 1985. – 1504. 7. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / *В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукишина, Р.И. Садиков* (СССР). – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.

Поступила в редколлегию 23.07.10

В.В. КАБАЦКАЯ, А.А. ВНУКОВ,

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук,

И.Г. РОСЛИК, канд. техн. наук, НМетАУ, г. Днепропетровск, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ В НИХ НАНОФРАКЦИЙ

У роботі розглянута можливість отримання мідного електролітичного порошку з розміром часток менше 10 мкм, з високим вмістом в нім часток нанорозмірів. З цією метою досліджений вплив концентрації основних компонентів сірчанокислоного електроліту і функціональних добавок на розмір і морфологію часток мідного електролітичного порошку. Як функціональні добавки, що забезпечують підвищення дисперсності порошку у електроліт вводили желатин і поліетіленгліколь.

The paper considers the possibility of electrolytic copper powder with a particle size less than 10 microns, with a high content of nanoscale particles. To this end, the influence of the concentration of the main components of sulfate electrolyte and additives on the size and morphology of electrolytic copper powder. As functional additives that enhance dispersion of the powder in the electrolyte was injected gelatin and polyethylene glycol.

Постановка проблемы. Медь является одним из самых применяемых в технике металлов. Поэтому задача повышения механических и эксплуатационных свойств материалов на основе меди является важной задачей. Наиболее перспективным направлением улучшения свойств таких материалов следует признать применение медных нанопорошков.

Широкое применение нанопорошков меди для создания функциональных материалов является актуальной задачей в настоящее время. В частности, ведутся работы по созданию теплопроводящих паст для кулеров компьютеров. Известно, что малые добавки медных нанопорошков улучшают качество порошковых сталей и шинных резин. Нанопорошки меди могут улучшить процесс спекания в порошковой металлургии; они способны поддерживать высокую и стабильную проводимость и могут быть использованы для миниатюризации деталей в технике связи и электронике; в химической промышленности могут выступать в качестве катализаторов реакций, обеспечивать электропроводность и улучшать механические свойства полимеров и т.д.

Для производства нанопорошков меди в настоящее время используют

различные новые методы. В частности, метод электрического взрыва проводника (ЭВП), технология испарения-конденсации, золь-метод и т.д. Однако ведутся разработки по усовершенствованию традиционных методов получения металлических порошков, таких как химическое восстановление и электролитическое осаждение.

Электролитический метод более дорог, чем восстановление, однако позволяет получать химически чистые порошки меди, которые имеют уникальные, стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частиц). Основным преимуществом данного метода является возможность регулирования свойств порошка путем варьирования параметров электролитического осаждения и состава электролита [1]. Это позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков. В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений (комплексообразователей и поверхностно-активных веществ) позволяет получать более стабильные порошки с повышенными технологическими свойствами и требуемым размером частиц [2].

Недостатком электролитических медных порошков, полученных по традиционно известным режимам электролиза, является достаточно большой размер частиц (50 – 200 мкм), тогда как современные технологии требуют получения микропорошков (размером до 10 мкм) и нанопорошков.

Цели и задачи исследований. Целью настоящей работы явилось разработка параметров процесса получения ультратонких медных электролитических порошков с размером частиц до 10 мкм с повышенным содержанием в них частиц нанодисперсий.

Для достижения поставленной цели в работе авторами предложен оптимизированный режим проведения процесса электролиза, с учетом значительного влияния на размер частиц медного осадка концентрации основных компонентов сульфатного электролита. Кроме того, для уменьшения среднего размера частиц порошка в электролит вводили функциональные добавки, а именно желатин и полиэтиленгликоль (ПЭГ). Выбор добавок обусловлен их свойством повышать дисперсность медного осадка в процессе электролиза.

Методика исследований. Процесс электролитического осаждения вели с использованием медного растворимого анода и медного катода по следующему режиму:

- плотность тока – 14 – 16 А/дм²;
- температура электролита – 45 – 50 °С;

- форма катода – пластина;
- время электролиза – 1 час.

Для осаждения дисперсной меди использовали сульфатные электролиты, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролитов

№ состава	Содержание компонентов, г/л			
	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	желатин	ПЭГ
1	130	10	-	-
2	130	10	-	1,0
3	130	10	5,0	-

Выбор достаточно низкой концентрации медного купороса в электролите сделан на основе ранее проведенных исследований [3], показавших, что именно данная его концентрация обеспечивает повышение дисперсности медного осадка.

По окончании процесса электролиза осадок промывали, подвергали стабилизации для предотвращения окисления поверхности частиц порошка, после чего сушили и подвергали размолу.

Размер, форму частиц порошка и морфологию поверхности определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35 фирмы JEOL (Япония).

Результаты и их обсуждение. Свойства полученных медных порошков и составы электролитов представлены в табл. 2.

Таблица 2

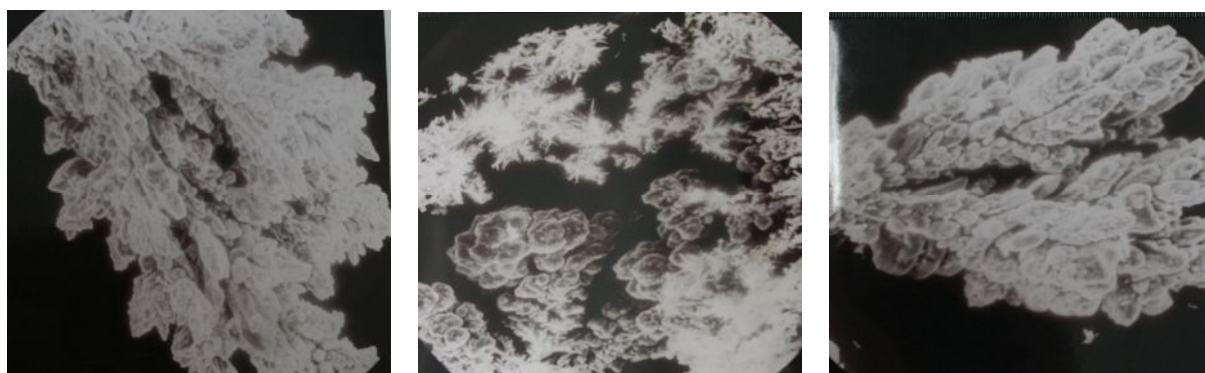
Свойства полученных медных порошков

№ состава	Средний размер частиц, мкм	Содержание нанодисперсий, %	Текучесть
1	3-5	3-5	не течет
2	1-2	25-30	не течет
3	0.9-1	50-55	течет

Исследованиями установлено, что наиболее эффективной функциональной добавкой, с точки зрения уменьшения размеров частиц порошка, является желатин. При добавлении желатина в электролит количество частиц наноразмеров значительно увеличивается, а также средний размер частиц

смещается в нанобласть. Это связано с тем, что желатин относится к группе добавок, которые воздействуют на скорость диффузии разряжающихся ионов, при этом происходит диспергирование частиц порошка и возрастает его дендритность. Действие добавки ПЭГ аналогично, однако эффект увеличения дисперсности частиц порошка в этом случае значительно меньше.

Следует отметить также, что при данных концентрациях основных элементов электролита, добавка желатина приводит к сглаживанию ветвей дендритов. Такая глобулярная форма дендритов позволила после размола получить порошок обладающий текучестью (рисунок).



без добавок

добавка желатина

добавка ПЭГ

Рисунок – Общий вид частиц медного порошка, $\times 1600$

Выводы.

1. Путем оптимизации состава электролита получены порошки меди, содержащие значительное количество частиц наноразмеров.

2. Наибольший эффект повышения дисперсности частиц достигнут при введении в электролит желатина.

3. Полученный порошок во всех рассмотренных случаях в значительной степени окислен, о чем свидетельствует его темный цвет. В связи с этим можно рекомендовать использование одновременно двух добавок, одна из которых обладает ингибирующим действием (например, желатин и бензотриазол). Это позволит получать химически стабильные нанопорошки меди.

Список литературы: 1. *Номберг М.И.* Производство медного порошка электролитическим способом / *М.И. Номберг.* – М.: Металлургия, 1971. – 134 с. 2. *Чигиринец Е.Э.* Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков // *Е.Э. Чигиринец, И.Г. Рослик, А.А. Внуков* // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 21. – С. 15 – 20. 3. *Внуков А.* Оптимизация состава электролита для получения медных порошков / *А. Внуков, И. Рослик, В.Кабацкая* // XXXIV Międzynarodowa studencka sesja naukowa. – Czestochowa, 20 maja 2010.

Содержание

1.	Н.А. АЗАРЕНКОВ, В.Н. БЕРЕСНЕВ, В.Н. ВОЕВОДИН, В.Г. КИРИЧЕНКО, Г.П. КОВТУН, С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В АТОМНОЙ ТЕХНИКЕ	4
2.	А.Н. БЕЛОУСОВ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В МЕДИЦИНЕ	9
3.	А.Г. МАМАЛИС, В.Е. ВЕДЬ, Е.В. КРАСНОКУТСКИЙ СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ МНОГОСТАДИЙНЫХ МНОГОМАРШРУТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	17
4.	В.М. КЕТОВ, Е.И. ДЕМЧЕНКО, А.А. ВНУКОВ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ	24
5.	А.Н. ГОЛЬЦЕВ, И.В. РАССОХА ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МЕТОДОВ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ СТЕБЕЛЫХ КЛЕТОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ	29
6.	Л.Ф. КОЗИН, А.К. БОГДАНОВА, Н.Ф. ЗАХАРЧЕНКО ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ПАЛЛАДИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ	36
7.	С.А. КОРНИЙ, В.І. ПОХМУРСЬКИЙ, В.І. КОПИЛЕЦЬ МОДЕЛЮВАННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ТА КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ НА КАТОДАХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК	42
8.	Є.П. КОВАЛЬЧУК, О.Б. ПЕРЕВІЗНИК, Г.В. СТЕФАНОВИЧ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ СРІБЛА МЕРКАПТОАНІЛІНАМИ	47
9.	М.В. КУСТОВ, А.В. ПРУССКИЙ, О.В. СИДОРЕНКО, Н.С. ОПАЛЕВА, В.Д. КАЛУГИН, О.А. БЕШЕНЦЕВА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И ПОЛИСЛОЙНЫХ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СВЕРХПРОВОДНИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ	53
10.	Т.А. МИРНАЯ, Г.Я. КОЛБАСОВ, Г.Г. ЯРЕМЧУК, Ю.С. КРАСНОВ, В.Н. АСАУЛА, С.С. ФОМАНЮК ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАПРИЛАТА КАЛИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ CdSe ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	63
11.	М.А. НАУМЕНКО, М.В. БУРМИСТР, Е.А. ДЗЮРА, А.П. НАУМЕНКО ДИАГНОСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НЕРАЗРУШАЮЩИМ НАГРУЖЕНИЕМ	69

12.	Е.Д. ПЕРШИНА, Е.В. КОХАНЕНКО, В.В. КОХАНЕНКО, О.С. КЛЯШТОРНАЯ, К.А. КАЗДОБИН, А.И. ГЕРАСИМЧУК, Л.Н. МАСЛЮК РЕДОКС-РЕАКЦИИ НА ГИДРАТИРОВАННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ	75
13.	Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОЛАМИНАТОВ: ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ	81
14.	С.М. ЛОГВИНКОВ, Н.К. ВЕРНИГОРА, И.А. ОСТАПЕНКО ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ – ИНСТРУМЕНТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ	91
15.	О.І. ZELENSKY, V.M. SHMALKO, V.B. DISTANOV INVESTIGATION THE PROPERTIES OF PAINT COATINGS MODIFIED BY CARBON NANOSTRUCTURES	101
16.	О.В. САВВОВА, Л.Л.БРАГІНА, О.В. БАБІЧ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРИ КАЛЬЦІЙСИЛКОФОС-ФАТНИХ СТЕКОЛ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ	104
17.	Є.П. КОВАЛЬЧУК, О.В. РЕШЕТНЯК ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ	108
18.	Х.С. БЕСАГА, Я.І. ВАХУЛА ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ	115
19.	В.В. ТИХОНЕНКО, А.М. ШКИЛЬКО ДИАГНОСТИКА НАРУЖНОГО СЛОЯ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ	119
20.	А.А. ФЕДОРЕНКО, Е.Д. ПЕРШИНА, А.М. ФЕДОРЕНКО ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА (III) ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	126
21.	В.В. КАБАЦКАЯ, А.А. ВНУКОВ, Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, И.Г. РОСЛИК ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ В НИХ НАНОФРАКЦИЙ	132

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск №

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 190-10

Підп. до друку 11.11.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 831. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Израйлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16