

**Российская академия наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии при
Президиуме Российской академии наук**

**7-я Всероссийская научная конференция
«Технологии и материалы для экстремальных условий»
(создание и применение «умных» материалов)**



ПРОГРАММА

15-22 сентября 2012 года

г. Туапсе

О Р Г К О М И Т Е Т

Председатель Оргкомитета академик Б.Ф. Мясоедов

Члены Оргкомитета

академик Ю.М. Михайлов

член-корреспондент Е.В. Пименов

член-корреспондент Н.В. Мушников

доктор технических наук Н.В. Прудников

доктор технических наук Е.П. Гребенников

доктор химических наук Г.И. Сигейкин

кандидат физико-математических наук В.А. Барачевский

Ученый секретарь – Т.В. Дуброва

Заезд и регистрация участников Конференции

с 12:00 часов 15 сентября 2012 года

с 9:00 16 сентября 2012 года

Место проведения:

Туапсинский район, п. Агой,
Санаторий «Автотранспортник России»

**Научная программа 7-ой Всероссийской научной конференции
«Технологии и материалы для экстремальных условий
(создание и применение «умных» материалов)»**

16 сентября (воскресение)

11:00 Открытие конференции
«УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ
РАЗВИТИЯ
ак. Б.Ф. Мясоедов

Пленарное заседание

**Секция 1. Современное состояние развития науки и техники в
области создания и применения «умных» материалов (УМ)**

Председатель – *ак. Б.Ф. Мясоедов*

15:00 НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ
чл.-корр. РАН Н.В. Мушников

15:30 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКИ И
ПРИМЕНЕНИЯ «УМНЫХ» ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
д.т.н. А.В. Саморядов, Т.В. Дуброва, д.х.н. Г.И. Сигейкин

16:30 ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ
*чл.-корр. Е.В. Пименов, к.б.н. А.Г. Ивонин,
д.м.н. В.А. Оборин*

17:00 «УМНЫЕ» ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ
*д.х.н. В.Р. Дуфлот, Е.А. Дубова, Н.М. Больбит,
Е.И. Лобанова*

17 сентября (понедельник)

Пленарное заседание

Секция 1. Современное состояние развития науки и техники в области создания и применения «умных» материалов (УМ)

Председатель – *д.т.н. Н.В. Прудников*

- 10:00 «УМНЫЕ» РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ
Л.Д. Артамонова, Т.У. Магомедова, В.Г. Скворцов, д.ф.-м.н. В.А. Степанов, Г.М. Хомушку, А.Ф. Цыб, д.фарм.н. Н.Б. Эпштейн
- 10:30 ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ
д.ф.-м.н. В.А. Степанов
- 11:00 ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ФОТониКИ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
к.т.н. В.В. Сахаров, к.т.н. П.Б. Басков, к.воен.н. В.А. Ребриков, И.В. Мосягина, О.В. Ивкина, Н.Н. Фролов
- 11:30 ЭНЕРГОХРОМНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ «УМНЫХ» ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
к.ф.-м.н. В.А. Барачевский
- 15:00 Круглый стол
«Материалы для экстремальных условий, создаваемые институтами УрО РАН»
чл.-корр. РАН Н.В. Мушников

18 сентября (вторник)

Пленарное заседание

Секция 1. Современное состояние развития науки и техники в области создания и применения

Председатель – *к.ф.-м.н. В.А. Барачевский*

- 10:00 СПЕКТРАЛЬНО-УПРАВЛЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР
к.т.н. Г.Е. Адамов, д.т.н. Е.П. Гребенников, В.Р. Курбангалеев, к.х.н. К.С. Левченко, П.Б. Малышев, Н.О. Порошин
- 10:30 ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ УПАКОВКИ
Д.В. Бабонина, д.х.н. А.П. Кондратов
- 11:00 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНИСЦИРУЮЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
д.т.н. В.В. Сафонов, Б.А. Измайлов, В.А. Васнев, М.Н. Борисова
- 11:30 САМОНАСТРАИВАЮЩИЕСЯ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ИОННЫЕ СИСТЕМЫ
д.х.н. А.М. Михайлова, д.х.н. Г.И. Сигейкин, д.х.н. В.В. Ефанова
- 15:00 ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» НАНОКОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГОЁМКИХ КОМПОЗИТОВ И ОЦЕНКИ ИХ КАЧЕСТВА
д.т.н. Г.Я. Павловец, д.т.н. Т.В. Бурдикова, И.П. Романова

Секция 2. Средства получения отклика УМ на внешнее воздействие

- 15:30 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ ДИАГНОСТИКИ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ
д.х.н. Б.М. Графов
- 16:00 ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ РАДИАЦИОННОЙ ФОТОНИКИ
д.ф.-м.н. О.А. Плаксин, д.ф.-м.н. В.А. Степанов, к.х.н. Г.В. Попова, д.т.н. С.К. Гордеев
- 16:30 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СЛОИСТЫХ ФАЗ ТИПА ТИТАНАТОВ ВИСМУТА
д.т.н. А.А. Нестеров, к.т.н. А.А. Панич, д.т.н. А.Е. Панич

19 сентября (среда)

Пленарное заседание

Секция 2. Средства получения отклика УМ на внешнее воздействие

Председатель – *д.х.н. Г.И. Сигейкин*

- 10:00 СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧКОЙ КЮРИ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ ЦТС
д.т.н. А.А. Нестеров, д.т.н. НА.Е. Панич, к.т.н. А.А. Панич
- 10:30 СПЕКТР СОБСТВЕННОГО ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НА ПОВЕРХНОСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
к.т.н. В.Н. Бодров, д.т.н. Н.В. Прудников, В.А. Грудинин

- 11:00 МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАК ИНСТРУМЕНТ
НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ФОТОАКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
С.А. Мелкозеров, к.ф.-м.н. В.А. Барачевский,
д.х.н. И.Г. Первова, к.х.н. И.Н. Липунов
- 11:30 ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА
д.х.н. А.М. Михайлова, А.Г. Яшин, Е.Д. Михайлов
- 15:00 Круглый стол
«Разработка новых материалов организациями
научных и образовательных учреждений г. Вятки»
чл.-корр. Е.В. Пименов

20 сентября (четверг)

Пленарное заседание

Секция 2. Средства получения отклика УМ на внешнее воздействие

Председатель - д.х.н. А.В. Ванников

- 10:00 СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ ПО ЩЕЛОЧНОМУ
МЕТАЛЛУ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ
*к.х.н. Н.Н. Ковынева, К.С. Зубцова, Е.П. Новожилов
д.х.н. В.В. Ефанова, Т.В. Дуброва*
- 10:30 НАНОРАЗМЕРНАЯ ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ
МОДИФИКАЦИЯ ТРИБОСОПРЯГАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ
*к.т.н. В.В. Сахаров, Н.Н. Фролов, к.т.н. П.Б. Басков,
к.воен.н. В.А. Ребриков, С.Л. Кочубеева, И.В. Мосягина,
В.А. Пережилин, М.С. Суханов, М.А. Шарипова*

11:00 ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ НА АДАПТИРУЕМОСТЬ
ТИТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ
*д.х.н. Е.В. Стенина, к.х.н. Л.Н. Свиридова,
к.х.н. В.Ф. Стенин*

11:30 МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗЕРНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПСЕВДООЖИЖЕННЫХ СЛОЕВ
д.т.н. В.Ю. Мелешко, В.О. Грек

Секция 3. Энергообеспечение функционирования УМ в экстремальных условиях

15:00 ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ
ГЕНЕРАТОРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА, РАБОТАЮЩИХ В
ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
*д.х.н. А.В. Ванников, А.Р. Тамеев, Ю.Г. Горбунова,
А.Ю. Чернядьев, ак. А.Ю. Цивадзе*

15:30 УПРАВЛЯЕМЫЙ ГИБРИДНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА
ДЛИТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ С МДМ-СТРУКТУРАМИ И
СУПЕРКОНДЕНСАТОРА
*д.х.н. А.М. Михайлова, д.т.н. Н.В. Прудников,
д.х.н. Г.И. Сигейкин, к.ф.-м.н. В.А. Чернов, Е.А. Леонова*

16:00 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ И
ИНФОРМАЦИИ
*д.х.н. А.М. Михайлова, к.х.н. Е.В. Колоколова,
д.х.н. Г.И. Сигейкин, Д.О. Михайлов*

16:30 НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ И
НАНОГРАФИТА
к.х.н. Н.Н. Ковынева, д.х.н. А.М. Михайлова, А.Г.Ткачев

21 сентября (пятница)

10:00 – 12:00 Культурная программа

15:00 Круглый стол
«ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»
д.х.н. И.Г. Перова

22 сентября (суббота)

10:00 Обсуждение итогов работы конференции.
Принятие решения.
Закрытие конференции.

12:00 Отъезд

**Современное состояние развития
науки и техники в области создания
и применения «умных» материалов (УМ)**

«УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Мясоедов Б.Ф.

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

Повышенный интерес и бурное развитие исследований по разработке «умных» или «интеллектуальных» материалов, способных активно реагировать на изменения окружающей среды и самостоятельно изменять свои свойства в зависимости от внешних условий, вполне естественен, поскольку получение идеального конечного результата подталкивает к поиску такого вещества, которое делает все само.

На вполне резонный вопрос: а стоит ли прилагать значительные усилия для поиска "умных" веществ или материалов, если уже созданы дешевые микрокомпьютеры, способные выполнять эти же функции? – существует вполне однозначный ответ: никогда сложное техническое устройство не сможет сравниться по надежности с веществом, изменения которого определяются только законами природы.

На сегодняшний день «умные» материалы (УМ) воплощают в реальность фантастические вещи, которые только рождались в умах людей и находили своё применение в книгах и фантастических фильмах. Успехи в области УМ столь значительны, что многие разработки уже нашли применение практически во всех областях человеческой деятельности.

Из таких материалов изготавливаются конструкции с адаптивно изменяющимися свойствами. Разрабатываются умные обшивки корпусов морских судов, самоупрочняющиеся лопасти вертолетов, звукопоглощающие промышленные конструкции, сверхпрочные и сверхлегкие автомобили, кресла и стулья из «умного» материала, реагирующего на изменение давления и т.д.

Большие возможности в сбережении энергетических ресурсов заключены в УМ. Например, строительство домов-термостатов, стены которых поддерживают постоянную температуру в помещениях за счет введения в штукатурку микроампул с парафином, имеющем температуру плавления

24⁰С (накапливает и отдает тепло), «умные» стекла окон не только изменяют прозрачность в зависимости от солнечного света, но и способны регулировать тепловые потоки в зависимости от температуры за окном, а фотохромная краска-хамелеон для фасадов также сокращает затраты энергии на его отопление и охлаждение.

Американские ученые уже сумели пропустить мощные электрические заряды по молекулярным полимерным цепочкам (на основе фуллеренов и биополимеров), что является одним из ключевых моментов в создании так называемых “солнечных пластмасс”, которые могут сделать солнечные батареи настолько эффективным источником электричества, что они составят серьезную конкуренцию сегодняшним тепловым электростанциям.

Создание органических полимеров, обладающих способностью сокращаться под воздействием очень слабого электрического сигнала и магнитного поля, делает возможным создание искусственной мышцы и искусственной кожи (smart skin), и открывает широкие возможности по их применению не только в технике, но и в медицине. Эти полимеры могут применяться как микроскопический насос, подающий в организм большое лекарства, или осуществлять с их помощью блокировку мельчайших кровеносных сосудов, подводящих кровь к какой-либо опухоли, и прекращать тем самым ее дальнейшее развитие и т.д.

К числу достижений, созданных из УМ, безусловно, следует отнести разработку и применение "активной" или "интеллектуальной" упаковки лекарств и продуктов питания, а также "умной одежды". Традиционный текстиль активно замещается «умным» текстилем медицинского, бытового, технического, информационного назначения и т.д. Ткани-хамелеоны, способные изменять свой цвет в зависимости от внешних факторов – идеальный материал для армейского камуфляжа. Подобно коже живых рептилий защитная одежда военного сможет мимикрировать, адаптируясь к изменениям окружающей среды. Использование токопроводящей ткани обеспечит подачу энергии к датчикам, исполнительным механизмам и микроконтроллерам, вплетенным в ту же ткань, что в комплексе с тканями-хамелеонами позволит реализовать

«умную» одежду солдата будущего. Уже сейчас демонстрируются опытные образцы костюмов-«невидимок».

Сегодня многие из разработок УМ кажутся чудесными, необычными, и, конечно же, являются весьма дорогостоящими, поскольку их получение ограничивается рамками лабораторий. Но бурное развитие науки позволит уже в скором будущем использовать их в повседневной жизни. Все в руках времени, которое совершенствует мир вокруг нас с необычайной скоростью.

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мушников Н.В.

Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург,
mushnikov@imp.uran.ru

Переходные элементы с частично заполненными d - и f -электронными оболочками, входящие в состав сплавов и соединений, зачастую определяют их функциональные свойства. Взаимодействие орбитального момента $4f$ электронов редкоземельных атомов с кристаллическим полем решетки обеспечивает высокие значения магнитной анизотропии и магнитострикции. Для $3d$ -металлов группы железа характерны высокие температуры магнитного упорядочения и низкая анизотропия. Редкоземельные интерметаллические соединения могут иметь одновременно высокую температуру упорядочения и гигантскую анизотропию или магнитострикцию. Это обеспечивает возможности применения соединений переходных металлов в качестве магнитострикционных и магниторезистивных материалов, магнитомягких и магнитотвердых сплавов, материалов с большим магнетокалорическим эффектом и магнитоуправляемым эффектом памяти формы. В докладе представлен обзор результатов в данной области, полученных в Институте физики металлов Уральского отделения РАН в кооперации с учеными других научных центров страны и зарубежья.

В институте проводятся работы по созданию научных основ получения объемных наноструктурных металлических материалов. С использованием легирования и внешних термических и термомеханических воздействий разработаны новые материалы на основе никелида титана с эффектом памяти формы, обладающие заданными параметрами свойств памяти [1]. На их основе созданы принципиально новые устройства и приборы для различных отраслей деятельности человека.

Для целей низкочастотной эхолокации, генерации ультразвука, а также в двигателях микроперемещений находят применение магнитострикционные материалы. В институте

отработана технология получения литых и металлокерамических стержней из редкоземельных интерметаллидов со скомпенсированной магнитной анизотропией. Показана возможность значительного увеличения магнитострикционной восприимчивости при использовании псевдомонокристаллических образцов под нагрузкой.

В сплавах Гейслера на основе Ni_2MnGa гигантские деформации возникают при приложении магнитного поля вследствие магнитоуправляемого эффекта памяти формы. В ИФМ УрО РАН впервые в России получен монокристалл данного соединения, который испытывает удлинение 6% в магнитном поле 1 Тл [2]. В сплавах системы Ni-Mn-Sn-In получен индуцированный полем мартенситный переход, который сопровождается резким изменением намагниченности и изменением сопротивления более чем в два раза.

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной физики является исследование свойств многослойных структур. С использованием молекулярно-лучевой эпитаксии в институте синтезированы сверхрешетки Fe/Cr с дискретным гигантским магниторезистивным эффектом [3]. Полученные кластерно-слоистые наноструктуры являются основой для разработки ряда устройств, в частности, высокочувствительных сенсоров магнитного поля.

Среди интерметаллических соединений имеются объемные природные аналоги мультислойных структур, в которых магнитные атомы образуют слои, отделенные друг от друга слоями немагнитных атомов. К таким соединениям, в частности, относятся интерметаллиды типа $R\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (R - редкоземельный металл). В этих соединениях величина и знак межслойного обменного взаимодействия Mn-Mn сильно зависят от расстояния между ближайшими атомами марганца в слое. $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в котором расстояние Mn-Mn близко к критическому, испытывает ряд спонтанных и индуцируемых магнитным полем фазовых переходов, в том числе, переход первого рода антиферро-ферромагнетик. Переход сопровождается большими изменениями параметров и объема решетки, а также магнетосопротивления [4]. Температуры и поля перехода можно изменять, изменяя соотношение компонентов сплава.

Одним из традиционных направлений является совершенствование свойств магнитомягких материалов. Оптимизированы способы термической, термомагнитной и термомеханической обработок аморфных и нанокристаллических сплавов, приводящие к получению материалов с наивысшей магнитной проницаемостью и индукцией и с минимальными потерями на перемагничивание вплоть до высоких частот. Разработаны способы повышения термической стабильности материалов. Проводятся исследования нанокристаллических магнитомягких сплавов и порошков для применения в качестве экранирующих материалов в разных диапазонах частот излучения.

В области магнитотвердых материалов разработана низко-кислородная технология получения спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B с использованием быстрозакаленных пластинчатых сплавов. В результате оптимизации основных технологических процессов на промышленном оборудовании получены постоянные магниты с величиной максимального энергетического произведения, которая соответствует характеристикам лучших мировых производителей магнитов и на 25% превышает характеристики промышленных отечественных аналогов [5].

В роторах высокоскоростных гистерезисных двигателей, применяемых в центрифугах, можно использовать лишь механически прочные магнитотвердые материалы. В лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ разработан высокопрочный магнитотвердый сплав на основе Fe-Cr-Co с нанокристаллической структурой, который по сочетанию функциональных свойств не имеет аналогов в мире. Его механические свойства близки к свойствам высокопрочных сталей, в то время как магнитные характеристики оптимальны для гистерезисных двигателей [6].

Одним из перспективных приложений магнитных материалов считается использование магнетокалорического эффекта для создания холодильных машин. Большой потенциал использования имеет ряд интерметаллидов, таких как $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_x$, RCO_2 . Ведутся работы по поиску новых материалов с большим магнетокалорическим эффектом на основе CoMnGe , Ni-Mn-Sn-In и других.

Таким образом, магнитные материалы на основе переходных металлов интерметаллических соединений могут быть с успехом использованы для решения широкого спектра прикладных задач.

Литература:

1. В.Г. Пушин и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 440 с.
2. А.Г. Попов и др. ФММ, 102, 152 (2006).
3. V.V. Ustinov et al. J. Magn. Magn. Mater., 300, 148 (2006)/
4. E.G. Gerasimov et al. J. Phys.: Condens. Matter, 20, 445219 (2008)
5. А.Г. Попов и др. ФММ, 109, 257 (2010).
6. Е.В. Белозеров, Н.В. Мушников, М.А. Уймин. Патент RU 2405059.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ «УМНЫХ» ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Саморядов А.В., Дуброва Т.В., Сигейкин Г.И.

ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

В обзорном докладе обобщены последние сведения, опубликованные в научно-технической и патентной литературе, по основным направлениям разработки и применения «умных» полимерных материалов. Приведены применяемые определения и классификация «умных» материалов (УМ), исходя из их функциональной направленности.

Отмечено, что исследования по разработке и применению УМ на полимерной основе развиваются очень быстрыми темпами и широко представлены во всех классах. Прежде всего, это большая группа сенсоров, включающая сигнализаторы и адапторы на основе фото-, хемо- и термохромных полимеров, получивших широкое распространение в производстве кухонной посуды и "активной" или "интеллектуальной" упаковки лекарств и продуктов питания.

Весьма перспективной представляется разработка самозалечивающихся пластмасс, использующих различные способы «устранения» дефектов и повреждений, которая вполне может стать составной частью создания различных видов конструкционных композитных материалов, используемых в авиационной, автомобильной и военной областях, что сделает автомобили, самолеты и военную технику намного более живучей и надежной.

Полимеры-актуаторы, превращающие внешние воздействия в механическое движение, составляют наиболее представительную группу УМ-преобразователей. Особенность этих пластиков состоит в том, что при нагреве они могут принимать до 3-х заранее заданных геометрических форм, что позволит «запрограммировать» функциональное назначение многих деталей и создавать инновационные и более эффективные конструкции. Полимеры, способные под воздействием слабого

электрического сигнала или магнитного поля изменять свои размеры (сокращаться, расширяться), могут оказаться незаменимым средством при создании различных "интеллектуальных" устройств, например, искусственных кровеносных сосудов, а также выполнять роль искусственной мышцы или найти применение в качестве микроскопического насоса, подающего в организм больного лекарства. Такие полимеры делают возможным создание искусственной мышцы и кожи.

Развитие работ в области «умных» полимерных текстильных материалов осуществляется, в основном, в двух направлениях: колористическом и интеллектуальном. Первое направление связано с разработкой принципиально новых видов армейского камуфляжа и развитием моды, предлагающей одежду с необычными цветовыми эффектами. Суть их состоит в использовании фото-, термо- и гидрохромных красителей.

Интеллектуальное направление в развитии умного текстиля – это создание и промышленное освоение технологий, обеспечивающих получение текстильных материалов с широким набором новых свойств, расширяющих области их применения. Работы в этом направлении связаны, в основном, с армейскими заказами. «Умные» ткани должны уметь «следить» за сердечным ритмом солдата, вводить, если необходимо, соответствующие лекарства или купировать раны. Одежда из «умных» тканей должна самоочищаться, поддерживать требуемую температуру в пододежном пространстве, нейтрализовать химические отравляющие вещества, обладать свойствами бронежилета. Экипировка военного должна быть легкой, не стесняющей движений, а система связи, включая дисплей компьютера и клавиатуру - мягкой, способной изменять свою конфигурацию.

К 2025 г. в США планируется реализовать умную одежду для солдат, верхний слой которой будет способен изменять цвет, коэффициент отражения солнечных лучей и, следовательно, тепловое сопротивление в зависимости от освещенности. Для внутренних слоев одежды солдата будущего планируется использовать электронный текстиль или е-ткань. Токопроводящие нити, вплетенные в е-ткань, смогут подводить энергию к датчикам, исполнительным механизмам и микроконтроллерам, вплетенным в ту же ткань. Программное обеспечение

будет управлять связью внутри «тканой сети» и поддерживать передачу радиосигналов ПК, карманному компьютеру или сети Интернет.

Реализовать подобное «чудо» и сделать его явью стало возможным в связи с интеграцией наукоемких технологий (hi-tech) в текстильное производство. Ведущую роль в этом сыграли нанотехнологии, которые применительно к текстилю развиваются в 2-х направлениях: производство нановолокон и заключительная отделка текстиля.

Среди разработок по первому направлению следует отметить получение синтетических белковых волокон, диаметр которых не превышает 100 нм, на основе которых создан мягкий и сверхпрочный «паучий шелк», способный заменить кевлар в производстве бронежилетов, а также уникальный материал, имитирующий все свойства, которыми обладают лапки геккона.

Также следует выделить создание учеными из Болтона гибридного волокна диаметром 100 нм, которое обладает одновременно фотогальваническими и пьезоэлектрическими способностями, что открывает широкие перспективы по разработке самозаряжающейся микроэлектроники.

Заключительная отделка с использованием нанотехнологий осуществляется, в основном, обработкой волокон и тканей наночастицами различных веществ в виде наноэмульсий и нанодисперсий, что придает им водо- и маслостойкость, противозагрязняемость, мягкость, антистатический и антибактериальный эффекты, термостойкость, формоустойчивость и токопроводящие свойства, т.е. комплекс свойств, открывающих простор для инноваций в производстве антистатической одежды и электромагнитного экранирования, для снятия заряда или подавления радиополей и т.д.

Сегодня уже продемонстрированы первые образцы костюма-«невидимки», созданного с помощью нанотехнологий. Он пока еще далек от совершенства, но правительство США планирует к 2018 году оснастить таким камуфляжем своих солдат.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Пименов Е.В.^{1,2}, Ивонин А.Г.^{1,2}, Оборин В.А.³

¹Лаборатория сравнительной кардиологии Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар

²Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
г. Киров

³Вятский государственный гуманитарный университет, г. Киров

Решение целого ряда задач, стоящих перед человечеством в XXI в., может быть осуществлено только с применением методов биотехнологии. В традиционном, классическом понимании биотехнология представляет собой совокупность технологических приемов, основанных на применении биологических объектов для получения ценных продуктов [1]. Сегодня именно биотехнология является одним из приоритетных направлений развития науки, что обусловлено ее колоссальным потенциалом в прикладном использовании.

Преимущество биотехнологий перед химическими и другими технологиями заключается в возможности получения разнообразных веществ и соединений, в том числе с заданными свойствами, из доступных и возобновляемых материалов. Многие из этих продуктов, крайне необходимые в жизни человека, пока недоступны для получения «небиотехнологическими» способами [2].

В последнее десятилетие возникло новое направление в науке и технологиях – нанобиотехнология, занимающаяся изучением и воздействием объектов нанодиапазона на биологические объекты с целью создания и производства полезных для человека продуктов, технологий и процессов. Внедрение нанобиотехнологий дает особенно быстрые результаты в области медицины, что привело к формированию ее новой отрасли – наномедицины. В настоящее время на основе нанобиотехнологий разрабатываются наноустройства, способные выполнять самые разнообразные операции: от диагностики заболеваний и мониторинга состояния индивидуума до уничтожения патогенных микроорганизмов, восстановления

поврежденных органов, снабжения организма необходимыми веществами и т.д. [3].

Одним из перспективных направлений развития био- и нанотехнологий является создание биосенсоров и биочипов. Под термином "биосенсор" следует понимать устройство, в котором чувствительный слой, содержащий биологический материал (ферменты, ткани, бактерии, антигены, антитела, ДНК), реагирует на присутствие определяемого компонента и генерирует сигнал, функционально связанный с концентрацией этого вещества [4]. Биосенсоры как датчики для селективного определения биомолекул-мишеней могут быть использованы для экспресс-анализа биологических жидкостей, обнаружения и измерения степени загрязнения окружающей среды, а также детекции и определения количества взрывчатых веществ, токсинов и патогенных микроорганизмов, которые могут быть использованы в качестве агентов биологического оружия [5].

Биочипы являются революционным достижением биотехнологии последних лет. Данные электронные устройства, содержащие биологические молекулы, предназначены для одновременного проведения большого числа анализов в одном образце [6]. В зависимости от того, какие макромолекулы используются, выделяют различные виды биочипов, ориентированные на разные цели. Основная доля производимых в настоящее время биочипов приходится на ДНК-чипы (94 процента), то есть матрицы, несущие молекулы ДНК. Оставшиеся 6 процентов составляют белковые чипы. ДНК-микрочипы применяют с целью практического использования информации, полученной в результате секвенирования геномов человека и других живых организмов, в том числе для идентификации мутаций в генах, связанных с различными заболеваниями, наблюдения за активностью генов, диагностики инфекционных заболеваний, скрининга патогенных и полезных микроорганизмов [6, 7]. Белковые биочипы в будущем позволят определять в любом анализируемом материале наличие широкого спектра лекарств, наркотиков, пестицидов, а также множество аллергенов, онкогенов, различных биологически активных веществ и даже генетических дефектов [8].

Отдельной отраслью нанобиотехнологии является разработка систем бесперебойной доставки лекарств внутри организма в

необходимом направлении без потерь транспортируемого агента [9]. Для направленного транспорта лекарственных препаратов к органам-мишеням предложено использовать векторные молекулы [10], а также микро- и наноконтейнеры, к поверхности которых в ряде случаев прикрепляют антитела против соответствующих тканевых антигенов [11]. В настоящее время именно адресная доставка лекарств из всех направлений наномедицины развивается наибольшими темпами. В этой области уже получены некоторые прикладные результаты, которые могут способствовать тому, что в ближайшее время практически все лекарства будут доставляться именно таким образом, обеспечивая более эффективное воздействие на пораженную зону внутри организма.

Таковы возможности лишь некоторых перспектив использования биотехнологий для получения материалов с заданными свойствами и решения прикладных задач в различных направлениях деятельности человека.

Литература:

1. Бирюков В.С. Основы промышленной биотехнологии. М.: КолосС, 2004. 296 с.
2. Биотехнология / Под ред. А.А. Баева. М.: Наука, 1984. 309 с.
3. Арчаков А.И. Нанобиотехнологии в медицине: нанодиагностика и нанолекарства. Актовая речь. http://rsmu.ru/fileadmin/rsmu/documents/science/uchenii_sovet/akto_vyi_den/Act_rech_13_04_2009_Archakov.pdf.
4. Будников Г.К. Биосенсоры как новый тип аналитических устройств // Соросовский образовательный журнал, 1996. № 12. С. 26-32.
5. Cavalcanti A., Shirinzadeh B., Zhang M., Kretly L.C. Nanorobot hardware architecture for medical defense // Sensors, 2008. № 8. P. 2932-2958.
6. Чечеткин В.Р., Прокопенко Д.В., Макаров А.А., Заседателев А.С. Биочипы для медицинской диагностики // Российские нанотехнологии, 2006. Т. 1. № 1-2. С. 13-27.
7. Stoughton R.B. Applications of DNA microarrays in biology // Annu. Rev. Biochem., 2005. Vol. 74. P. 53.

8. Chen C.-S., Zhu H. Protein microarrays // *BioTechniques*, 2006. Vol. 40. № 4. P. 423.

9. Шляхто Е.В. Инновационные нанотехнологии в медицине и биологии // *Инновации*, 2008. Т. 116. № 6. С. 54-59.

10. Lutsenko S.V., Feldman N.B., Finakova G.V. et al. Antitumor activity of α -fetoprotein and epidermal growth factor conjugates in vitro and in vivo // *Tumour Biol.*, 2000. Vol. 21. № 6. P. 367–374.

11. Бегдуллаев А.К., Маншарипова А.Т., Джусипов А.К. и др. Медикаментозное преодоление анатомических и клеточных барьеров с помощью липосом / Под ред. Л.М. Кузяковой, В.И. Ефременко. Ставрополь, 2000. 170 с.

«УМНЫЕ» ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Дуфлот В.Р., Дубова Е.А., Больбит Н.М., Лобанова Е.И.

Филиал ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Обнинск

В связи с ростом числа онкологических заболеваний активно ведутся поиск и исследование новых средств борьбы с ними. Наиболее изучаемым методом является радионуклидная диагностика и терапия.

Важной задачей ядерной медицины является достижение максимального разрушения опухоли при минимальном повреждении окружающих ее нормальных тканей.

В качестве одного из решений этой задачи является создание радиофармпрепаратов (РФП), в которых радионуклид связан с полимерной молекулой, обладающей термотропным переходом при температуре человеческого тела, в результате чего обеспечивается локализация радиоактивных изотопов вблизи опухоли.

Наиболее перспективными биосовместимыми термочувствительными полимерами для создания терапевтических самоколлапсирующих РФП являются ассоциирующие полиэлектролиты (АПЭ) на основе (со)полимеров *N*-изопропилакриламида (ПНИПА) и *N*-винилкапролактама (ПВКЛ), обладающие термотропным переходом ниже 36 °С.

Целью работы является разработка полимерсодержащего РФП для термостимулированной локализации радионуклидов в окрестности опухоли.

Представлены два способа ограничения подвижности радиоактивных изотопов в окрестности опухоли.

В первом способе исследовано создание двухкомпонентного РФП на основе интерполимерных комплексов ПВКЛ с белком йодказеином. Доминантные функции препарата разделены покомпонентно между термочувствительным полимером ПВКЛ и белком йодказеином, имеющим в своем составе остаток аминокислоты – тирозин, с фенильным кольцом которого ковалентно связан радионуклид йод-131.

Методами вискозиметрии и динамического светорассеяния изучены термодинамические и гидродинамические свойства индивидуальных сокомпонентов и полимер-протеиновых

комплексов. Синтезированы образцы ПВКЛ-Н и ПВКЛ-М с молекулярными массами $46 \cdot 10^3$ и $1,2 \cdot 10^6$. Выявлено, что при температуре меньше температуры термотропного перехода основной вклад в динамическое светорассеяние водных растворов ПВКЛ вносят полимерные клубки со средним гидродинамическим радиусом равным 6 нм для ПВКЛ-Н и 51 нм для ПВКЛ-М. При 40 °С в разбавленном растворе обоих образцов ансамбль одиночных клубков трансформируется в ансамбль полимерных кластеров с независимыми от молекулярной массы ПВКЛ размерами гидродинамических радиусов равными 400 ± 20 нм.

На основании определения вязкоупругих свойств прекурсора препарата до и после термотропного перехода в среде со свойствами сыворотки крови выбраны оптимальные композиции на основе ПВКЛ-М, приемлемые для изготовления самоколлапсирующего РФП.

Изготовлены растворы РФП с объемной активностью 1,3 МБк/мл, которые были использованы для проведения модельных экспериментов на лабораторных животных. В результате проведенных исследований в организме мышей с карциномой Эрлиха показано, что высокий уровень препарата депонируется в опухоли после внутриопухолевого введения и удерживается в течение 7 суток, что достаточно для создания лечебной поглощенной дозы внутреннего облучения. Изучение острой токсичности после внутрибрюшинного и подкожного введения показало, что препарат не обладает токсическим действием.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данного РФП для использования его в радионуклидной терапии солидных опухолей.

Во втором способе создания РФП радиоактивный изотоп непосредственно связан с цепью макромолекулы на основе ПНИПА. Для этого были синтезированы сополимеры НИПА с глицидиловым или бензиловым эфирами метакриловой кислоты, которые подвергали взаимодействию с комплексонами (диэтилтриаминопентауксусная и диэтилтриаминопентаметиленфосфоновая кислоты). Эти комплексоны образуют прочные хелатные связи с катионами поливалентных металлов, такими, как самарий-153, рений-188, иттрий-90, благодаря чему

РФП способны как претерпевать фазовый переход вблизи температуры тела, так и эффективно связывать и удерживать различные поливалентные радиоактивные ионы переходных металлов.

Предложены способы создания полимерсодержащего радиофармпрепарата на основе (со)полимеров *N*-изопропил-акриламида и *N*-винилкапролактама (ПВКЛ) для термостимулированной локализации радионуклидов в окрестности опухоли.

В первом способе РФП представляет собой интерполимерный комплекс ПВКЛ с белком йодказеина, имеющим в своем составе остаток аминокислоты – тирозин, с фенильным кольцом которого ковалентно связан радионуклид йод-131.

Во втором способе создания РФП радионуклид непосредственно связан с цепью макромолекулы на основе ПНИПА.

Результаты модельных экспериментов на лабораторных животных свидетельствуют о перспективности данного РФП для использования его в радионуклидной терапии.

«УМНЫЕ» РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

¹Артамонова Л.Д., ¹Магомедова Т.У., ²Скворцов В.Г.,
¹Степанов В.А., ¹Хомушку Г.М., ²Цыб А.Ф., ¹Эпштейн Н.Б.

¹ Обнинский институт атомной энергетики Национального
исследовательского ядерного университета МИФИ, г. Обнинск,
NBepshtejn@mephi.ru

² Медицинский радиологический научный центр
Минздравсоцразвития России, г. Обнинск

Проблема направленного транспорта фармацевтического препарата, т.е. его способности накапливаться в пораженном органе быстро, селективно и количественно, независимо от места и способа его введения, до сих пор является актуальной для клинической медицины XXI века.

Локальная концентрация препарата в мишени должна быть достаточно высокой, а его содержание в иных органах и тканях невелико, чтобы не вызывать побочных эффектов. Для этого проводится широкий скрининг биологически активных веществ с целью выбора соединения, селективно накапливающихся в органе-мишени. Однако даже для веществ, прошедших скрининг, не всегда удается достичь высокой специфичности. Обычно они более или менее равномерно распределяются в организме, и лишь их активность максимально проявляется в пораженной зоне. Кроме того, чтобы достичь этой зоны, препарат должен пройти через многие другие органы, клетки, внутриклеточные пространства, мембраны и т.п., где он может в различной степени инактивироваться. Чтобы достичь достаточной концентрации препарата в органе-мишени, приходится вводить его с запасом, при этом, как правило, большая часть его теряется за счет метаболизма в нормальных тканях, оказывая на них часто серьезное токсическое воздействие.

Указанные выше требования в полной мере относятся и к радиофармацевтическим препаратам (РФП). Одним из главных требований, предъявляемых к РФП, является его способность поглощаться из крови органом-мишенью с высокой степенью

экстракции, чтобы получалось максимальное отношение орган/фон по радиоактивности.

Направленный транспорт РФП осуществляется при взаимодействии трех составляющих: органа-мишени; «транспортного» средства, доставляющего радиоактивный изотоп к органу-мишени; и самого изотопа. Узнавание мишени может происходить: на уровне всего органа, на уровне специфических клеток, характерных для органа-мишени, на уровне индивидуальных химических веществ, характерных для этих клеток.

Благодаря разнообразию радионуклидов и большому количеству потенциальных «транспортных средств», способных доставлять изотоп к органу-мишени, сегодня можно создать РФП для диагностики или лечения любой системы организма.

В Медицинском радиологическом научном центре разработаны отечественные радиофармпрепараты и лиофилизаты для их приготовления: «Микросферы альбумина, ^{99m}Tc », «ОЭДФ, ^{99m}Tc », «Альбумин, ^{99m}Tc » и «ОЭДФ, ^{188}Re » для диагностики заболеваний легких, костной системы, изучения гемодинамики и лечения костных метастазов, соответственно.

В докладе будут рассмотрены основные критерии оценки качества разработанных РФП и лиофилизатов, используемых для приготовления РФП в клинике.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Степанов В.А.

Обнинский институт атомной энергетики Национального
исследовательского ядерного университета МИФИ,
г. Обнинск, stepanov@iate.obninsk.ru

Радиационная деградация материалов связана с возникновением и эволюцией дефектов кристаллической структуры. С ростом дозы облучения в материалах последовательно образуются вакансии, дислокации, дефекты упаковки, двойники, диски дефектов упаковки или дислокационные петли и, наконец, вакансионные поры. Такие же дефекты и в той же последовательности можно наблюдать в материалах в процессе пластической деформации под действием механических напряжений. При этом изменение функциональных свойств в результате воздействия радиации аналогично их изменениям в процессе деформации материалов. Например, процессы упрочнения (охрупчивания) и затем распухания при облучении соответствуют таким же процессам упрочнения и увеличения объема (пористости и разрушения) в результате пластической деформации под механическим напряжением.

Показана эквивалентность процессов ползучести под действием изотропных растягивающих напряжений и радиационных изменений в материалах. Флуктуации энергии в ограниченных объемах напряженного материала, приводящие к образованию и движению дефектов - носителей пластичности материала, эквивалентны случайным событиям выделения энергии в ограниченных областях в результате взаимодействия с частицами радиации. Эквивалентность сводится к пропорциональности удельной энергии деформации материала и поглощенной радиационной дозы:

$$\int_0^{\varepsilon_i} \sigma d\varepsilon \sim D_i$$

где: i – нумерует стадии ползучести и соответствующие эквивалентные им стадии радиационных изменений, $\sigma(\varepsilon_i)$ – напряжение достижения i -ой

стадии деформации на диаграмме ползучести, D_i – поглощенная доза, при которой достигается соответствующая стадия радиационной деградации. При этом эквивалентны, например, стадия разрушения при механическом нагружении и стадия радиационного вакансионного распухания.

Для количественных оценок радиационных изменений в материалах предложено использовать метод подобия Ю.Н. Работнова в теории ползучести (метод изохронных кривых), на основе которого устанавливается соответствие между кривыми деформирования, ползучести и радиационной деградации. В рамках предлагаемого подхода прослежена связь величин энергии дефектов упаковки и радиационного упрочнения, температуры хрупко-вязкого перехода и дозы облучения, рассчитаны инкубационные дозы и кинетика радиационного распухания материалов. Предложены методы физического моделирования радиационных изменений в материалах с помощью специальных механических испытаний.

На основе эквивалентности пластического течения под действием механических напряжений и радиационных воздействий показана возможность процесса, при котором в металлах происходит радиационно-индуцированное структурирование на нанометровом масштабе. Это показано в рамках теории Орнштейна-Цернике применительно к флуктуациям пластического течения. Такое структурирование неизбежно приводит к вакансионному распуханию (разрушению), что доказывает невозможность создания долговечных радиационно-стойких конструкционных материалов на базе металлических сплавов.

Также на основе эквивалентности пластического течения под действием механических напряжений и радиационных воздействий показана возможность разработки «умных» наноструктурированных композиционных материалов, в которых реализуется явление сверхпластичности при сохранении прочности и эквивалентное этому отсутствие радиационных охрупчивания и распухания при сохранении наноструктуры.

ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ФОТОНИКИ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Сахаров В.В., Басков П.Б., Ребриков В.А., Мосягина И.В.,
Ивкина О.В., Фролов Н.Н.

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт
химической технологии», г. Москва, baskov58@mail.ru

Инновационные возможности создания материалов нового поколения, используемых в экстремальных условиях высокоинтенсивных радиоактивных излучений, реализуются в основном для конструкционных материалов. В других областях, например, при детектировании излучений, наблюдается определенная стагнация – известные материалы прошлого столетия сохраняют свои позиции. Традиционно в системах управления и защиты (СУЗ) ядерных реакторов используются ионизационные камеры деления, принципы работы которых многократно изучены, прорывные усовершенствования конструкции представляются достаточно маловероятными. Известные недостатки камер деления (интенсивное «выгорание» рабочего материала, массивная конструкция, неселективность регистрации и др.) «компенсируются» отсутствием достойных аналогов, например, среди функциональных материалов радиационной фотоники. Радиационно-люминесцентные материалы (монокристаллы, керамика, порошки, полимеры) пригодны для использования в достаточно узком энергетическом диапазоне радиоактивных излучений. При переходе к реакторным условиям (плотность потоков нейтронов до 10^{17} н/см²·с, гамма-излучения – до 10^4 Гр/с) важнейшим аспектом при конструировании материала становится не только его радиационная чувствительность, но и его радиационная стойкость.

В настоящем докладе обсуждаются новые возможности создания детектирующих материалов, развиваемые в ОАО «ВНИИХТ», на основе гибридных пленочно-волоконных зондов [1], многоканальных систем [2] и технологии химико-структурной модификации [3]. Использование традиционных технологий волоконной оптики позволяет добиться успеха при

создании, например, нейтрон- и гамма-высококочувствительных стекловолокон и радиационно-стойких трансляторов, но не может обеспечить комплексное соединение этих двух, по- существу, противоположных, качеств в одном материале. Основополагающими принципами объединения физических, физико-химических и химико-технологических подходов конструирования детектирующих материалов выбраны *многокомпонентность, наномасштабирование и комбинаторность*.

Комбинаторный химико-материаловедческий подход при создании детектирующего материала необходим для разрешения *«парадокса достижения радиационной чувствительности и одновременно - радиационной стойкости»*. Технология получения детектирующих материалов совмещается с таким конструкционным исполнением чувствительных элементов, которое обеспечивает минимизацию деградации под воздействием ионизирующих излучений, что достигается переходом на нано-(микро)уровни облучаемых объемов вещества.

Радиационная чувствительность достигается за счет многокомпонентности материала (введением в его состав нейтрон-чувствительных и радиационно-люминесцентных элементов), радиационная стойкость – переходом от микро-размерных объектов к наномасштабированным материалам. Конструкционные разработки функциональных материалов проведены на основе наноуровнево-модифицированных оптических волокон и гибких волоконных капилляров. Главными составляющими частями композитной системы являются капилляр, оптическое волокно и радиационно-люминесцентные наноуровневые слои (оксидные покрытия). Разработано несколько конструкций комплексного детектирующего материала, в которых реализуется возможность совмещения радиационной стойкости и радиационной чувствительности: за счет минимизации объема, подвергающегося воздействию ионизирующих излучений, «максимизируется» эффект поверхностной аннигиляции радиационно-индуцированных дефектов («умные» материалы). Для дефектов, возникающих в объеме волоконного капилляра и радиационно-чувствительного нанопокровтий, осуществляется возможность эффективного и быстрого процесса «стока» радиационных дефектов на

поверхность материала, в отличие от объемнолегированных волокон.

Синтез радиационно-чувствительных покрытий осуществляется в результате низкотемпературного термодеструкционного разложения карбоксилатов металлов, приводящего к формированию оксидных слоев наномасштаба (50-150 нм). В качестве радиационно-чувствительных были элементы с наибольшими сечениями захвата (U-235, Li-6, Gd, Hf-178). В качестве люминесцирующих добавок традиционно использованы ионы редкоземельных металлов (Nd^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+}).

Технология синтеза многокомпонентных оксидных покрытий позволяет менять химический состав наноразмерных слоев и неоднократно повторять цикл «нанесение-термолиз», что обеспечивает кратное увеличение толщины покрытия и структурированность наносимых слоев. Этот фактор позволяет учитывать тип процессов радиационно-люминесцентного детектирования. Для конкретных детектирующих систем (U-235... Nd^{3+} (Ce^{3+}); Li-6... Nd^{3+} (Ce^{3+}) и т.д.) меняются условия протекания процессов возбуждения, что требует обеспечения толщины оксидного покрытия (до нескольких мкм). Например, при (n, α)-реакции нейтронного захвата, лишь малая часть образующихся α -частиц при прохождении наноразмерной среды полностью потеряет энергию, что снизит радиационно-люминесцентный эффект. При многослойном конструировании радиационно-люминесцентного покрытия (толщиной ~ 800 нм) на основе Li-6 и Nd^{3+} эффективность регистрации нейтронного потока плотностью 10^{17} н/см²·с составляет 20%.

Важнейшим фактором при конструировании радиационно-люминесцентных волоконно-оптических материалов является оптические характеристики в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Определены условия химико-структурного модифицирования, приводящие к улучшению оптического качества поверхности: минимизированы факторы, приводящие к диффузному рассеянию света, увеличен коэффициент зеркального отражения, снижены оптические потери.

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность совмещения радиационной чувствительности и радиационной стойкости в одном композитном капиллярно-

волоконном материале. Обеспечивается конструирование радиационно-люминесцентных композитов с возможностью селективной регистрации излучений по нейтрон- гамма-компонентам и энергетическому диапазону. Совмещение возможностей капиллярно-волоконной оптики и химической технологии синтеза наноразмерных оксидных покрытий может быть основой для создания новых «умных» материалов радиационной фотоники для зондового и пространственного (3D) детектирования радиационных излучений.

Литература:

1. Шаталов В.В., Басков П.Б., Сахаров В.В. Разработка технологии наносборки многокомпонентных оксидных покрытий датчиков ионизирующих излучений для систем управления и защиты реакторов АЭС.// Белая книга по нанотехнологиям. М.: Издательство ЛКИ, 2008.С.77.

2. Степанов В.А., Басков П.Б., Сахаров В.В. Физические принципы диагностики радиационных полей на основе кросс-люминесцирующих бескислородных фторидных стекол, разработка и создание многоканальных датчиков гамма и нейтронных полей на их основе.// Тезисы Всероссийской науч.-технич. конф. «Материалы ядерной техники» (МАЯТ 2010). Краснодарский край, г.Туапсе.2010.С.125.

3. Сахаров В.В., Басков П.Б., и др. Оксидная наноразмерная модификация поверхности неорганических материалов// Наноинженерия.2011. № 6. С.15-25

ЭНЕРГОХРОМНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ «УМНЫХ» ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Барачевский В.А.

ФГБУН Центр фотохимии РАН, Москва, barva@photonics.ru

Доклад представляет собой обзор последних мировых достижений в области изыскания органических соединений и систем на их основе, обеспечивающих инновационные разработки в области создания оптических материалов с реверсивным изменением окраски под действием светового излучения (фотохромизм), нагревания (термохромизм) и электрического напряжения (электрохромизм), которые объединены под общим названием энергохромные материалы. Разработка таких материалов открывает возможность создания принципиально новых устройств различного назначения, «автоматически» изменяющих свои оптические свойства при внешнем воздействии.

Наиболее широкими возможностями практического применения обладают фотохромные органические соединения и системы на их основе, поскольку под действием света обратимо изменяется не только их окраска, но и другие физические и химические свойства, в частности показатель преломления, флуоресценция, реакционную способность, обеспечивающая, в частности сенсорику ионов металлов и ряда биологических объектов.

В середине XX века были сформулированы два основных направления применения фотохромных органических систем: создание светомодулирующих устройств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от уровня освещенности, и реверсивных светочувствительных регистрирующих сред. Первая задача частично была решена путем разработки коммерческих солнцезащитных фотохромных офтальмологи-ческих линз. Однако, в силу ряда причин до сих пор не созданы фотохромные солнцезащитные материалы больших размеров для остекления зданий и транспортных средств. В связи с этим в последнее время основные усилия направлены на создание светомодулирующих теплосберегающих пленочных (рис.1) и композитных полимерно-неорганических фотохромных материалов (рис.2).

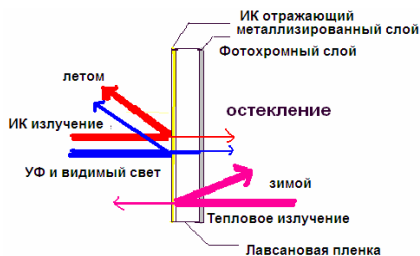


Рис.1

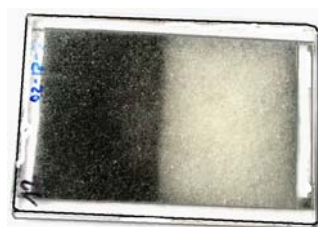


Рис.2

Вторая задача решается путем создания многослойных фотохромных оптических дисков для трехмерной оптической памяти со сверх высокой информационной емкостью (более 1Тбайт). При этом запись информации в каждом слое достигается за счет нелинейного двухфотонного лазерного возбуждения фотохромной регистрирующей среды, а ее недеструктивные считывание осуществляется рефрактивным (рис.3) или флуоресцентным (рис.4) методом.

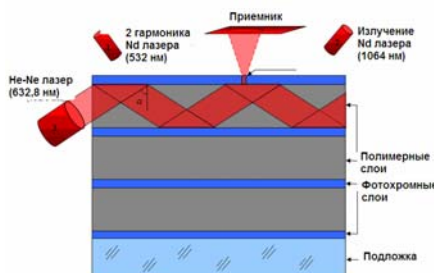


Рис.3

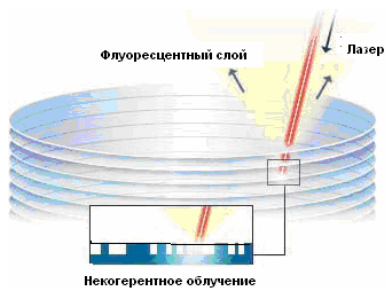


Рис.4

Новым направлением развития исследований в области фотохромных органических материалов является разработка фотопереключателей различного типа, в частности для переключения и нелинейного преобразования частоты лазерного излучения, изменения проводимости, определения природы и содержания ионов металлов и др. Особый интерес вызывает также создание фотохромных тканей, в том числе для целей камуфляжа.

В текстильной промышленности предлагается использовать и термохромные соединения и системы, которые изменяют окраску как при изменении температуры окружающей среды,

так и при нагревании. Эти материалы могут представлять интерес для контроля измерения температуры объектов в процессе их эксплуатации, в том числе в широком диапазоне температур.

К числу возможных применений термохромных материалов относятся также остекление строительных конструкций, термоуправляемые дисплеи, термометры и др.

Среди электрохромных материалов наиболее широкое применение получили жидкокристаллические пленки, которые при наложении напряжения обратимо переключаются из непрозрачного состояния в прозрачное, а также электрохромные полимерные системы, в частности полианилины или полидиакетилены, используемые в солнцезащитных очках. Изменение светопропускания в них регулируется напряжением на электродах электрохромного устройства с помощью небольшой батарейки, встраиваемой в очки. Переменное светопропускание может регулироваться автоматически при использовании приемника внешнего освещения, также вмонтированного в очки.

Среди других интересных применений электрохромных материалов – дисплеи различного типа, в которых, в отличие от жидкокристаллических индикаторов, считывание буквенно-цифровой информации не зависит от угла зрения. Кроме того, они пригодны для создания электроуправляемых светофильтров в оптических устройствах, для изготовления зеркал заднего вида для автомобилей и др.

В докладе для каждого типа энергохромных материалов рассмотрены механизмы их реверсивных превращений и основные функциональные характеристики, обеспечивающие их конкретное применение.

В заключении доклада рассмотрены перспективы совершенствования энергохромных органических материалов.

СПЕКТРАЛЬНО-УПРАВЛЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Адамов Г.Е., Гребенников Е.П., Курбангалеев В.Р.,
Левченко К.С., Малышев П.Б., Порошин Н.О.

ОАО «Центральный научно-исследовательский
технологический институт «Техномаш», г. Москва,
ntc_technology@socket.ru

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание нового поколения функциональных материалов широкого применения, в частности пригодных для создания покрытий типа «хамелеон» с регулируемыми в широком диапазоне характеристиками поглощения, рассеяния и излучения, обеспечивающих адаптацию оптических характеристик объекта под окружающую среду и подстилающую поверхность в реальном масштабе времени.

Предложены варианты решения данной задачи с применением гибридных наноструктур, представляющих собой трехкомпонентные системы на основе функциональных фотохромных и флуорофорных молекул и наночастиц, связанных друг с другом посредством сшивающих молекул - спейсеров с различными линейными размерами и соответствующими функциональными группами. Разрабатываются механизмы управления на основе влияния наночастиц на время жизни возбужденных состояний атомов и молекул в составе гибридной наноструктуры. Этот эффект резко возрастает в условиях, когда на частоте плазмонного резонанса локализуются сильные электромагнитные поля. Наличие сильных локальных полей влияет на скорость электронных переходов, т.е. процессов поглощения и спонтанного излучения света, может изменять спектральные характеристики этих процессов, а так же приводит к значительному усилению различных нелинейных оптических эффектов. Исследуется возможное управляемое, в зависимости от расстояния, усиление и подавление люминесценции, управление квантовым выходом фотореакции фотоактивных соединений и временем жизни их спектральных интермедиатов.

Представлены экспериментальные результаты по формированию гибридных наноструктур, исследованию спектральных характеристик и также рассмотрен ряд механизмов управления спектральными характеристиками полученных структур за счет внешних воздействий (оптического излучения, влияния вспомогательных веществ и т.д.). Предложены и экспериментально обоснованы технологические методы синтеза и стабилизации гибридных наноструктур на основе механизмов специфического связывания и самоорганизации, обеспечиваемых подбором спейсеров с соответствующими функциональными группами. Исследованы наноструктуры различного состава на базе функциональных молекул бактериородопсина, синтетических флуорофоров класса феналенонов, коллоидных металлических (Au и Ag), полупроводниковых (CdSe/ZnS - ядро/оболочка), магнитных (Fe₃O₄) наночастиц с использованием в качестве сшивающих молекул - спейсеров 11-меркаптоундекановой кислоты; аминокислот цистеина, лизина и аргинина; полилизина, ряда фотоуправляемых спейсеров классов дигетарилэтенов и диазобензолов. Выполнены исследования в области направленного синтеза функциональных молекул и спейсеров с заданными оптическими характеристиками для формирования новых перспективных гибридных наноструктур с управляемыми свойствами.

ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ УПАКОВКИ

Бабонина Д.В., Кондратов А.П.

Московский государственный университет печати
им. Ивана Федорова, г. Москва

Предложен перспективный прозрачный пленочный полимерный материал для печати защитных марок, самоклеящихся многослойных этикеток и иных сложных полиграфических изделий – жесткоэластический полипропилен (ЖЭПП). ЖЭПП обладает уникальными деформационными и оптическими свойствами и ранее не использовался в производстве этикетки и упаковки.

При растяжении пленка становится непрозрачной, приобретает молочно-белый оттенок (при деформации около 15%), при дальнейшем растяжении становится вновь прозрачной. При сокращении образца наблюдается повтор смены прозрачности, пленка быстро приобретает исходные размеры. Пленку можно с любой скоростью растянуть до побеления и сократить более 100 раз без потери необычных оптических и деформационных свойств.

Разработан способ формирования в жесткоэластическом полипропилене участков с измененной наноструктурой полимера, образующих препятствующий фальсификации полиграфической продукции «водяной знак», проявляющийся в результате приложения к пленке растягивающего усилия.

Этикетка из такого материала может содержать водяной знак, неразличимый «на просвет» в обычном состоянии, но появляющийся при незначительном натяжении пленки в заданном направлении и, в отдельных случаях, исчезающий при больших деформациях в том же направлении.

Определены оптимальные условия и исследованы наиболее вероятные механизмы модификации кристаллической наноструктуры полипропилена при маркировке пленки путем локальной термообработки под давлением. Методами физического моделирования процесса маркировки и дифференциальной сканирующей калориметрии установлены оптимальные режимы локальной термообработки пленки из полипропилена,

находящегося в жесткоэластичном состоянии, при которых в наномодифицированном полимере происходят наиболее существенные изменения кристаллической структуры, уровня локальных внутренних напряжений и теплофизических характеристик, влияющих на качество маркировки.

Предложены различные варианты применения ЖЭПП с нанесенными водяными знаками, например конструкция защитной этикетки, в которой есть узкая часть, которая является концентратором напряжений и деформируется в первую очередь. На границе раздела этикетки и отклейной части размещается водяной знак таким образом, чтобы он полностью умещался на узкой части этикетки, которая при растяжении равномерно деформируется и сначала выявляет его, а при дальнейшем натяжении скрывает.

Предложенные способы защиты упаковки и иной полиграфической продукции запатентованы, просты в реализации, не требуют существенных материальных затрат.

** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, гос. контракт № 16.513.12.3022 от 10.10.2011 г.*

САМОНАСТРАИВАЮЩИЕСЯ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ИОННЫЕ СИСТЕМЫ

¹Михайлова А.М., ²Сигейкин Г.И., ¹Ефанова В.В.

¹ФГОУ ВПО Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

Проведены фундаментальные исследования, направленные на установление закономерностей переходных процессов, протекающих на границах твердого электролита $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ со щелочными металлами и оксидами переходных металлов, являющимися полупроводниками р-типа, на базе которых формируются разделы новой отрасли знаний – ионика твердого тела.

Основополагающей в научном направлении является гипотеза о самоорганизации переходных ионпроводящих структур при протекании электро- и химических реакций на фазовых границах, включающих твердые электролиты (ТЭЛ), в результате двойной инъекции ионов и электронов в электродную матрицу и об определяющей роли этих структур в кинетике твердофазных электродных реакций.

Разработаны и обоснованы способы управления этими процессами и реализация на их основе твердотельных ионных преобразователей энергии и информации с качественно новыми функциональными возможностями и высокими техническими характеристиками, которые имеют прямое отношение к развитию электроники, информатики, систем управления и автоматизации, т.е. отраслей народного хозяйства, определяющих научно-технический прогресс на современном этапе.

Проведен анализ частотной зависимости составляющих импеданса, синтезирована эквивалентная электрическая схема, одинаковая по набору элементов, описывающая свойства границ натрий- и литийвольфрамовых бронз и никелатов с $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере аргона при температурах 20-360°C. Графоаналитическим методом вычислены значения параметров, входящих в

эту схему. Показано, что емкость двойного электрического слоя шунтирована небольшим ($30-80 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) сопротивлением Фарадеевской реакции разряд – ионизация с участием ионов M^+ – основных носителей тока в ТЭЛ. Третью параллельную цепочку эквивалентной схемы составляет релаксационный импеданс, обусловленный медленной диффузией и адсорбцией неосновных носителей заряда, роль которых могут играть кислородные вакансии ТЭЛ. Однако на фоне высокой обратимости границы по основному носителю заряда не обнаружено заметного участия кислородных вакансий или ионов кислорода в переносе тока. Показано, что поведение электродной границы в переменном токе соответствует модели адсорбционной релаксации двойного электрического слоя.

Сопротивление переноса заряда через межфазную границу вследствие реакции разряд – ионизация, определяемое по годографу адмиттанса, характеризует обратимость этих систем по основному носителю заряда в ТЭЛ. Рассчитанные для температуры 20°C токи обмена (до $300 \text{ мкА}/\text{см}^2$ по иону Li^+ и до $200 \text{ мкА}/\text{см}^2$ по иону Na^+ на воздухе) свидетельствуют о довольно высокой обратимости твердофазных границ. Полученные значения параметров совпадают с аналогичными, полученными в постоянном токе.

В результате комплекса исследований установлено, что в тех случаях, когда твердофазная реакция может идти по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, этот процесс самопроизвольно развивается в направлении образования фаз, имеющих высокую ионную проводимость. Такое развитие реакций является следствием автоблокировки других направлений, при которых образуются более жесткие структуры, не дающие возможности осуществления суперионного эффекта.

Литература:

1. А.М. Михайлова, В.В. Ефанова, Д.О. Михайлов, Н.Н. Ковынева // Электрохимия, 2011, т. 47, №6, с. 798-805.
2. А.М. Михайлова, Г.И. Сигейкин, Д.О. Михайлов. // Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий»: тез. докл. – Звенигород, 2011. с. 85-88.

ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ «УМНЫХ» НАНОКОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГОЁМКИХ КОМПОЗИТОВ И ОЦЕНКИ ИХ КАЧЕСТВА

¹Павловец Г.Я., ²Бурдикова Т.В., ¹Романова И.П.

¹Военная академия РВСН имени Петра Великого, г. Москва,
g.pavlovets@yandex.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, burdickova@yandex.ru

Повышение эффективности применения энергоёмких композитов (ЭК) в системах различного функционального назначения может быть обеспечено не только за счёт использования вновь синтезируемых соединений с высокой энергетической плотностью, но и путём модифицирования свойств известных компонентов, например, переводом компонентов ЭК в наноразмерное состояние. Известно, что наночастицы и наноматериалы обладают комплексом физических, химических свойств и биологическим действием, которые часто радикально отличаются от свойств этих же веществ в виде массивных образцов. Наиболее значимыми при этом являются такие характеристики наноразмерных компонентов (НК), как среднемассовый размер частиц, распределение по дисперсности, содержание основного вещества, которые определяют эффективность их применения в ЭК. С другой стороны, металлические НК обладают пирофорностью (способностью к самовозгоранию на воздухе), могут образовывать пожаро- и взрывоопасные аэрозоли, склонны к агрегации. Неметаллические НК склонны к агрегации, окислению, характеризуются высокой гигроскопичностью.

В целом это затрудняет или делает невозможным применение НК в ЭК и их диагностику традиционными методами. В связи с этим возникает необходимость в формировании таких свойств НК, которые в условиях применения в ЭК исключают их взаимодействие с другими компонентами, ингибируя химические процессы, а с другой стороны – в условиях горения повышают скорость энерговыделения, катализируя процесс окисления горючих

элементов и веществ. К числу таких «умных» материалов следует отнести металлические порошки, функциональные покрытия которых обеспечивают их совместимость с реакционноактивными компонентами ЭК и ускорение процесса окисления, воспламенения и горения металлов (алюминия, титана, циркония, кремния и ряда других горючих), которое происходит на поверхности частиц. Следовательно, направленно воздействуя на физико-химические свойства поверхности частиц, можно изменять закономерности протекания этих процессов.

Разработаны эффективные химический и плазмохимический способы модифицирования металлических порошков. При химическом способе (контактный обмен, химическое восстановление) на поверхности металлических горючих образуются покрытия на основе металлов (меди, никеля, железа, хрома), их оксидов, а также солей металла основы. Для модифицирования поверхности порошков циркония, титана и алюминия был разработан метод низкотемпературной плазменной обработки в среде аргона и аргон – пропана. Показано, что обработка порошкообразных металлов низкотемпературной плазмой приводит к изменению свойств их поверхности.

Возможным путём активации окисления металлических горючих является снижение защитных свойств оксидной пленки за счет замены ее на другую, менее стойкую при нагреве. Нами было установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают фторполимеры. Модифицирование поверхности приводит не только к значительному снижению температуры воспламенения порошков алюминия и его сплавов, но при этом позволяет защитить их при хранении и предпламенном окислении.

Модифицирование порошков алюминия, магния и их сплавов, порошков титана и циркония показало, что в зависимости от природы и содержания добавок в покрытии изменяются их диффузионные свойства, т.е. повышается стойкость к низкотемпературному окислению, но ускоряется воспламенение и горение ЭК.

Учитывая особые свойства «умных» НК (пирофорность металлических порошков, склонность к агломерации), обоснован перечень показателей качества, необходимых для

контроля на этапах производства нанокomпонентов, их входного контроля и оценки качества порошков с истекшими гарантийными сроками хранения. К числу таких показателей качества, требующих разработки соответствующих методик, отнесены:

- массовая доля основного вещества;
- массовая доля воды (растворителя);
- гранулометрический состав и среднемассовый размер частиц;
- удельная поверхность.

Кроме того, с уменьшением размера частиц ряда НК изменяются показатели их пожаровзрывоопасности (нижние и верхние концентрационные пределы воспламенения и детонации), что требует оценки указанных характеристик.

В целом используемые в объеме ГОСТ (ТУ) на компоненты ЭК методики не обеспечивают диагностику НК по обоснованным показателям качества. При этом следует учитывать, что к настоящему времени отсутствуют ГОСТ (ТУ) на нанодисперсные компоненты ЭК и требования к их качеству.

Обоснован технический облик измерительных установок и определен перечень средств диагностики, обеспечивающих аттестацию нанодисперсных компонентов в объеме рекомендуемых для оценки следующих показателей качества:

- среднего размера частиц и фракционного состава наноразмерных компонентов;
- влажности НК;
- удельной поверхности НК;
- удельной теплоты сгорания (энтальпии образования) НК;
- показателей пожаро- и взрывоопасности аэрозолей НК.

В состав измерительных устройств для диагностики НК по указанным показателям качества ЭКС входят:

- диффузионный аэрозольный спектрометр ДАС-2702 с автоматической системой диспергирования АСДНП-3705;
- анализатор влажности МХ-50;
- быстродействующий анализатор сорбции газов Quantachrome NOVA;
- калориметр сжигания для энергоемких соединений типа КЛТ-2;

модернизированная установка «Универсал» для определения показателей пожаро- и взрывоопасности аэрозолей высокодисперсных порошков.

Перечень стандартного оборудования в составе измерительных устройств может быть пополнен и уточнен по мере разработки методик анализа НК и их экспериментальной отработки.

Таким образом, получение достоверных данных об основных характеристиках и свойствах «умных» нанопорошков в качестве компонентов ЭКС может быть обеспечено при наличии аттестованных методов диагностики, учитывающих специфические свойства наночастиц и нанопокровтий, включая высокую реакционную активность, гигроскопичность и склонность к агломерации.

Средства получения отклика УМ на внешнее воздействие

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ ДИАГНОСТИКИ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ

Графов Б.М.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
bmg@elchem.ac.ru

Широко известная формула Эйнштейна для среднего квадрата смещения броуновской частицы в свое время была использована для прямых диагностических целей. С ее помощью была проведена оценка численного значения одной из мировых постоянных - постоянной Больцмана.

В докладе обсуждается возможность введения электрохимического аналога эйнштейновской стохастической диффузии. Учитывая негауссовский характер внутреннего электрохимического шума, сделан принципиально важный вывод о перспективности использования диагностических свойств электрохимической стохастической диффузии для мониторинга электрохимических энергетических систем и установок, работающих в экстремальных условиях.

Литература:

1. Einstein A. Elementare Theorie der Brownschen Bewegung // Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 1908. V.14. S.235-239.
2. Рытов С.М. Введение в статистическую радиофизику. М.: Наука, 1966. 404с.
3. Учайкин В.В. // Успехи физ. наук. 2003. Т.173. С.847.
4. Hanggi P., Marchesoni F. 100 Years of Brownian motion. // Chaos. 2005. V.15. P.026101.
5. Timashev S.F., Polyakov Yu.S. Review of flicker noise spectroscopy in electrochemistry // Fluctuation and Noise Letters. 2007. V.7. P.R15-R47.
6. Sokolov I.M., Klafter J. From diffusion to anomalous diffusion: A century after Einstein's Brownian motion // Chaos. 2005. P.026103.

7. Pitaevskii L.P. Rigorous results of nonequilibrium statistical physics and their experimental verification // *Phys.-Usp.* 2011. V.54. P.625-632.
8. Hanggi.P., Talkner P. Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundation and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2011. V.83. P.771-791.
9. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128с.
10. Grafov B.M. Electrochemical symmetrical stochastic diffusion // *Russ. J. Electrochemistry.* 2012. V.48. No.2.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ РАДИАЦИОННОЙ ФОТОНИКИ

¹Плаксин О.А., ¹Степанов В.А., ²Попова Г.В., ²Гордеев С.К.

¹Обнинский институт атомной энергетики Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ»,
г.Обнинск, plax@mail.ru

²Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г.Москва

В ведущих лабораториях мира интенсивно ведутся разработки по получению и использованию бионеорганических наногбридов, сочетающих в себе полезные свойства неорганических, органических и бионеорганических фрагментов [1]. В частности, представляется целесообразным использовать нанопористые матрицы на основе углеродных композитов для иммобилизации на них различных сенсорных элементов, в том числе, с оптическим откликом на изменения химического состава воздушной и водной среды, а также на ионизирующее излучение. Использование кремнийорганических покрытий, стабильных в экстремальных условиях, расширяет область применения многокомпонентных гибридных систем.

Детекторные устройства на основе гибридных систем необходимы для контроля воздуха в производственных помещениях, контроля атмосферных загрязнений в мегаполисах, состояния воздуха и воды в помещениях АЭС, для предупреждения и /или обнаружения ситуаций, представляющих опасность для населения. Мониторинг химического состава газовых и жидких сред в радиационных условиях представляет собой актуальную и, в то же время, трудную задачу, поскольку возникает проблема устойчивого функционирования сенсоров в радиационных полях: вблизи радиационных устройств различного назначения, космических аппаратах, на местности, подвергшейся радиоактивному загрязнению и т.д. Очевидно, что радиационные условия для перечисленных случаев существенно различаются. Например, для систем жизнеобеспечения космических аппаратов мощность дозы не превышает 10^{-3} Гр/с, в то время как в системе диагностики

термоядерных реакторов она может достигать 10^3 - 10^4 Гр/с. Первоначальной задачей в этом случае является оценка устойчивого функционирования всех составляющих в процессе радиационных воздействий методами радиационной фотоники. При этом необходимо совмещать традиционный подход, при котором фиксируются изменения оптических свойств материалов после облучения, с диагностикой в процессе облучения. Это позволяет получить данные о радиационной стойкости веществ и их радиационной чувствительности, то есть об оптическом отклике, возникающем в процессе облучения в дополнение к откликам на химические взаимодействия.

Проведены измерения эффективности свечения подложек из композиционного материала нанокремнезем/нанокремнезем, подложек композиционного материала нанокремнезем/кремний, матриц из полидиметилсилоксана (ПМС) и слоев диарилэтена при облучении на импульсном реакторе (мощность дозы до 10^5 Гр/с), источниках альфа-частиц (^{238}Pu , активность 2.27×10^4 Бк) и гамма-излучения (^{137}Cs , активность 1.25×10^5 Бк). Установлено, что исследованные материалы обладают низкой эффективностью радиационно-индуцированного свечения, что позволяет использовать их в качестве материалов сенсоров (см. Таблицу).

Проведено облучение образцов полидиметилсилоксана с добавками фотохрома (спиропиран) на источнике нейтронов и гамма-излучения (Pt-Be, активность 1×10^6 Бк) до дозы 0.5 Гр, на источнике гамма-излучения (^{137}Cs , активностью 1×10^{12} Бк) до дозы 50 кГр и тормозным рентгеновским излучением до дозы 200 Гр. Для полидиметилсилоксана с добавками фотохрома не наблюдаются необратимые изменения оптического поглощения в диапазоне 400-1100 нм при гамма-облучении до дозы 0.5 Гр. Незначительные необратимые изменения оптического поглощения обнаружены при дозе 350 Гр.

Проведено облучение образцов матриц из полидиметилсилоксана на источнике гамма-излучения ^{137}Cs с активностью 1×10^{12} Бк до дозы 50 кГр. В образцах матриц полидиметилсилоксана не наблюдаются необратимые изменения оптического поглощения в диапазоне 400-1100 нм при гамма-облучении до дозы 0.5 Гр. Незначительные необратимые изменения оптического поглощения обнаружены при дозе 50 кГр.

Необратимые изменения обнаружены при длинах волн более 550 нм. Установлено, что матрицы из полидиметилсилоксана обеспечивают необходимую селективность в радиационном поле при их использовании с добавками фотохрома.

Проведено измерение оптического пропускания образцов полидиметилсилоксана с добавками фотохрома (спиропиран) во время облучения тормозным рентгеновским излучением с мощностью дозы 5×10^{-2} Гр/с и во время облучения на импульсном реакторе (мощность дозы до 10^4 Гр/с) с целью обнаружения переходного оптического поглощения. Измерения проведены для фиксированных длин волн света 532 и 632 нм. Установлено, что оптические свойства полидиметилсилоксана с добавками фотохрома обладают низкой чувствительностью к рентгеновскому облучению, к гамма-облучению и облучению нейтронами. Переходное оптическое поглощение во время облучения не обнаружено.

Таблица. Эффективность радиационно-индуцированного свечения материалов

Композиционный материал	Эффективность свечения		
	Реакторное облучение, фотонов/гамма-квант	Гамма облучение, фотонов/гамма-квант	Облучение альфа-частицами, фотонов/альфа-частица
Нанюглерод/наноалмаз	$< 2 \times 10^{-3}$	-	$< 8 \times 10^2$
Нанюглерод/кремний	$< 3 \times 10^{-3}$	-	$< 6 \times 10^2$
Пленка ПМС	$< 6 \times 10^{-3}$	$< 1.5 \times 10^{-3}$	$< 1.2 \times 10^3$
Пленка ПМС на подложке нанюглерод/наноалмаз	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 6 \times 10^{-4}$	$< 8 \times 10^2$
Пленка ПМС на подложке нанюглерод/кремний	$< 3 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 6 \times 10^2$
Диарилэтен на подложке нанюглерод/наноалмаз	$< 6 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^2$
Диарилэтен на подложке нанюглерод/кремний	$< 6 \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-3}$	$< 6 \times 10^2$

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического

комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракт № 16.513.11.3077 и Российского фонда фундаментальных исследований (заявка № 12-02-97508).

Литература

1. Patril A., Mann S. Self-Assembly of Bioinorganic Nanohybrids using Organoclays building blocks // J. Mater. Chem. – 2008. – v.18. – p.4605-4615.

2. Плаксин О.А. Методы радиационной фотоники // Журнал функциональных материалов. – 2007. - т.1/3. - с.82-92.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СЛОИСТЫХ ФАЗ ТИПА ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Нестеров А.А., Панич А.А., Панич А.Е.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону,
lanesan@mail.ru

Пьезокерамические материалы на основе фаз слоистых титанатов ряда s- и p-элементов (BCPC) состава $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, где A = Ca, Sr, Ba, Pb, K, Bi и другие катионы, а B = Ti, Nb или Ta, с n = 2, 3, 4, 5 являются основой пьезодатчиков, широко применяющихся в современной аэрокосмической промышленности. Это объясняется тем, что они характеризуются рекордно высокой стабильностью пьезоэлектрических и диэлектрических параметров в широком интервале температур (70 – 900°K) и давлений (0,001Па – 300 мПа), благодаря тому, что точка Кюри (T_c) этих слоистых фаз (в частности висмут и натрий-висмут титанатов) лежит выше 900°K, что значительно превышает значения T_c фаз системы ЦТС, на основе которых изготавливается подавляющее большинство современных пьезопреобразователей. К недостаткам пьезокерамики данной группы необходимо отнести: относительно низкие значения её пьезоэлектрических и диэлектрических параметров (ЭФП), технологические проблемы, связанные с синтезом порошков исходных фаз и трудности формирования материала с заданной микроструктурой (размер и ориентация зёрен, размер, доля пор и их распределение в объёме образца и т.д.).

Большинство известных попыток решения указанных проблем можно разделить на три типа. Первый из них направлен на получение керамического пьезоматериала с высокой временной стабильностью значений тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и удельного объемного сопротивления (ρ_v), а также высокой стабильностью значений пьезомодуля d_{33} преобразователей (изменения не более 10%) при одновременном воздействии на них высоких (до 500°С) температур и одноосного механического сжатия (до 1500

кг/см²). Необходимые изменения в системе в этом случае достигаются за счёт, повышения дефектности её частиц, что позволяет увеличить скорость процесса спекания, а также повысить плотность керамики и уменьшить ее пористость. Это, в свою очередь, снижает зависимость пьезомодуля d_{33} от температуры и давления при воздействии одноосных механических нагрузок, а также гигроскопичность материала, это приводит к стабилизации тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления во времени. Второй путь направлен на повышение механической прочности и плотности керамики, за счёт введения в систему стеклофаз. Третий – на увеличение пьезоактивности материалов, путём образования твёрдых растворов с фазами системы ЦТС. К сожалению каждое направление рассмотренных исследований решает только локальные задачи, зачастую за счёт снижения других параметров материалов указанной группы.

Одним из способов решения рассматриваемых проблем может быть технология, основанная на методе «химической сборки» предусматривающем снижение энергии активации процесса синтеза пьезофаз, а также получение их порошков с заданной полосой и величиной дисперсности. Метод основан на использовании в качестве прекурсоров многоядерных полимерных комплексов титана (IV), имеющих сходное строение с подрешёткой (B) целевого продукта. Указанные комплексы в процессе синтеза играют роль матриц, заполняемых катионами, формирующими подрешётку (A) слоистой фазы. Как синтез прекурсоров, так и их заполнение, протекающее за счёт процессов обмена или внедрения, могут быть осуществлены при стандартных условиях (с.у.). Это позволяет понизить температуру формирования целевого продукта реакции в среднем на 450 – 500°K и сократить время обжига шихты в 3 – 5 раз. Снижение энергии активации обсуждаемого процесса позволяет сохранять количественный состав целевых продуктов, что практически невозможно сделать в рамках традиционных технологий, основанных на методе твёрдофазных реакций.

Изменяя условия синтеза исходных матриц, природу и концентрацию взаимодействующих с ними прекурсоров, а также условия термообработки первичных промежуточных фаз,

можно целенаправленно изменять средний размер частиц синтезируемых порошков от 15-30 нм до 1500 нм, а также, в зависимости от поставленных задач, варьировать полосу их дисперсности от 50 до 1200 нм. Изготовление шихты заданного гранулометрического состава позволяет управлять процессами первичной и вторичной рекристаллизации в процессе спекания прессзаготовок и, следовательно, формировать оптимальную (для определённого сочетания ЭФП) микроструктуру керамического каркаса.

В рамках данной работы в качестве прекурсоров синтеза фаз $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были использованы три различные формы гидроксидов титана (IV), осаждённые из нитратных растворов соединений Ti(VI) при н.у. с помощью 5% раствора NH_3 . В свою очередь эти растворы были получены растворением различных форм $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 30 % растворе HNO_3 . Эти формы были: (1) - осаждены из 0,5 М раствора $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$; (2) – образовались в процессе гидролиза тетрабутилата Ti(VI); (3) – осаждены из раствора, формирующегося при кислотном гидролизе титанатов натрия. Полученные матрицы вводились во взаимодействие с Bi_2O_3 (при синтезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) или с суспензией Bi_2O_3 в 30% растворе NaOH (при синтезе $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). С помощью методов ДТА, РСА и РФА установлено, что последовательные процессы во всех системах протекают в интервале температур 280 – 600°K и на первом этапе приводят к образованию аморфного продукта реакции, при нагревании которого происходит кристаллизация целевых фаз. Показано, что химическая предыстория матрицы оказывает существенное влияние, как на условия кристаллизации и диаметр частиц порошков целевых продуктов, так и на параметры элементарных ячеек, формирующихся в системе фаз. Полученные результаты обсуждены с точки зрения возможного строения прекурсоров. Установлено, что способ получения исходных матриц оказывает влияние и на процессы вторичной рекристаллизации получаемой наноразмерной шихты, а также на ЭФП пьезокерамики, изготавливаемой на её основе (табл. 1).

С целью повышения пьезоэлектрических параметров и значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были введены фазы системы ЦТС, а также титанаты кальция, стронция и бария. Это позволило, принципиально не меня технологию

формирования целевых фаз и условий спекания прессзаготовок, создать материалы с температурой Кюри от 420 до 550°С (т.е. получить пьезопреобразователи с диапазоном рабочих температур от 400°С до 520°С - табл. 1).

Таблица 1 – ЭФП пьезокерамики, изготовленной из шихты, синтезированной с использованием различных прекурсоров.

способ	фазовый состав	D ср. частиц шихты (нм)	D ср. зёрен керамики (нм)	$d_{33} \cdot 10^{12}$ (Кл/Н)	$\epsilon_{T33}/\epsilon_0$
1	$\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$	28	820	10 - 12	85 - 90
2	$\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$	46	630	14 - 16	120 - 140
3	$\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$	87	490	17 - 19	150 - 160
1	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Tl}_4\text{O}_{15}$	22	980	22 - 24	110 - 130
2	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Tl}_4\text{O}_{15}$	35	690	24 - 27	120 - 140
3	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Tl}_4\text{O}_{15}$	79	510	30 - 35	160 - 190
3	НВТ-ЦТВС-1	83	720	65 - 70	280 - 330
3	ВТ-ЦТВС-1	94	660	45 - 60	230 - 270

Температура спекания керамики 1100°С, образцы для измерения ЭФП в форме стандартных дисков, электроды серебряные, поляризация в силиконовом масле при 200°С полем до 60 кВ/см, время поляризации – 30 минут.

СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧКОЙ КЮРИ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ ЦТС

Нестеров А.А., Панич А.Е., Панич А.А.,

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону,

lanesan@rambler.ru

В настоящее время основной большинства пьезоматериалов являются фазы системы ЦТС, слоистые фазы типа титанатов висмута, а также твердые растворы на основе титаната свинца. Первая группа материалов успешно используется при температурах до $\sim 650^\circ\text{K}$, хотя наибольшие значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, K_{ij} и d_{ij} имеют фазы, точка Кюри (T_c) которых лежит в пределах $400\text{-}600^\circ\text{K}$. Материалы второй группы имеют низкие значения пьезопараметров, но сохраняют пьезоактивность до $\sim 1000^\circ\text{K}$, тогда как материалы третьей группы занимают промежуточное положение, как по значению K_{ij} и d_{ij} , так и по T_c . В связи с этим актуальной остается задача создания высокоэффективных пьезоматериалов имеющих точку Кюри $> 650^\circ\text{K}$, электрофизические параметры которых остаются высокими и стабильными в условиях циклического нагревания - охлаждения.

Одним из возможных путей решения сформулированной задачи является формирование твердых растворов на основе фаз системы ЦТС и фаз со структурой типа перовскита с высоким значением T_c , а также частичная замена PbZrO_3 в твердом растворе ЦТС на компонент в меньшей степени снижающий температуру фазового перехода PbTiO_3 . Такой подход для рассматриваемого варианта полиморфных превращений, связанных с изменением вторичной координации, направлен на уменьшение объёма элементарной ячейки пьезофазы, с сохранением или увеличением значений её спонтанной поляризации. Для выполнения указанных условий необходима замена части катионов свинца, титана и циркония, формирующих подрешётки (А) и (В) исходной фазы со структурой типа перовскита, на катионы меньшего радиуса с большим числом электронов валентного подуровня (например, $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ или $\text{Ti}^{4+} (\text{Zr}^{4+}) \rightarrow \text{Mn}^{4+} (\text{Fe}^{3+})$). Первый вариант был реализован за счет введения в материалы ЦТС феррата (Ш)

висмута (BiFeO_3), который характеризуется $T_c = 1123 \text{ }^\circ\text{K}$, а второй - частичной заменой Zr^{4+} на Mn^{4+} . Однако все попытки изготовления однофазных порошков фаз систем $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{BiFeO}_3$ и $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{MnO}_2 - \text{PbO}$ с использованием метода твердофазных реакций (МТФР) успехом не увенчались. Несмотря на то, что в образцах (методом РФА) фиксируется образование тетрагональных твердых растворов с меньшим объёмом элементарной ячейки и с более высоким соотношением c/a , чем у исходных фаз системы ЦТС, что свидетельствует о росте T_c пьезоматериалов, последние не имеет практического значения т.к. получаемые образцы невозможно поляризовать из-за их высокой электропроводности. Это связано с тем, что при использовании МТФР за счет высоких температур процессов наблюдается частичное разложение Fe_2O_3 и MnO_2 в результате чего образуются фазы дефектные по анионной подрешетке, что сопровождается снижением степени окисления части ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} и, как следствие, приводит к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны системы.

Очевидно, что для устранения указанных недостатков необходим переход от МТФР к низкотемпературным методам синтеза в частности к методу «химической сборки» заключающемуся во взаимодействии нанокластеров смешанных форм гидроксидов р- и d-элементов, имеющих сходное строение и состав с подрешёткой (В) целевой фазы, с оксидами, гидроксидами и солями элементов формирующих подрешетку А в фазах со структурой перовскита. Поэтому, для синтеза фаз состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{Ti}_{0,55}\text{Zr}_{0,45})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, из смеси нитратных растворов соединений титана (IV), циркония (IV) и железа(III) заданной концентрации с помощью 5% раствора NH_3 при $280\text{-}285^\circ\text{K}$ осаждался (при фиксированном конечном значении рН раствора) смешанный гидроксид состава $(\text{Ti}_{0,55}\text{Zr}_{0,45})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-0,25x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, к которому, на следующем этапе добавляли оксиды Pb(II) и Bi(III) в заданном соотношении. Полученная суспензия подвергалась интенсивному механическому воздействию в течении 40-60 минут в планетарной мельнице. Образующаяся в процессе синтеза бесцветная масса рентгеноаморфна. При её нагревании до $550\text{-}560^\circ\text{K}$ в объеме системы по данным ДТА и ТГА и формирование кубических

фаз со структурой типа перовскита, которые при более высокой температуре необратимо трансформируются в тетрагональные.

Необходимо отметить, что в процессе термолиза в указанных системах происходит термическое разложение побочного продукта реакции NH_4NO_3 , что обеспечивает окислительную среду процесса синтеза и препятствует понижению степени окисления ионов Fe^{3+} . Этому же способствует щелочная среда системы. Аналогичным способом синтезированы и образцы состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-y}$.

На втором этапе методами РФА, РСА и электронной микроскопии были определены условия превращения первичных аморфных форм в порошки кристаллических фаз со структурой типа перовскита с задаваемым размером частиц (от 35 -60 нм до 1500 нм) с узкой полосой дисперсности (не более $\pm 20\%$). Как показали исследования электрофизических параметров (ЭФП) керамических образцов, полученных из шихты, синтезированной методом объёмной «химической сборки», их удельное сопротивление на 6 - 11 порядков выше, чем у аналогичных по составу материалов, изготовленных из порошков, синтезированных в рамках МТФР. Температура же Кюри керамики выше на 50 – 170°С по сравнению с исходными материалами типа ЦТС. Изменения ЭФП одного из типов обсуждаемых материалов при изменении их состава представлены в таблице 1

Еще одним фактором, уменьшающим дефектность фаз является снижение температуры спекания образцов в среднем на 150-200°К, по сравнению с материалами, изготовленными по традиционной технологии, что обеспечивается малыми размерами частиц используемой шихты. С увеличением содержания Fe^{3+} и Mn^{4+} в образцах наблюдается снижение значений их диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и рост величин тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), значения же пьезомодулей образцов проходят через максимум (таблица 1).

Таблица 1 – ЭФП керамики состава:

(1) - $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ и

(2) - $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{Ti}_{0,55}\text{Zr}_{0,45})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, изготовленной из шихты, синтезированной методом объёмной химической сборки (поляризация пьезокерамики полем 40 кВ/см при 350-370 °К)

Состав	X	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\text{tg } \delta$ %	d_{33} пК/Н	d_{31} пК/Н
1	0,95	1010	0,3	156	52
1	0,90	965	1,2	212	61
1	0,85	937	3,4	237	73
1	0,80	903	3,7	208	56
1*	0,95	864	2,2	125	46
2	0,05	1240	0,2	174	61
2	0,1	1176	0,3	189	64
2	0,15	1090	0,6	211	71
2	0,20	1010	0,9	223	80
2	0,25	964	1,4	236	80
2	0,30	915	2,9	243	88
2	0,35	892	3,5	231	79
2	0,40	864	4,4	218	69
2	0,45	839	6,7	187	60
2	0,50	802	8,5	162	54

1* - образец полученный методом твердофазных реакций.

СПЕКТР СОБСТВЕННОГО ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НА ПОВЕРХНОСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Бодров В.Н., ²Прудников Н.В., ²Грудинин В.А.

¹ФГБОУ ВПО «НИУ МЭИ»

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

Большинство технологических процессов, связанных с получением, обработкой свойств новых и вновь создаваемых материалов и их исследование, как правило, сопровождается тепловым воздействием. При этом целью термической обработки является получение требуемых физико-химических свойств и характеристик. Известно, что температурное воздействие сопровождается изменением не только внутреннего энергетического состояния объекта, но и изменениями состояния его поверхности. Известно, так же, что изменения физико-химических свойств и теплофизических параметров поверхности оказывают существенное воздействие, а в большинстве случаев определяют картину спектра собственного теплового излучения конденсированных сред. Поэтому спектр собственного излучения нагреваемых объектов является источником обширной спектральной информации о тех изменениях, которые происходят на поверхности в процессе нагрева.

Это обстоятельство может быть использовано для анализа физико-химических изменений, происходящих на поверхности при изменении температуры. Характерные изменения в спектре собственного теплового излучения исследуемого объекта появляются, например, в момент фазового перехода материалов, наблюдаемого при подходе к температуре плавления или затвердевания. Радикально изменяется спектр собственного излучения при изменениях состава окислов ванадия. Спектр излучения изменяется при появлении или разрушении окисных пленок на поверхности и т.д.

Однако для однозначной интерпретации получаемых спектральных характеристик необходимо знать температуру, при которой был получен тот или иной спектр собственного теплового излучения. Поэтому при спектральных исследованиях собственного теплового излучения необходимо одновременно с процессом регистрации спектральной информации располагать информацией о температуре исследуемого объекта.

При традиционном подходе к проблеме бесконтактного измерения температуры практически невозможно определить точное значение истинной температуры поверхности, не используя информацию об излучательной способности, т.е. о величине коэффициента излучения. Поэтому обычно в процессе температурных экспериментов наряду с регистрацией спектра собственного теплового излучения, как правило, используется информация об оптических характеристиках объекта исследования. Однако такой подход, как показала практика, малоэффективен при работе с традиционными материалами и структурами, а при исследовании новых и вновь создаваемых материалов таких, например, как тройных соединений типа кадмий-ртуть-теллур, применяемых при производстве новейших матричных приемников ИК диапазона, традиционный подход, в принципе, неприемлем.

Цель доклада – познакомить с методикой и некоторыми экспериментальными результатами, полученными при нетрадиционном подходе к проблеме бесконтактного определения температуры по спектру собственного излучения. В основе разрабатываемого подхода лежит использование современных многоэлементных фотоприемников и диспергирующих оптических элементов в сочетании с методами математической статистики. Этот метод позволяет одновременно регистрировать спектр собственного излучения нагретых объектов и измерять температуру поверхности. Экспериментально полученные спектр и температура позволяют определить спектральную зависимость излучательной способности поверхности исследуемого объекта непосредственно в момент проведения эксперимента.

Появление в последние годы относительно недорогих высокочувствительных матричных приемников излучения,

обеспечивающих работу практически во всем оптическом диапазоне, позволяет получить необходимую спектральную информацию в реальном масштабе времени в любом участке спектра оптического диапазона, и даже в области мягкого рентгеновского излучения.

Информации о тепловом спектре, полученной в ходе экспериментов, вполне достаточно для одновременного определения, как температуры, так и формы спектральной кривой излучательной способности исследуемой поверхности. Это обстоятельство можно использовать для уточнения значений измеренной температуры. Сопоставление экспериментально определенной спектральной кривой собственного излучения с кривой Планка для найденного значения температуры позволяет определять форму функциональной зависимости излучательной способности исследуемой поверхности.

Располагая экспериментально полученной спектральной зависимостью коэффициента излучения, можно, при необходимости, уточнить полученные результаты, используя вторую и третью итерацию для значения температуры, и затем провести соответствующие уточнения спектральных характеристик собственного излучения.

Таким образом, разрабатываемый метод позволяет получить одновременно информацию как о температуре, так и о спектральной зависимости коэффициента излучения, что дает в руки исследователям новый спектральный инструмент для бесконтактного исследования физико – химических изменений непосредственно в процессе термической обработки новых материалов и конденсированных сред. При этом важно отметить, что предлагаемый подход позволяет получать информацию о спектре и температуре одновременно, в любой момент времени, не прибегая к повторным измерениям.

Литература.

1. Бодров В.Н. Спектр теплового излучения и температура. // Теплофизические свойства вещества и материалов. Труды. XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Москва, 2008, с.94-95.

2. Бодров В.Н., Применение методов математической статистики в измерениях спектров теплового излучения и температуры. Теплофизика высоких температур. Москва, том.48. № 4 – 2010, с. 623-629.

3. Бодров В.Н., Лебедев С.В. Определение температуры по спектру излучения при монотонной характеристике излучательной способности.– Тезисы докладов 4-ой Всероссийской и стран – участниц КОOMET конференции по проблемам термометрии «Температура–2011», Санкт-Петербург, 2011,

4. Бодров В. Н., Лебедев С. В. Определение температуры по спектру излучения при монотонной характеристике излучательной способности. Приборы, №11, 2011., с.51-55.

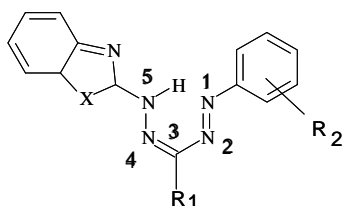
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАК ИНСТРУМЕНТ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ФОТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Мелкозеров С.А., ²Барачевский В.А., ¹Первова И.Г.,
¹Липунов И.Н.

¹Уральский государственный лесотехнический университет,
г. Екатеринбург

²ФГБУН Центр фотохимии РАН, г. Москва

Фотохромные органические соединения, являющиеся предметом интенсивных исследований в последнее время, могут быть использованы в таких областях, как оптические системы регистрации и отображения информации, молекулярные переключатели, динамические хемосенсоры и биосенсоры, опто- и оптобиоэлектроника, транспортные системы, устройства аккумуляции солнечной энергии, катализаторы. В связи разнообразием требований к характеристикам фотохромных соединений большое значение приобретает выявление общих закономерностей, обуславливающих связь между их молекулярной структурой и формированием спектрально-кинетических свойств.



В результате систематического спектрально-кинетического исследования растворов 3-алкил-, 3-гетарил- и 3-арилформазанов (X = S, NH) установлены закономерности их фотоактивных превращений в условиях стационарно-

го и импульсного фотолиза.

В зависимости от структурных особенностей формазана механизмы фотохимической реакции претерпевают модификацию. Так, фотохромизм 3-фенил-5-бензтиазолилформазанов ($R_1 = C_6H_5$) обусловлен *s-транс-цис*-изомеризацией относительно простой N–C и двойной C=N связей. Введение же в структуру молекулы заместителя иной природы $R_1 = Alk$ (например, в случае 3-метилбензтиазолилформазанов) фотохромизм описывается только изомеризацией по связи C=N. Кроме того на

процесс фотоизомеризации 3-алкилформазанов значительное влияние оказывает модификация алкильного заместителя: увеличение длины углеводородного фрагмента ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}$) приводит к уменьшению скорости обратной темновой реакции спонтанного обесцвечивания на два порядка. Методом импульсного фотоллиза удалось подтвердить возможность существования нескольких изомерных и таутомерных форм молекул гетарилформазанов, участвующих в процессе их фотопревращения. Доказано сохранение фотохромных свойств 3-фенил-5-пиридинилформазанов в составе полимерной композиции.

Дальнейшая модификация формазанов путём введения в мезоположение (R_1) сконденсированных π -систем с включёнными гетероатомами (N, S и O) обуславливает только светочувствительность соединений.

На основе систематизации полученных данных авторами разработаны общие рекомендации для конструирования фотоактивных веществ с заданными характеристиками. Так, на примере 3-пиридинилсодержащих гетарилформазанов проиллюстрированы возможности получения за счёт молекулярного дизайна соединений с необходимым уровнем чувствительности к УФ воздействию. В результате введения заместителя $\text{R}_1 = 2$ -пиридинил в состав бензтиазолилформазана светочувствительность соединения проявляется незначительно (при облучении в течение 600 с снижение оптической плотности полосы максимума поглощения составляет $\Delta A = 0,07$). Однако при наличии заместителя $\text{R}_1 = 3$ -пиридинил чувствительность к излучению увеличивается (при экспозиции 300 с светом уменьшение полосы поглощения исходного соединения составляет уже $\Delta A = 0,21$). Ещё более значительное увеличение светочувствительности ($\Delta A = 0,45$) отмечено для бензтиазолилформазана, в составе которого присутствует галогенсодержащий заместитель $\text{R}_2 = n$ -бромфенил.

Структурные модификации гетарилгидразонов также заслуживают внимания. Для гетарилгидразонов салицилового альдегида установлен механизм фотохромизма, который обусловлен внутримолекулярным переносом протона водорода с альдегидного фрагмента молекулы на гетероциклическую часть гидразона. Кроме того, в случае наличия в структуре

незамещённого бензальдегидного фрагмента эти гидразоны обладают люминесцентными свойствами. Установлено увеличение свечения в 1,5–2,5 раза для цинковых комплексов гидразонов салицилового альдегида, содержащего бензтиазольный или бензимидазольный гетероциклический фрагмент. Перенесение органического флуорофора в состав полимерной композиции позволяет сохранить флуоресцентные свойства комплексов, что даёт возможность использовать данные соединения в более удобной форме в технологии получения оптических регистрирующих сред и датчиков излучения.

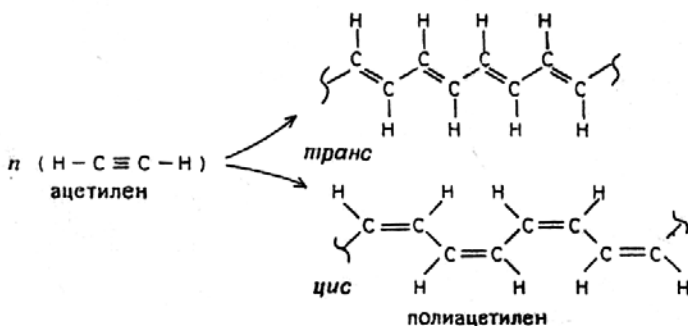
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Михайлова А.М., Яшин А.Г., Михайлов Е.Д.

ГОУ ВПО Саратовский государственный технический
университет, yashinag@mail.ru

В последнее время много внимания уделяется сравнительно новому классу полимеров – электроактивным полимерам. Одним из перспективных представителей этого класса является полиацетилен.

Предлагается электрохимический способ полимеризации полиацетилена. Получение полиацетиленового слоя проводят в присутствии бромида никеля, растворенного в апротонном растворителе с определенной концентрации ацетилена. Ток плотностью 28 мА/см² на Al-катоде пропускают в течение 2-5 мин при температуре 295 К. Полученное покрытие серебристо-черное, гладкое, равномерное, толщиной 56 мкм. Скорость нанесения покрытия составляет 25-30 мг/мин. Адгезия пленки 1 балл, эластичность по ШГ-1 1 мм. Плотность полиацетилена 1,02 г/см². Напряжение разомкнутой цепи 2,5 В. Электропроводность 10⁻⁷ Ом/см. Содержание цис- и транс-Пац составляет 40,6 и 59,4% соответственно.



Структура полиацетилена, как и всех полимеров, не обладает однородностью распространения носителей тока, поэтому сам полимер можно представить как систему, состоящую из областей, обладающих металлической проводимостью и разделенных между собой диэлектрическими участками. Полупроводниковые свойства полимера зависят от общей

протяженности системы сопряженных связей, от наличия в цепи сопряжения гетероатомов, имеющих свободные электроны, не участвующие в образовании химической связи, природы боковых групп и др.

В невозбужденном состоянии электропроводность исследуемого полимера мала ($\sigma \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Для получения более высоких значений электропроводности их модифицируют химически или электрохимически.

Даже при очень низком уровне легирования ($< 1 \%$) электропроводность возрастает на несколько порядков, до значений 10^{-1} См/см . Последующее легирование, например при обработке пленки полиацетилена в парах иода, приводит к увеличению проводимости на 3-5 порядка, эта величина соизмерима с проводимостью многих металлов.

Увеличение проводимости, улучшение физических свойств ПАц, а также несложность обработки расширяет масштабы его приложений и открывает новые перспективы в промышленности.

Миниатюризация компонентов в электронных твердотельных схемах до размеров молекулярного уровня делает перспективным применение данных полимеров в различных устройствах электротехнического и электронного оборудования и электроприборостроения.

Полиацетилен может использоваться в качестве антистатического материала, органических светодиодах, исполнительных устройствах, суперконденсаторах, химических источниках тока, биосенсорах, гибких прозрачных дисплеях, электромагнитных экранах. Полимерные листы модифицированного полиацетилена преобразуют световую энергию в электрическую с КПД близким к КПД кремниевых солнечных батарей.

СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ ПО ЩЕЛОЧНОМУ МЕТАЛЛУ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ

¹Ковынева Н.Н., ²Зубцова К.С., ³Новожилов Е.П.,
¹Ефанова В.В., ⁴Дуброва Т.В.

¹ ФГОУ ВПО Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

² ЗАО «Электроисточник», г. Саратов

³ ЗАО «ЭСМА», г. Троицк, Московская обл.

⁴ ФГБУН Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

Поиск и исследование новых твердых суперионных проводников является перспективной и быстро развивающейся областью электрохимии, поскольку их применение в качестве твердых электролитов в различных вариантах электрохимических преобразователей энергии гарантирует отсутствие протечек и высыхания электролита и делает возможным использование в качестве корпусов контейнеров низкого давления, тем самым значительно облегчая их конструкционное исполнение. Также к достоинствам твердых полимерных электролитов (ТПЭ) можно отнести возможность сборки электрохимических устройств в едином технологическом цикле без применения сепаратора.

Работа посвящена получению новых твердых полимерных электролитов на основе полимерной матрицы полиакрилонитрила (ПАН) и солей щелочных металлов с высокой ионной проводимостью и удовлетворительными физико-механическими характеристиками, а также исследованию их электрохимических характеристик различными методами.

Образцы ТПЭ были получены методом налива полимерной композиции на стеклянную поверхность. Электропроводность полученных образцов исследовалась методом электрохимического импеданса импедансметром Z-350 фирмы «Elins» в интервале частот от 0,1 кГц до 100 кГц в герметичных двухконтактных ячейках с титановыми электродами в диапазоне температур. Анализ полученных данных проводился

графоаналитическим методом. Для проверки правильности расчетов использовалась компьютерную программу EIS Spectrum analyser. Сравнение результатов, полученных графоаналитическим методом и с помощью компьютерной программы, показало расхождение полученных данных в среднем на 5%. При оптимальном соотношении ПАН и солей щелочных металлов наблюдалась максимальная проводимость $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 298 К. Построены температурные зависимости электропроводности ТПЭ на основе системы ПАН – соли щелочных металлов и определены значения энергии активации электрической проводимости.

Литература

1. Михайлова А.М., Сигейкин Г.И., Новожилов Е.П., Ковынёва Н.Н. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 4 : тез. докл. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – 600 с.
2. Е.П. Новожилов, Н.Н. Ковынёва, А.С. Моцарь // Актуальные проблемы электрохимической технологии. сборник статей молодых ученых. Том II. Саратов – ГАОУ ДПО «СарИПКИПРО», 2011. – с. 119-122.

НАНОРАЗМЕРНАЯ ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТРИБОСОПРЯГАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ

Сахаров В.В., Фролов Н.Н., Басков П.Б., Ребриков В.А.,
Кочубеева С.Л., Мосягина И.В., Пережилин В.А.,
Суханов М.С., Шарипова М.А.

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт
химической технологии», г. Москва, baskov58@mail.ru

При создании новых композиционных материалов, работающих в экстремальных условиях, важное место занимает физико-химическое конструирование их поверхности. Необходимым условием становится замена «дефектных» по определению (неравновесный состав, нестационарность технологических процессов и т.д.) поверхностных слоев более устойчивыми к внешним воздействиям состояниями. Применяемые в настоящее время микроразмерные защитные покрытия, в большинстве случаев, малоэффективны в условиях радиационных, термических, ударных и других экстремальных воздействий. Кроме того, основу технологии их получения составляют, в основном, физические методы, существенными недостатками которых являются невозможность формировать покрытия на сложнопрофильных изделиях и высокая стоимость технологического процесса. Представляется, что наиболее универсальной технологией функционального конструирования может стать наноразмерная химико-структурная модификация поверхности неорганических материалов [1].

В настоящем докладе развиваются представления наноуровневой оксидной химико-структурной модификации сложнопрофильных поверхностей различных материалов, используемых в экстремальных условиях эксплуатации. Развиваемое в ОАО «ВНИИХТ» направление позволяет производить оксидное модифицирование поверхности более чем пятьюдесятью различными химическими элементами в произвольных, нестехиометрических соотношениях оксидов данных элементов. Результат достигается в неравновесных процессах термодеструкции карбоксилатов модифицирующих элементов. Применяемые химические методы, в отличие от

физических, позволяют наносить слои наноразмерного масштаба на изделия различной конфигурации фактически без изменения их размеров, оставаясь в пределах конструктивных допусков, в том числе и для трибосопрягаемых поверхностей сложного профиля. Разработанная технология совмещает в себе достоинства химической технологии и возможность формирования многокомпонентных оксидных покрытий. Наноразмерные оксидные слои отличаются тугоплавкостью, твердостью и стойкостью к радиационному воздействию, что повышает эксплуатационные характеристики изделий. Многолетний положительный опыт использования уран-оксидных покрытий, полученных по данной технологии, в реакторных камерах деления, свидетельствует о высокой стойкости химико-структурно модифицированных поверхностей к экстремальным температурным и радиационным воздействиям [2,3].

Процесс химико-структурной модификации реализован для сложнопрофильных поверхностей металлических, стеклянных, кварцевых, керамических изделий. Наноразмерный модифицированный слой, получаемый в результате однократной реализации технологического процесса, имеет толщину 50...100 нм, а при многократном повторении процесса термодеструкции более 300...600 нм. Размерная и структурная характеристика наноразмерных слоев произведена по их спектрам в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазоне на основе измерения спектров пропускания и отражения методом волоконо-оптической спектроскопии. Для кварцевого стекла, поверхностно-модифицированного (трехкратно) оксидирующей-иттриевой композицией зеркальная составляющая прямого светопропускания в широком спектральном диапазоне увеличивается в 6 раз при исходной шероховатости поверхности $R_a = 0,63$. Собственная шероховатость модифицированного слоя менее 3 нм (метод атомно-силовой микроскопии). Определенное «выравнивание» поверхностного рельефа выгодно отличает химико-структурную модификацию от физических методов нанесения покрытий, которые, как правило, копируют (наследуют) поверхностную структуру подложки.

Выявленные факторы заглаживания «нано»-рельефа поверхностей, модифицированных многокомпонентными оксидами с высокой твердостью, оказались весьма

существенными для трибосопрягаемых поверхностей сложного профиля. В условиях сухого трения они обладают износостойкостью порядка 10^{-9} (толщины износа к длине пути трения), что на порядок превосходит износостойкость стальных подложек. Следует ожидать большего увеличения износостойкости в условиях трения в смазке, так как модифицированные слои эффективно удерживают компоненты смазывающих веществ.

Термостойкость изделий с наноуровне-модифицированной поверхностью связана с несколькими факторами: формируемые оксидные слои выдерживают нагрев до 1500°C , а многокомпонентность их состава позволяет сблизить термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) основного материала и модифицированного оксидного слоя. Характерным для химико-структурной модификации является образование переходного диффузионного слоя между оксидной компонентой модифицированного слоя и подложкой, имеющего толщину порядка десятков нанометров. Наличие переходного слоя и ограниченность толщины оксидных слоев наноразмерами обуславливает дополнительный ресурс термостойкости композиционного изделия, включающих, в том числе, трибосопрягаемые поверхности. Важным установленным фактом является отсутствие для металлических изделий с оксидной наномодифицированной поверхностью явлений диффузионной сварки в условиях экстремально высоких давлений при статических и ударных воздействиях.

Наноуровневая химико-структурная модификация сложно-профильных изделий включает инновационные возможности при создании композиционных материалов для атомной, гражданской и военной отраслей. Разработанные технологические процессы могут быть масштабированы для условий автоматизированных производств.

Литература:

1. Сахаров В.В., Басков П.Б., Берикашвили В.Ш., Ивкина О.В., Косов Д.Е., Мосягина И.В., Фролов Н.Н., Шарипова М.А. Оксидная наноуровневая модификация поверхности неорганических материалов// Наноинженерия.2011. № 6. С.15-25.

2. Басков П.Б., Бударгин Л.В., Косов Д.Е., Моисеев С.Ю., Федоров В.Д. Новая технология изготовления электродов камер деления для приборов контроля нейтронного потока.// Сборник докладов научно-технической конференции Датчики и детекторы для АЭС «ДДАЭС-2004», Пенза, 2004.С.262-264.

3. Шаталов В.В., Басков П.Б., Сахаров В.В. Разработка технологии наносборки многокомпонентных оксидных покрытий датчиков ионизирующих излучений для систем управления и защиты реакторов АЭС.// Белая книга по нанотехнологиям. М.: Издательство ЛКИ, 2008.С.77.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ НА АДАПТИРУЕМОСТЬ ТИТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

¹Стенина Е.В., ¹Свиридова Л.Н., ²Стенин В.Ф.

¹МГУ им. Ломоносова, г. Москва

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

Титан и его сплавы являются уникальными, находящими широкое применение биосовместимыми материалами. Механические и адаптивные свойства поверхностей этих материалов приобретают первоочередную важность в связи с их широким использованием в стоматологии и хирургии.

Наиболее важным механическим свойством является твердость, поэтому вместо чистого титана в медицинской практике часто используют более твердые его сплавы. Однако многие компоненты таких сплавов (алюминий, ванадий) являются ядовитыми, поэтому более предпочтительными представляются поиски путей повышения твердости чистого титана. Один из разработанных и уже практически используемых для этой цели способов заключается в применении к титану особых методов механической обработки, которые состоят в особых способах пластической деформации (комбинированная деформационная обработка, состоящая из интенсивной пластической деформации и прокатки).

Указанные методы позволяют значительно улучшить механические свойства титана, в частности существенно повысить твердость. При этом кристаллическая структура титана также изменяется становясь мелкозернистой. Другим важнейшим свойством подобных материалов является коррозионная стойкость. Для ее повышения изделия из титана подвергают различным видам химической и электрохимической обработки для формирования анодной окисной пленки.

Задача экспериментального исследования состояла в сравнении электрохимического поведения образцов исходного крупнозернистого (КЗ) титана и полученного при интенсивной пластической его деформации ультрамелкозернистого (УМЗ)

титана. Поверхность этих образцов подвергалась четырем различным видам химической и механической обработки (полировка, обработка пассивирующими агентами, пескоструем). Исследование проведено в растворе Рингера близком по составу к плазме крови. Схема экспериментального исследования состояла из нескольких этапов:

1. Измерение стационарного потенциала, устанавливающегося в растворе в течение 40-80 мин.
2. Измерение циклических вольтамперных зависимостей (ЦВА).
3. Снятие линейных поляризационных кривых от стационарного потенциала.
4. Катодная и анодная предобработка электродов, затем измерение ЦВА.

Сравнение количественных характеристик изученных образцов проведено в таблице.

Таблица – Значения токов саморастворения (I_c), токов в пассивной области ($I_{пас}$) и зарядов 8 циклов (Q) для образцов Ti крупнозернистого (КЗ) и ультрамелкозернистого (УМЗ), подвергнутых различным способам предобработки поверхности

Способ обработки	I_c , мкА/см ² (из E , lgI)			$I_{пас}$, мкА/см ² (при $E = E_{ст} + 0.1В$)			Q , мкКл (8 циклов)		
	КЗ	УМЗ	КЗ/УМЗ	КЗ	МЗ	КЗ/УМЗ	КЗ	УМЗ	КЗ/УМЗ
P	0.11	0.02	5.5	0.01	0.04	0.25	13.9	28.1	0.5
HF	0.04	0.02	2.0	0.07	0.05	1.4	-	-	-
HF-HNO	0.06	0.03	2.0	0.04	0.12	0.3	23.8	10.5	0.2
PS	0.21	0.13	1.6	0.34	0.16	2.1	581.8	77.1	3.3

Полученные результаты свидетельствуют:

1. Циклирование в интервале ± 0.2 В от стационарного потенциала приводит к снижению токов и достижению стабильного состояния, которое воспроизводится после всех экспериментов.

2. При контакте с раствором Рингера и в ходе экспериментов потенциалы сдвигаются в положительную сторону.

3. Стационарные потенциалы и потенциалы после достижения стабильного состояния после циклирования более

отрицательны для УМЗ титана для полированных и обработанных плавиковой кислотой образцов и близки для остальных способов обработки.

4. Заряд необходимый для достижения стабильного состояния для всех (кроме пескоструя) видов обработки поверхности в 2-5 раз ниже для КЗ. Обратное отношение для пескоструйной обработки объясняется меньшей твердостью КЗ титана.

Выявленные различия безусловно свидетельствуют о различных свойствах защитных окисных слоев на титане разного объемного строения. Очевидно, что формирование окисного слоя происходит более активно в случае УМЗ титана. Вероятно, толщина окисного слоя в этом случае больше, что обуславливает меньший ток саморастворения УМЗ титана, что должно в результате приводить к возрастанию адаптивности изделий из титана с этой структурой.

Дальнейшее исследование, важное как с позиций фундаментальной, так и прикладной науки, безусловно должно включать изучение этих слоев и выявление закономерностей, связывающих объемные свойства металлической фазы и свойства формируемого на ее поверхности окисного слоя. Подобный подход может привести к разработке методов подготовки титановых изделий, обеспечивающих максимальную адаптивность к биологическим средам.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗЕРНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПСЕВДООЖИЖЕННЫХ СЛОЕВ

Мелешко В.Ю., Грек В.О.

Военная академия РВСН имени Петра Великого, г. Москва,
vladmelve@rambler.ru

Известно, что высокоскоростные газовые струи могут вводиться и контролируемым образом распространяться в псевдоожигенных (кипящих) слоях различных видов [1]. Применение технологий, основанных на этом принципе, может быть успешно использовано для очистки продуктов сгорания твердых ракетных топлив (ТРТ) от CO , H_2 и углеводородов, а также HCl при испытаниях и утилизации РДТТ.

Дожигание продуктов сгорания путем подачи сжатого воздуха в эжекторные системы и камеры дожигания оказалось затратным процессом по стоимости вследствие повышенных габаритов проточных трактов и по времени из-за длительной закачки воздуха в расходные емкости. При разработке новых процессов сжигания горючих в промышленной теплоэнергетике была обнаружена возможность дожигания продуктов неполного сгорания в псевдоожигенном слое с помощью регенерируемых оксидов металлов в качестве зернистых материалов слоя, которые восстанавливаются с передачей кислорода продуктам неполного сгорания. При этом «умный» зернистый материал с восстановленным металлом сохраняется и может быть использован для регенерации оксида [2]. Не исключается также вариант отложенной регенерации оксида с предшествующим съемом тепла.

В этой связи могут представлять интерес многофункциональные зернистые материалы псевдоожигенного слоя, активные компоненты которых сочетают в себе окислительные и нейтрализующие возможности. К таким компонентам можно отнести пероксиды щелочноземельных металлов CaO_2 , MgO_2 , ZnO_2 и перкарбонат натрия. В другую группу входят нитраты щелочных и щелочноземельных металлов. Общими свойствами этих соединений являются термическое разложение при повышенных температурах с выделением кислорода и образование сорбирующего HCl остатка. Для сохранения

возможности теплосъема с отложенным использованием активные материалы помещают, например, по пропиточной технологии, в зернистые твердые пористые носители типа гранул из оксида алюминия, применяемые при изготовлении катализаторов.

Применительно к работе зерен в качестве сорбентов HCl необходимо учитывать физико-химические свойства хлоридов (табл.1) при повышенных температурах, которые могут влиять на агломерируемость и работу зернистого материала при последующих операциях.

Таблица 1 – Характеристики хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов

Хлорид	Плотность	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/л при 20°С
$NaCl$	2,16	801	1413	35,7(10°С)
$BaCl_2$	3,92	960	1830	31,2
$CaCl_2$	2,51	782	>1600	74,5
$MgCl_2$	2,32 безв.	714	1412	543
$ZnCl_2$	2,51	292	756	4320 (25°)

Поскольку активные материалы будут находиться в объеме структурообразующего носителя, то взаимодействие с материалом носителя также будет оказывать влияние на поведение хлорида, т.е. возможно загущающее действие на хлорид.

Ряд известных промышленных сорбентов HCl разработан с использованием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (в исходном состоянии карбонатов или бикарбонатов) [3]. Доработка их для получения пероксидов, например, с использованием 30% перекиси водорода позволит получить требуемый окислительный материал.

В настоящее время также проявляется интерес к кальций-алюминатным системам в качестве структурной основы носителей катализаторов и сорбентов. Из смеси порошков CaO и Al_2O_3 при температуре около 1000°С образуется однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$, который при 1200°С переходит в более насыщенное известью соединение

$12CaO \cdot 7Al_2O_3$, а затем в трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ (рисунок 1)

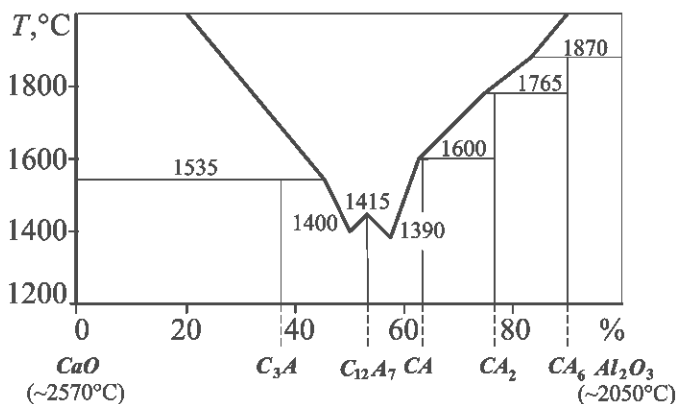


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы $CaO-Al_2O_3$

Проведенный анализ возможностей применения твердых зернистых окисляющих и сорбирующих материалов для дожигания продуктов сгорания твердых топлив вместо подачи воздуха показывает, что в результате такой замены могут быть достигнуты:

- упрощение инфраструктуры стенда для сжигания двигателей;
- исключение образования водных стоков;
- внедрение мобильных установок сжигания с полным циклом очистки продуктов сгорания;
- улучшение условий труда на установках сжигания (сухой процесс охлаждения и нейтрализации);
- использование тепловой энергии струи для реальных потребителей.

Новые зернистые материалы для аппаратов с псевдоожиженным слоем могут быть материалами двойного назначения и использоваться не только для дожигания и нейтрализации продуктов сгорания, но и применяться в общей промышленной энергетике и цветной металлургии для очистки дымовых газов.

Литература

1. Шахова Н.А., Минаев Г.А. Аэродинамика струи в псевдооживленном слое. ИФЖ, 1970, Т.19, №5.
2. Kronberger B. Modeling Analysis of Fluidized Bed Reactor Systems for Chemical-Looping Combustion//Dissertation, Technischen Universitat Wien, 2005.
3. Kanazirev V.I. Wide Mesoporous Alumina Composites having Trimodal Pore Structure//Patent Application 20090060811, C01B7/00.

**Энергообеспечение функционирования УМ
в экстремальных условиях**

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА, РАБОТАЮЩИХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ванников А.В., Тамеев А.Р., Горбунова Ю.Г.,
Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва van@elchem.ac.ru

За последние 20 лет накоплен богатый научный задел в исследовании и разработке полимерных солнечных батарей [1,2]. Показано, что полимерные полупроводники как с системой сопряженных участков цепи [2,3], так и не содержащие такие участки [4,5,6] способны проявлять фотовольтаический эффект, на котором основана работа солнечной батареи. В полимере должны присутствовать фотоактивные группы, обеспечивающие поглощение света, фотогенерацию и транспорт свободных носителей заряда. Предложены способы формирования дополнительных фотоактивных центров в полимерной композиции в результате фотохимических реакций [4,5]. Установлена корреляция между параметрами солнечной батареи и структурой полимерной пленки, которая зависит от условий ее изготовления [6]. Выявлена перспективность полимерных композиций, включающих наноразмерные структуры различного строения. В частности, J-агрегаты органических молекул, самоорганизующиеся в полимере в виде ленточных нанокристаллов (нанофибрилл), на порядок величины повышают подвижность носителей заряда и ток в фотопреобразователе [7]. Аналогичным образом введение углеродных нанотрубок в полимерный слой повышает подвижность носителей заряда (ток) [8]. Введение молекул порфирина металла в полимерную композицию позволяет изменить тип основных носителей заряда в полимерной композиции и изготовить фотопреобразователь на основе гетероперехода с повышенной фоточувствительностью [9]. Предложен метод формирования металлических нанокластеров между полупроводниковым электродом и фотоактивным полимерным слоем, который дает

увеличение эффективности фотовольтаического преобразования [10]. Новизна проводимой в настоящее время работы заключается в применении в фотовольтаических преобразователях полимерных композитов, в фотоактивный слой которых вводят краунзамещенные порфирилаты металлов. Изготовлены лабораторные образцы полимерной солнечных батарей с фотоактивным полимерным слоем, включающим фуллерены, и краунзамещенные порфирилаты металлов, к.п.д. фотопреобразования изготовленных солнечных батарей составляет 4,4%.

Особым свойством полимерных фотовольтаических устройств является возможность их изготовления на гибких субстратах большой площади. Это позволяет изготавливать источники электричества практически любой формы, например, в виде складного зонтика, и получать электроэнергию для питания различных электронных устройств в экстремальных условиях, когда другие источники электричества недоступны. Расчеты показывают, что для получения мощности в 10 Вт требуется площадь источника 0.25 м² при средней дневной интенсивности солнечного света. При этом стоимость 1 кВт.час составит 6.8 руб. при ожидаемом сроке работы разработанных преобразователей 30000 ч.

1. A.V.Vannikov and T.S.Zhuravleva. "Solar energy conversion based on polymers". J. Molec. Electronics. 1989. V.5. №1. P.63-70.

2. А.Р. Тамеев, Т.С. Журавлева, А.В. Ванников и др., "Фотоэлектрические свойства полифениленсульфида". Высокомолек. соед. А. 1987. Т.29. №10. С. 2186-2194.

3. A.R. Tameev, S.V. Novikov, A.V. Vannikov et al. "Charge Mobility and Photovoltaic Behavior of МЕН-PPV Films Prepared by Various Methods". In: Conf. Record of the IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. 2006. V.1. P.244 – 246.

4. А.Р. Тамеев, А.Ю. Крюков, А.В. Ванников. "Фотопреобразователь на основе полигидроксиаминоэфира, допированного галогенсодержащими молекулами". Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. №3. С.330-333.

5. А.Р. Тамеев, Е.Б. Хайлова, А.В. Ванников. "Фотохимическая сенсбилизация фотопреобразователя на основе полигидроксиаминоэфира". Высокомолек. соед. Б. 1997. Т.38. №1. С.127-130.

6. A.R. Tameev, A.A. Kozlov, A.V. Vannikov, and A.N. Lachinov. In: Photovoltaic and Photoactive Materials - Properties, Technology and Applications. NATO Science Series. 2002. V.80. P.285-288.

7. A.R. Tameev, A.V. Vannikov, H.F.M. Schoo. "Charge mobility and photovoltaic behaviour of carbocyanine dye layers deposited by thermal evaporation in vacuum". Thin Solid Films. 2004. V.451-452. P.109-111.

8. А.Р. Тамеев, Л.Я. Перешивко, А.В. Ванников. "Электрофизические свойства композитных пленок из поли-N-винилкарбазола и углеродных нанотрубок". Высокомолек. соед. А. 2009. Т.51. №2. С.235-240.

9. В.А. Колесников, М.Г. Тедорадзе, А.Ю. Чернядьев, А.В. Ванников, А.Ю. Цивадзе. "Фотовольтаические преобразователи на основе мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфината палладия(II)". Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. №2. С.135-141.

10. V.A. Kolesnikov, A.R. Tameev, V.I. Zolotarevsky, A.V. Vannikov, et al. An influence of a sub-nanometer thick metal interlayer between TCO and polymer composition layers on photovoltaic behavior. In: Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2004. (Paris, France).

УПРАВЛЯЕМЫЙ ГИБРИДНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА ДЛИТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ С МДМ-СТРУКТУРАМИ И СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

¹А.М.Михайлова, ²Н.В.Прудников, ²Г.И.Сигейкин,
^{2,3}В.А.Чернов, ²Е.А.Леонова

¹ФГОУ ВПО Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

³ФГУП «ФЭИ им. Лейпунского», г. Обнинск

Важным элементом автономной микросистемной техники являются источники энергии. В качестве источников энергии, как правило, используется основной источник энергии, дополненный устройствами восполнения (энергосбережения) и накопления энергии. Выбор источника энергии основывается на сопоставлении удельной энергии и удельной мощности источника, приведенной к единице массы, объема или площади источника. В качестве основного источника в настоящее время чаще всего используются ионно-литиевые перезаряжаемые батареи, т.е. химические элементы. При условии обеспечения радиационной безопасности, в устройствах, применяемых в специальных или экстремальных условиях, могут использоваться источники ядерной энергии. Источники такого типа наиболее долговечны и не требуют устройств восполнения энергии.

Для существенного повышения коэффициента полезного действия (КПД) источника ядерной энергии, в качестве преобразователя ядерной энергии в электрическую предложены наноструктуры металл-диэлектрик-металл (МДМ-структуры) с характерной толщиной слоев 10 нм. Принцип действия источника энергии на основе МДМ-структур основан на разном выходе вторичных электронов в тяжелых и легких металлах при облучении их первичными тяжелыми заряженными частицами, выходящими из тонкого слоя альфа-активного или делящегося

вещества. Металлический слой с большим выходом вторичных электронов является эмиттером, металлический слой с меньшим выходом вторичных электронов – коллектором. Между эмиттером и коллектором располагается твердый диэлектрик. Эмиттер и коллектор подключают к сопротивлению нагрузки, образуя замкнутую электрическую цепь.

Располагая на длине пробега первичной заряженной частицы несколько сотен подобных МДМ структур, в которых эмиттеры и коллекторы соединены параллельно, получают источник энергии, обладающий следующими ожидаемыми характеристиками:

- КПД – до 20-30%;
- энергетическая емкость – до 10 ГДж/кг;
- мощность – до 25-30 Вт/кг;
- объем – от 10^{-3} - 10^{-2} см³ и выше.

Для периодического повышения мощности, источник тока на основе МДМ-структур может использоваться совместно с накопителем энергии – суперконденсатором, образуя гибридный источник тока. Задача накопителя энергии – выдавать энергию потребителю в течение относительно короткого времени (от долей секунд до нескольких часов), задача источника тока – постоянная «подзарядка» накопителя энергии. В составе предлагаемого гибридного источника тока целесообразно использовать суперконденсатор с низким током утечки (доли микроампера), работающий при относительно низких температурах. Кроме этого, источник тока позволяет управлять режимом его работы и параметрами с учетом режима работы потребителя энергии.

Таким образом, достоинствами предлагаемого гибридного источника тока являются:

- миниатюрность;
- большой срок службы, обусловленный большим периодом полураспада используемых источников ядерной энергии;
- высокий КПД;

возможность управления режимом его работы и параметрами работы с учетом режима работы потребителя энергии.

Цель доклада – исследования гибридного источника тока длительного использования на основе преобразователя энергии

с МДМ-структурами и суперконденсатора для обоснования его оптимального состава и параметров.

В источниках тока использовались МДМ-структуры W-Al₂O₃-Al со следующей толщиной слоев: W – 10 и 30 нм, Al₂O₃ – 50 и 100 нм, Al – 10 и 20 нм. Для нанесения слоев применялись два метода:

- электроннолучевое распыление в высоком вакууме (слои Al и Al₂O₃);

- электроннолучевое и магнетронное ионно-плазменное распыление (слои W).

Полученные экспериментальные и расчетные результаты в обоснование оптимального состава и параметров МДМ-структур позволяют сделать следующие выводы.

1. Количество вторичных электронов в МДМ-структурах (слой алюминия был напылен первым), которые выходят из слоя алюминия и приходят в слой вольфрама при облучении осколками деления и альфа-частицами, хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными по выходу вторичных электронов из тонких пленок тяжелых металлов.

2. Ток в МДМ-структуре практически линейно зависит от плотности потока первичных заряженных частиц и практически не зависит от их энергии, что соответствует имеющимся теоретическим данным.

3. Оптимизация состава источников тока, основой которых являются тонкослойные МДМ-структуры, проводилась с учетом эмиттерных и коллекторных свойств различных металлов, удельных сопротивлений диэлектриков и способов изготовления МДМ-структур. Наилучшими эмиттерными свойствами обладают тяжелые металлы, наилучшими коллекторными свойствами – легкие металлы. Были выявлены особенности получения слоев вольфрама (тяжелый металл) методом электронно-лучевого напыления. Особенности связаны с наличием примесей углерода в вольфраме, которые приводят к образованию углеродных проводящих каналов, а также свойствами окиси вольфрама WO₃, которая может присутствовать в качестве переходного слоя на границе слоев W и Al₂O₃. В связи с этим сопротивление образцов, в которых ближайшим к подложке был слой из алюминия, составляет

несколько сотен Ом при расчетном сопротивлении порядка 10 ГОм. Для решения проблемы низкого сопротивления МДМ-структур слой вольфрама может быть заменен на слой золота.

4. Ток в МДМ-структуре при облучении осколками деления практически не изменяется при изменении толщины слоя вольфрама от 10 до 30 нм, изменении толщины слоя оксида алюминия от 100 до 50 нм, изменении толщины слоя вольфрама от 10 до 20 нм. Это согласуется с теоретическими данными по пробегам вторичных электронов в веществе. В слоях вольфрама и алюминия толщиной более 10 нм практически наступает равновесие между количеством рожденных и поглощенных вторичных электронов. Оптимальная толщина слоя вольфрама (золота) как эмиттера и алюминия как коллектора составляет 10 нм, оптимальный материал эмиттера - золото. Оптимальная толщина слоя оксида алюминия как диэлектрика должна быть уточнена дополнительно после изготовления МДМ-структур Au-Al₂O₃-Al оптимальным методом и определения сопротивления этих образцов. На данный момент сопротивление МДМ-структур W-Al₂O₃-Al, в которых первым напылен слой вольфрама, составляет 0.2-0.3 ГОм, что ниже расчетного сопротивления (порядка 10 ГОм). Сопротивление определяет напряжение в МДМ-структуре при облучении первичными заряженными частицами. Необходимо учитывать также возможный поверхностный ток утечки между металлическими слоями. Для изучения этого эффекта в методических целях целесообразно изготовить МДМ-структуры с другими площадями слоев, а также с «толстым» диэлектриком – порядка 1 мкм.

5. На основе данных по энергетическим потерям первичных заряженных частиц в веществе можно оценить количество слоев в многослойной МДМ-структуре. При перпендикулярном падении осколка деления на МДМ-структуру количество МДМ-структур составит ≈ 125 . Оцененное количество слоев металла в многослойном источнике составляет 250 (по 125 слоев эмиттера и коллектора), при облучении осколками деления и около 1000 слоев при облучении альфа-частицами. Количество слоев диэлектрика равно количеству слоев металла. Аналогично при перпендикулярном падении альфа-частицы на МДМ-структуру количество МДМ-структур составит ≈ 500 . Оцененное

количество слоев металла в многослойном источнике составляет 1000 (по 500 слоев эмиттера и коллектора), количество слоев диэлектрика равно количеству слоев металла.

В целях использования в составе гибридных источников тока были исследованы гетерогенные системы электронный проводник – ионный проводник на основе саже-графитовой смеси и твердых электролитов: Ag_4RbJ_5 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве полимерных связующих применялись раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА), раствор поливинилового спирта (ПВС) в ДМФА, раствор поливинилбутираля (ПВБ) и раствор тетрацианохинодиметана (ТЦХМ) в этом же растворителе. Для улучшения электрических характеристик макетов ионисторов в электродную массу добавлялись металлы: титан, никель.

Физико-химическое изучение твердых электролитов и их смесей с дисперсными электропроводными фазами производилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3М в CuK_α –излучении при скорости сканирования брэгговского угла 0,5-2 град/мин. Фотографирование микроструктур производилось с помощью устройства МКУ-40.

Для исследования электрических и электрохимических характеристик ионисторов применялся гальваностатический метод, с помощью которого снимались как стационарные вольтамперные характеристики (ВАХ), так и нестационарные зависимости напряжения заряда-разряда от времени. Эти эксперименты производились на потенциостате П-5848 с графопостроителем Н 306.

Импедансометрические параметры ионисторов измерялись на мосте переменного тока Р-521 в диапазоне частот $f = 10 - 100$ кГц.

В результате разработан оптимальный состав распределенного электрода на основе двойной соли серебра. Вольтамперные характеристики такого электрода подтверждают перспективность использования этой системы при создании накопителей энергии при реализации равномерности распределения дисперсной фазы электропроводных Ag-частиц по объему распределенного электрода. Выполненные исследования позволили сделать вывод о хорошей

совместимости электрических характеристик источников тока (напряжение, внутреннее сопротивление) на основе МДМ-структур с характеристиками исследованных ионисторов.

Следующим этапом в создании гибридных источников тока являются исследования систем, которые содержат не одну МДМ-структуру, а несколько десятков или сотен МДМ-структур в сочетании с суперконденсатором.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ И ИНФОРМАЦИИ

¹Михайлова А.М., ¹Колоколова Е.В., ²Сигейкин Г.И.,
¹Михайлов Д.О.

¹ ГОУВПО Саратовский государственный технический
университет им. Ю.А.Гагарина, г. Саратов

² ФГБУН Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

В последнее время резко возрос интерес к различным типам протонпроводящих материалов, поэтому поиск новых полимерных композитов, обладающих высокой протонной проводимостью при низких температурах, и исследование их свойств, является одной из приоритетных задач ионики твердого тела.

Твердые протонные проводники (H^+ ТЭЛ) на основе фосфорновольфрамовой (ФВК), фосфорномолибденовой (ФМК) гетерополикислот и производных сульфокислот (ССК) проявляют высокие транспортные свойства в присутствии структурной или адсорбированной воды.

Настоящая работа посвящена синтезу полимерных композитов на основе фосфорновольфрамовой (ФВК), фосфорномолибденовой (ФМК) гетерополикислот и производных сульфокислот (ССК) и исследованию электрохимических свойств гетероперехода титан-композит методом импедансной спектроскопии.

Полимерные композиты получали путем взаимодействия водного раствора ПВС с рассчитанным количеством сульфо- и гетерополикислот. Полученная смесь формовалась и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней. Полученные образцы представляли собой пластичные пленки с заданной толщиной. Все полимерные композиты гомогенны.

Измерение электропроводности полимерных композитов проводили методом импедансной спектроскопии в диапазоне 100–100000 Гц в электрохимической ячейке: Ti/ полимерный

композит /Ti. при 298K и относительной влажности Н=52%. Экстраполяцией высокочастотной области годографа на ось активных сопротивлений определялось полное сопротивление системы. Порядок полной проводимости ($\sigma_{\text{полн.}}$) для полученных образцов составляет $10^{-3} \div 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Используя графоаналитический метод и метод оптимизации, была выбрана эквивалентная схема и рассчитаны электрохимические параметры.

Изучено влияние относительной влажности на величину электропроводности композитных материалов. Все композиты (за исключением композита с ФМК) обладают высокой ионной проводимостью. По мере увеличения влажности проводимость растет.

Исследована температурная зависимость проводимости методом импедансной спектроскопии. Определены значения энергии активации проводимости для исследуемых композитов.

В результате проведенных исследований выбран оптимальный состав полимерных композитов на основе ПВС-ССК и ПВС-ФМК, который при наличии удовлетворительных механических свойств обладает высокой протонной проводимостью и в дальнейшем может быть использован в качестве твердого электролита в электрохимических приборах и устройствах.

Уникальность свойств протонпроводящих композитов заключается в том, что, являясь поставщиком протонов, они служат стимулятором изменения оптических и электрических свойств переходных металлов. Например, в электрохимической ячейке $\text{Pd} | \text{H}^+ \text{ ТЭЛ} | \text{WO}_3$ при катодной поляризации WO_3 электрода возникает электрохромный эффект, который может быть положен в основу создания электрохромного индикатора. Одновременно на несколько порядков увеличивается проводимость. Продукт катодной реакции H_xWO_3 является протонным проводником, т.к. ячейка циклируется в пределах 10^6 циклов. Эта же ячейка может быть использована и в качестве сенсора на водород, как с оптической, так и с электрической индикацией, например, для водородной энергетики, который можно использовать в полевых условиях.

НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ И НАНОГРАФИТА

¹Ковынева Н.Н., ¹Михайлова А.М., ²Сигейкин Г.И., ³Ткачев А.Г.

¹ ФГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

² ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, г. Москва

³ ФГОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

В условиях интенсивного развития микроэлектроники, автономной компьютерной, аэрокосмической и бытовой техники, требующего все большего количества источников энергии с максимальной энергоемкостью, стабильностью и длительностью эксплуатации, поиск новых, а также модернизация известных перспективных материалов для электродов химических источников тока с высокими удельными характеристиками является актуальной и важной задачей. Известно, что в случае обратимой работы электрода в целях улучшения подвода тока и формирования электропроводной матрицы в состав активной массы электрода добавляют углеродный материал – сажу или графит. Подбором оптимальных соотношений компонентов в электроде можно регулировать его электрические характеристики. Путем введения в катодные материалы ХИТ ацетиленовой сажи ПЭ-100 либо спектрально чистого графита можно значительно повысить диапазон рабочих токов (на порядок).

В работе исследовалась возможность использования нанографитных материалов в качестве добавок в состав катодной массы с целью расширения диапазона используемых плотностей тока и увеличения электрохимической емкости катодного материала. Для исследования электрохимических характеристик были изготовлены так называемые «распределенные электроды», представляющие собой смеси порошкообразного электродного и углеродного материалов с полимерным связующим в различных соотношениях. В качестве

углеродных материалов использовалась саже-графитовая смесь (сажа ПМЭ-90 и пиролитический графит), а также исследуемый нанографитный материал, имеющий следующие физические характеристики: энергия абсорбции более 21 кДж/моль; микропористая структура – 10 - 500 Å; размер ячеек – 100 - 500 Å; развитая поверхность – 1500 м²/г.

Разрядные кривые исследуемых образцов имеют устойчивую разрядную площадку. Разность между ЭДС и напряжением разрядной площадки при токах меньших 50 мкА/см² не превышает 50 мВ, что важно для устойчивой работы источника питания электронного прибора.

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что при замене в составе катодной массы, включающей оксиды и сульфиды элементов с переменной валентностью, саже-графитовой смеси на нанографит внутреннее сопротивление системы резко понижается, что приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик, а именно увеличению электрохимической емкости в 5 – 10 раз и увеличению плотностей тока на порядок.

Литература

Григорьева О. Ю. // ЭХЭ - 2005: Материалы VI Международной конференции. Саратов. 2005. С. 102. Ковынева Н.Н., Архипова Н.В., Михайлова А.М., Ткачев А.Г. // Материалы XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Новочеркасск. 2010.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адамов Г.Е.	30
Артамонова Л.Д.	19
Бабонина Д.В.	32
Барачевский В.А.	27, 59
Басков П.Б.	23, 66
Бодров В.Н.	55
Больбит Н.М.	16
Бурдикова Т.В.	36
Ванников А.В.	78
Горбунова Ю.Г.	78
Гордеев С.К.	43
Графов Б.М.	40
Гребенников Е.П.	30
Грек В.О.	73
Грудинин В.А.	55
Дубова Е.А.	16
Дуброва Т.В.	9, 64
Дуфлот В.Р.	16
Ефанова В.В.	34, 64
Зубцова К.С.	64
Ивкина О.В.	23
Ивонин А.Г.	12
Ковынева Н.Н.	64, 89
Колоколова Е.В.	87
Кондратов А.П.	32
Кочубеева С.Л.	66
Курбангалеев В.Р.	30
Левченко К.С.	30
Леонова Е.А.	81
Липунов И.Н.	59
Лобанова Е.И.	16
Магомедова Т.У.	19
Мальшев П.Б.	30
Мелешко В.Ю.	73
Мелкозеров С.А.	59
Михайлов Д.О.	87
Михайлов Е.Д.	62
Михайлова А.М.	34, 62, 81, 87, 89

Мосягина И.В.	23, 66
Мушников Н.В.	5
Мясоедов Б.Ф.	2
Нестеров А.А.	47, 51
Новожилов Е.П.	64
Оборин В.А.	12
Павловец Г.Я.	36
Панич А.А.	47, 51
Панич А.Е.	47, 51
Первова И.Г.	59
Пережилин В.А.	66
Пименов Е.В.	12
Плаксин О.А.	43
Попова Г.В.	43
Порошин Н.О.	30
Прудников Н.В.	55, 81
Ребриков В.А.	23, 66
Романова И.П.	36
Саморядов А.В.	9
Сахаров В.В.	23, 66
Свиридова Л.Н.	70
Сигейкин Г.И.	9, 34, 81, 87, 89
Скворцов В.Г.	19
Стенин В.Ф.	70
Стенина Е.В.	70
Степанов В.А.	19, 21, 43
Суханов М.С.	66
Тамеев А.Р.	78
Ткачев А.Г.	89
Фролов Н.Н.	23, 66
Хомушку Г.М.	19
Цивадзе А.Ю.	78
Цыб А.Ф.	19
Чернов В.А.	81
Чернядьев А.Ю.	78
Шарипова М.А.	66
Эпштейн Н.Б.	19
Яшин А.Г.	62