

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Павлова Светлана Станиславовна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДНЫХ БРОНЗ Ti, Mo, W и МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Котванова М.К.

Ханты-Мансийск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	13
1.1 Кристаллическая структура оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама.....	13
1.1.1 Щелочные бронзы титана.....	13
1.1.2 Щелочные бронзы молибдена	15
1.1.3 Щелочные бронзы вольфрама	17
1.2 Физико-химические свойства оксидных бронз.....	19
1.3 Методы синтеза оксидных бронз	24
1.4 Новые технологии синтеза тугоплавких материалов.....	27
1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	27
1.4.2 Механосинтез	35
1.5 Области применения оксидных бронз	41
1.6 Цель и задачи исследования	42
ГЛАВА 2 Методы и методики исследования.....	44
2.1 Характеристики используемых материалов.....	44
2.2 Разработка общей методики исследований.....	44
2.3 Синтез оксидных бронз	45
2.3.1 СВС	45
2.3.2 Механосинтез	46
2.4 Рентгенофазовый анализ	47
2.5 Химический анализ.....	49
2.5.1 Методика химического анализа на содержание общего титана, молибдена, вольфрама	49

2.5.2 Методика химического анализа на содержание Ti (III), Mo (V), W(V).....	50
2.6 Пламенная фотометрия.....	51
2.7 Электронная микроскопия	53
2.7.1 Сканирующая микроскопия.....	53
2.7.2 Просвечивающая микроскопия	54
2.8 Спектрофотометрический метод определения размера частиц	56
2.9 Определение размера частиц методом лазерной дифрактографии	57
2.10 Четырехзондовый метод определения электропроводности.....	58
2.11 Определение электропроводности методом импеданса	58
2.12 Инверсионная вольтамперометрия	59
2.13 Определение энергии активации полупроводника.....	60
2.14 Измерение концентрации носителей заряда методом термо-ЭДС	62
2.15 Термический анализ.....	63
2.16 Метод яркостной пирометрии	64
ГЛАВА 3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных бронз переходных металлов.....	66
3.1 Разработка методик СВС и механосинтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама	66
3.1.1 Выбор реагентов.....	66
3.1.2 Термодинамические расчеты	66
3.2 Синтез и идентификация продуктов	68
3.3 Высокоскоростная видеосъемка процесса СВС	73
3.4 Выводы к Главе 3	78
Глава 4 Механохимический синтез оксидных бронз переходных металлов..	80

4.1 Синтез и идентификация	80
4.2 Факторы, влияющие на возможность и глубину протекания механосинтеза.....	82
4.3 Выводы к Главе 4	86
Глава 5 Физико-химические свойства полученных веществ и материалов на их основе	87
5.1 Отбор и стабилизация наночастиц оксидных бронз	87
5.2 Электрохимические свойства	92
5.3 Химическая и термическая стойкость оксидных бронз.....	100
5.4 Фототермические свойства	102
5.5 Изготовление и эксплуатационные характеристики покрытий на основе оксидных бронз	108
5.5.1 Оксидные защитные покрытия.....	108
5.5.2 Лакокрасочные покрытия.....	111
5.6 Выводы к Главе 5	115
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	117
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	119
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

Одним из перспективных направлений в химии является синтез материалов с заданным комплексом свойств. В этой связи вызывают интерес сложные оксиды d-металлов, так называемые оксидные бронзы, как основа таких материалов. Устойчивый интерес исследователей к оксидным бронзам, обозначившийся в последние годы, обусловлен рядом их физико-химических свойств. Оксидные бронзы переходных металлов представляют собой нестехиометрические соединения с общей формулой M_xTO_n , в которых $T = Ti, Mo, W, Re, Ru, V, Nb, Ta, Pt$. Содержание внедряемого элемента x находится в пределах от 0 до 1. Электроны металла M могут быть локализованы либо около атомов d-элемента – тогда оксидная бронза проявляет свойства полупроводника, либо делокализованы по подрешетке оксида – тогда бронза проявляет свойства металлического проводника. Это кристаллические вещества, обладающие следующими характерными свойствами: интенсивная (или черная) окраска и металлический блеск, металлическая проводимость или полупроводниковые свойства, стойкость к воздействию кислот-неокислителей [1 – 4]

Большинство оксидных бронз имеют искаженную структуру прототипа, т. е. оксида состава $\mathcal{E}O_2$ или $\mathcal{E}O_3$, где $\mathcal{E}$ – переходный металл. Ионы щелочного металла располагаются в пустотах или каналах кристаллической решетки, образующихся вследствие связывания октаэдров $\mathcal{E}O_6$ посредством вершин, ребер, граней [1].

Природа химических связей в кристаллах оксидных бронз переходных металлов, а также сочетание особенностей кристаллической и электронной структуры порождают большое разнообразие их электрических и оптических свойств. Щелочные оксидные бронзы давно и успешно используются в качестве компонентов различных функциональных неорганических материалов [5 – 11]. Однако следует заметить, что именно в последние годы

в связи с появлением приборной и вычислительной техники нового поколения появилась возможность зафиксировать некоторые интересные свойства оксидных бронз, не выявленные и не известные ранее [11 –17].

В то же время на пути практического применения этих фаз возникают проблемы их синтеза. Все известные на сегодняшний день методы получения оксидных бронз являются исключительно энергозатратными и продолжительными во времени [13,18 – 20].

Особый интерес представляет синтез щелочных оксидных бронз в виде высокодисперсных порошков, в том числе нанопорошков с регулируемым гранулометрическим составом и степенью дефектности. К тому же уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины зачастую приводит к значительному изменению свойств [21]. Интерес к нанопорошкам также связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, деталей сложной конфигурации и др. [22].

Таким образом, разработка простых и дешевых методов получения высокодисперсных порошков оксидных бронз переходных металлов, а также выявление новых свойств, обусловленных их высокой степенью дисперсностью, представляет собой важную научную и практическую задачу.

Работа выполнялась при поддержке проектов РФФИ «Научная работа молодых российских ученых в ведущих научных организациях Российской Федерации» № 10-02-90751 моб_ст, «Лазерная активация регенерационных процессов в вязкоупругих биологических тканях после импрегнирования наночастицами с аномально высоким фототермическим эффектом» № 15-42-00106.

Цель работы – предложить и реализовать новые ресурсосберегающие методы синтеза порошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама; исследовать физико-химические свойства материалов на их основе.

В соответствии с целью исследования для ее достижения необходимо было решить следующие задачи:

1. Критически проанализировать известные способы получения соединений M_xTO_n , особенности их кристаллических структур, физико-химических свойства.
2. Определить возможность и оптимальные условия синтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама режиме СВС.
3. Экспериментально исследовать возможность и глубину протекания реакции синтеза оксидных бронз в режиме помола.
4. Получить высокодисперсные образцы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, в том числе нанопорошки.
5. Исследовать химические и физические свойства полученных оксидных бронз, в том числе особые свойства наноразмерных частиц.
6. Разработать новый биофункциональный материал, содержащий наночастицы оксидных бронз.
7. Разработать и получить антикоррозионные покрытия на основе порошков оксидных бронз.

Научная новизна работы заключается:

1. Впервые проведен СВС коррозионностойких материалов на основе оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама. В качестве экзотермической добавки использован оксид меди (II). Состав шихты рассчитывается согласно стехиометрии реакции. Синтез в среде аргона позволил получить индивидуальные поликристаллические вещества: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Cs_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), $K_{0,1}WO_3$, $K_{0,5}WO_3$.

2. В работе предложен и впервые реализован механохимический синтез электропроводящих нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Механохимическое взаимодействие оксидов титана, молибдена, вольфрама с иодидами щелочных металлов протекает в режиме помола в планетарной мельнице типа АГО-3 с рабочим объемом камеры не менее 2,5 литров. Оптимальное время синтеза 400 с. Получены нанопорошки следующих составов: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), K_xMoO_3 ($0,1 \leq x \leq 0,40$), Na_xMoO_3 ($0,33 \leq x \leq 0,48$).

3. Впервые получены вольт-амперные кривые для оксидных бронз составов $K_{0,06}TiO_2$, $K_{0,5}WO_3$, $K_{0,1}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$. Кривые характеризуют их электрохимические свойства и выявляют сущность физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз.

4. Впервые для нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама установлен аномально высокий фототермический эффект по отношению к излучению Er-волоконного лазера, открывающий перспективы использования материалов в электронной технике. При мощности излучения 0,5 Вт коэффициент поглощения α биогеля, используемого в лазерной медицине, с добавкой $K_{0,4}MoO_3$ составляет $18,83 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $10,84 \text{ см}^{-1}$ без добавки, при мощности излучения 0,9 Вт коэффициент поглощения – $15,39 \text{ см}^{-1}$ по сравнению $10,05 \text{ см}^{-1}$.

5. Разработан и впервые получен биогель, содержащий наночастицы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Показана возможность регенерации поврежденных хрящевых тканей при использовании биогеля за счет локального нагрева поврежденной зоны.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1 Использование высокоэкзотермической добавки оксида меди с титаном (оксида меди с вольфрамом) позволяет провести синтез оксидных бронз в режиме СВС.

2 Оптимизация параметров механосинтеза (скорости вращения барабанов, коэффициента их заполнения, диаметра мелющих тел, продолжительности обработки) повышает выход целевого продукта до 80%. Использование планетарной мельницы с объемом барабана не менее 2,5 литров позволяет проводить синтез оксидных бронз в режиме помола.

3 Высокая химическая и термическая стойкость полученных образцов (устойчивы до 570-750 °С) Значения удельной электропроводности нанопорошков оксидных бронз, в 1,5 раза превышающие таковые для крупнодисперсных образцов.

4 Введение в биогель добавки оксидных бронз титана, молибдена, вольфрам, обладающих способностью поглощать лазерное излучение, позволяет использовать их в лазерной медицине.

5 Введение 10%-ной добавки наноматериала на основе оксидной калий-титановой бронзы в состав лакокрасочного материала позволяет сократить время высыхания лакокрасочного покрытия на 6% при сохранении степени перетира, уменьшить водопоглощение на 4% и коррозию при статическом воздействии агрессивных сред на 5%. Антикоррозионные покрытия для кузовной стали марки 08Юп на основе нанодисперсных оксидных бронз титана повышают коррозионную стойкость металла при статическом воздействии агрессивных сред на 40-45%.

Практическая значимость полученных результатов

1. Разработаны простые высокоэффективные энергосберегающие методы получения оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, являющихся основой перспективных полифункциональных материалов

(патент №2683150 «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы»).

2. Получены антикоррозионные покрытия для кузовной стали марки 08Юп на основе нанодисперсных оксидных бронз титана, которые обладают высокой сплошностью, повышают коррозионную стойкость металла при статическом воздействии агрессивных сред на 40-45%. Образцы покрытий были представлены на международной выставке «Химия-2015» (патент №2698160 «Способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности»).

3. Получены лакокрасочные покрытия с добавками нанодисперсных оксидных бронз. Показано, что оптимальной является 10%-ная добавка наноматериала: сокращается время высыхания лакокрасочного покрытия на 6% при сохранении степени перетира и незначительном увеличении укрывистости; уменьшается водопоглощение на 4%; уменьшается коррозия при статическом воздействии агрессивных сред на 5% (имеется акт внедрения с компанией ООО «Прайс»).

4. Показана возможность использования нанопорошков оксидных бронз в составе биогелей в качестве поглотителей излучения в лазерной медицине.

5. Результаты исследований используются в учебном процессе на кафедре химии ЮГУ при изучении дисциплин «Современные полифункциональные материалы», «Строение вещества».

Реализация результатов

Компанией ООО «Прайс» (г. Ханты-Мансийск) с 2016 года успешно используются нанодисперсные порошки калий-титановых оксидных бронз в качестве пигментов (10%-ная добавка) лакокрасочных материалов. Производится покраска кузовов легковых автомобилей (всего 8 автомобилей).

Ни в одном случае очагов коррозии не наблюдалось в течение трех лет эксплуатации, притом, что гарантийный срок по комплексу эксплуатационных характеристик лакокрасочного покрытия составляет два года. Из этого следует, что результаты диссертационной работы сегодня реально используются в виде готовых востребованных коммерческих продуктов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Десятая международная конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», 10-12 октября 2007 г., Кемерово; X International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, July 6-11, 2009, Tsakhkadzor, Republic of Armenia; XIV Международная научная конференция "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул", 4-8 октября 2010 г., Звенигород (Ершово) Московской области; Международная научно-практическая конференция «Современные направления теоретических и прикладных исследований-2011», 15-28 марта 2011 г.; XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 11-15 апреля 2011 г., Санкт-Петербург; International symposium on self-propagating high temperature synthesis SHS XIII, October 12-15, 2015, Turkey; XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis September 25-28, 2017 Tbilisi, Georgia; International Conference on Recent Trends in Engineering & Sciences is being held during, 10-11 Feb. 2018.

Результаты работы были представлены на выставках: 18-ая международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2015», г. Москва; Открытая выставка научных достижений молодых ученых «Рост.УР», 13 декабря 2018 г., г. Томск.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, в том числе 2 статьи, входящих в базы данных Scopus, а так же 8 статей в других изданиях, 8 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и количественная обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задачи исследования, формулировке выводов и написании статей.

Обоснование и достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечивается применением современных методов исследования, необходимым и достаточным количеством экспериментального материала, применением стандартных методик исследования структуры и свойств.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 199 наименований и 3 приложений. Работа содержит 146 страниц машинописного текста, включая 23 таблицы и 41 рисунок. В приложении приведены документы о внедрении результатов исследований.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Кристаллическая структура оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама

1.1.1 Щелочные бронзы титана

Кристаллическая структура титановых бронз щелочных металлов, построена из кислородных октаэдров с ионами титана в центре. Октаэдры сильно деформированы, соединены общими ребрами и образуют слои, параллельные оси a . Во всех случаях крупные катионы щелочных металлов размещены в туннелеобразных пустотах, образуемых искаженными октаэдрами [23].

Идеализированная кристаллическая структура бронзы Na_xTiO_2 показана на рисунке 1.

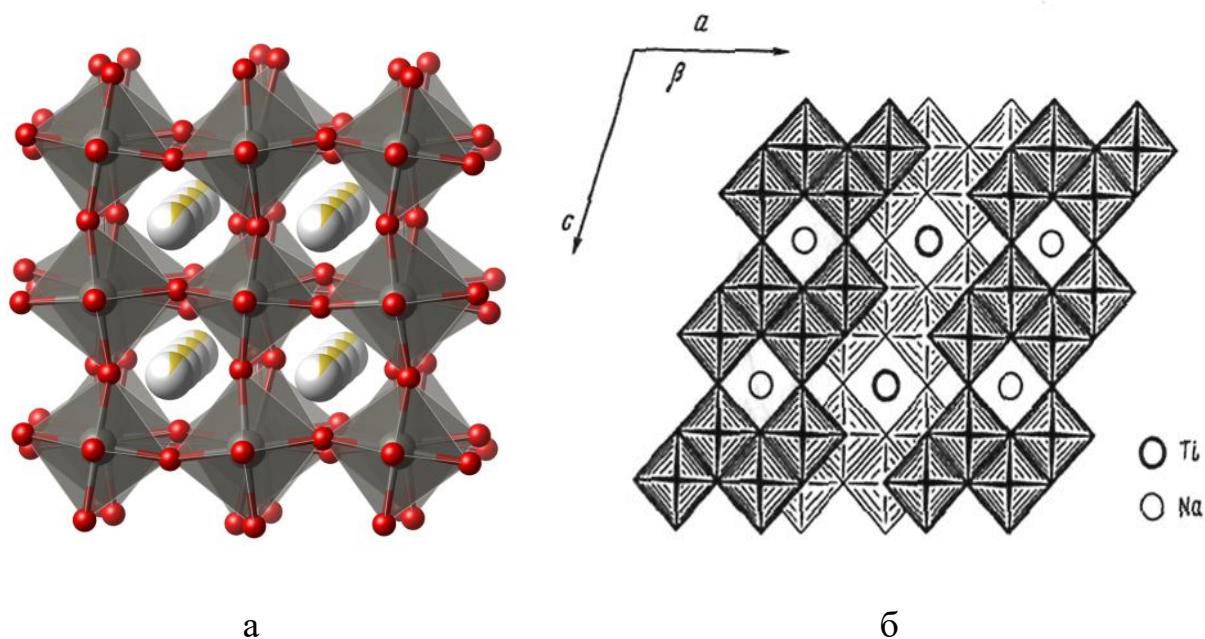


Рисунок 1 – Структура Na_xTiO_2 [1]:

а – 3D модель, б – проекция на плоскость xy

Большое разнообразие кристаллических структур наблюдается для натриевых бронз титана: моноклинные, триклинные, орторомбические и

тригональные. Оксидные титановые бронзы калия, рубидия, цезия имеют тетрагональные структуры (таблица 1).

Таблица 1 – Кристаллографические характеристики оксидных титановых бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки
TiO ₂ - рутил	I 4/m	тетрагональная	-	a= 4,884, c=4,884
Na _{0,25-0,5} TiO ₂	P nm	орторомбическая	8	a=9.262, b=10.754 c=2.956 $\alpha=\beta=\gamma=90$
Na _{0,2} TiO ₂	C 2/m	моноклинная	8	a=12.146, b=6.451 c=3.862 $\alpha=\beta=90, \gamma=106.8$
Na _{0,54} TiO ₂	R $\bar{3}m$	тригональная	3	a=2.979, b=2.979 c=16.928 $\alpha=\beta=90, \gamma=120$
NaTi ₈ O ₁₃	R $\bar{3}$		3	a=7.754, b=7.754 c=14.073 $\alpha=\beta=90, \gamma=120$
Na _{2,08} Ti ₄ O ₉	P $\bar{1}$	триклинная	2	a=10.653, b=11.647 c=2.939 $\alpha=97.3, \beta=90, \gamma=102.4$
K _{0,06-0,13} TiO ₂	I 4/m	тетрагональная	8	a=10.170, b=10.170 c=2.850 $\alpha=\beta=\gamma=90$
K ₃ Ti ₈ O ₁₇	C 2/m	моноклинная	2	a=15.680, b=12.060 c=3.809 $\alpha=90, \beta=95, \gamma=90$
Rb _{0,13} TiO ₂	I 4/m	тетрагональная	8	a=10.190, b=10.190 c=2.960 $\alpha=\beta=\gamma=90$
Cs _{0,13} TiO ₂	I 4/m		8	a=10.280, b=10.280 c=2.970 $\alpha=\beta=\gamma=90$

На рисунке 2 – проекция калиевой бронзы K_xTiO₂ структурный тип голландита. Для тетрагональной бронзы характерно наличие широкой области гомогенности при $0,06 \leq x \leq 1,3$.

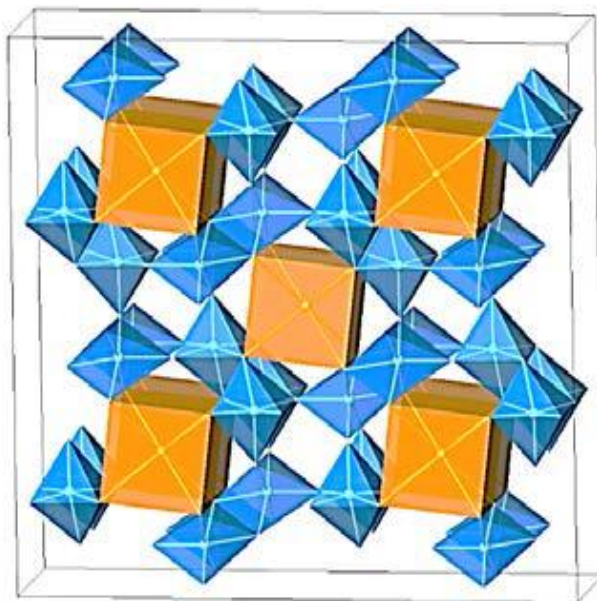


Рисунок 2 – Проекция бронзы состава K_xTiO_2 (структурный тип голландита)

Это каркасная структура, в которой имеются цепи октаэдров с сочленением октаэдров по ребрам. Цепи связываются друг с другом вершинами и образуют трехмерный каркас, при этом образуются туннельные пустоты, в которые внедряются ионы щелочного металла. Калиевые, рубидиевые, и цезиевые бронзы достаточно устойчивы в данном структурном типе.

1.1.2 Щелочные бронзы молибдена

Оксидные молибденовые бронзы в большинстве своем имеют слоистое строение. Сочлененные общими ребрами группировки по четыре, шесть или большему числу октаэдров MoO_6 объединяются в слои посредством общих вершин и (или) ребер. Атомы щелочного металла располагаются в межслоевом пространстве. Образование молибденовых бронз связано с восстановлением $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$, причем содержание внедренных атомов эквивалентно содержанию $Mo(V)$. Внедрение атомов металла в решетку исходного оксида оказывает большое влияние на структуру. Происходит выравнивание межатомных расстояний $Mo-O$ в октаэдре MoO_6 [24]. В таблице 2 представлены известные структурные типы молибденовых бронз.

Таблица 2 – Кристаллографические характеристики оксидных молибденовых бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки, Å
$\text{Li}_{0,33}\text{MoO}_3$	$P\bar{1}$	триклинная	24	$a=13,079$; $b=15,453$; $c=7,476$; $\alpha=97,0$; $\beta=106,6$; $\gamma=103,4$
$\text{Li}_{0,91}\text{MoO}_3$	$R\bar{3}m$	тригональная	2	$a=2,906$; $b=2,906$; $c=14,904$; $\alpha=\beta=90,0$; $\gamma=120,0$
Li_2MoO_3				$a=2,884$; $b=2,884$; $c=14,834$; $\alpha=\beta=90,0$; $\gamma=120,0$
$\text{Na}_{0,90}\text{MoO}_3$	—	моноклинная	—	$a=9,57$; $b=5,50$; $c=12,95$; $\alpha=\beta=\gamma=90,0$
$\text{Na}_{0,97}\text{MoO}_3$	—	кубическая	—	$a=3,847\text{--}3,853$
$\text{K}_{0,26}\text{MoO}_3$	$C2/m$	моноклинная	12	$a=14,278$; $b=7,723$; $c=6,387$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=92,6$
$\text{K}_{0,28}\text{MoO}_3$	$C2/m$	моноклинная	20	$a=18,249$; $b=7,560$; $c=9,855$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=117,5$
$\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$	$C2/m$		12	$a=14,299$; $b=7,737$; $c=6,394$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=92,6$
$\text{Rb}_{0,27}\text{MoO}_3$	—	гексагональная	—	$a=7,321$; $c=7,683$;
$\text{Rb}_{0,30}\text{MoO}_3$	$C2/m$	моноклинная	20	$a=16,361$; $b=7,555$; $c=10,094$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=93,9$
$\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$	—		—	$a=14,809$; $b=7,726$; $c=6,410$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=96,5$
$\text{Rb}_{0,41}\text{MoO}_3$	—	гексагональная	—	$a=7,24$; $b=37,624$; $c=7,385$;
$\text{Cs}_{0,13}\text{MoO}_3$	$P6_3/m$	гексагональная	6	$a=10,620$; $b=10,620$; $c=3,722$; $\alpha=\beta=90,0$; $\gamma=120,0$
$\text{Cs}_{0,25}\text{MoO}_3$	$P2_1/m$	моноклинная	6	$a=6,425$; $b=7,543$; $c=8,169$; $\alpha=\beta=90,0$; $\gamma=96,5$
$\text{Cs}_{0,33}\text{MoO}_3$	$C2/m$		12	$a=15,862$; $b=7,728$; $c=6,408$; $\alpha=\gamma=90,0$; $\beta=94,4$

Для молибденовых бронз лития, натрия, калия установлена структура дефектного перовскита. Основу этой структуры составляют колонки из соединенных вершинами октаэдров MoO_6 ; внешние поверхности колонок

инкрустированы тетраэдрами MoO_4 , соединенными с октаэдрами вершинами. Между колонками, связывая их не очень прочными связями, располагаются атомы натрия, образуя искаженные кубооктаэдры с координационным числом 12 [25].

Две молибденовые бронзы, содержащие калий: красная $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$ и сине-черная $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ – имеют близкие слоистые структуры, построенные следующим образом. Сочлененные общими ребрами группировки по 6 или 10 октаэдров посредством общих вершин объединены в слои, как показано на рисунке 3, слой в обоих случаях имеет состав MoO_3 . Слои удерживаются вместе ионами калия, которые занимают позиции с КЧ 8 – в первом соединении, 7 и (6+4) – во втором [26].

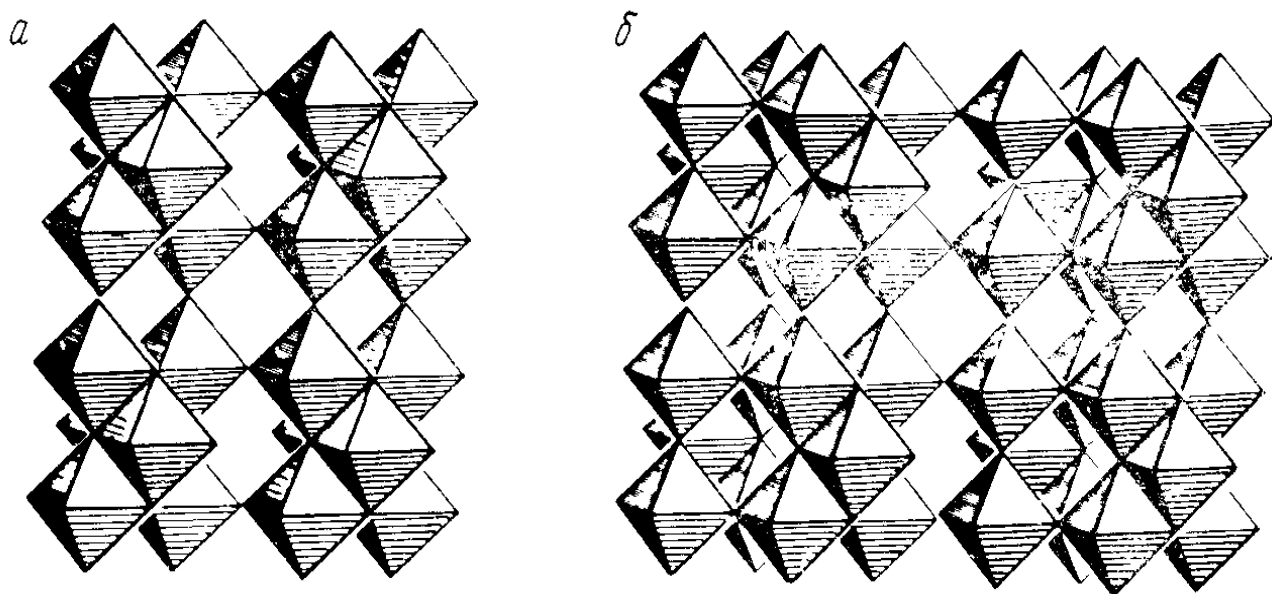


Рисунок 3 – Участки слоев в бронзах:

а – $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$; б – $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ [1]

1.1.3 Щелочные бронзы вольфрама

В настоящее время известно множество различных по составу и структуре бронз щелочных металлов. Основа структур бронз – кислородные октаэдры WO_6 , которые, соединяясь вершинами, образуют трехмерные

каркасные структуры. Атомы металла статистически расположены в широких частях образовавшихся плоскостей. По данным базы ICSD составлена таблица 3. Внедряемый элемент определяет структуру бронзы.

Таблица 3 – Кристаллографические характеристики оксидных вольфрамовых бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки, Å
$K_{0,20}WO_3$	P 6 ₃ 22	гексагональная	6	a=7,389 c=7,510
$K_{0,25}WO_3$	P 6 ₃ 22		—	a=7,3991 c=7,649
$K_{0,26}WO_3$	P 63		6	a=7,389 c=7,508
$K_{0,33}WO_3$	P 6 ₃ /mcm	гексагональная	6	a=7,384 c=7,501
$K_{0,33}WO_{3,165}$	—		—	a=29,144 c=7,65
$K_{0,475}WO_3$	P 4/mbm	тетрагональная	10	a=12,285 c=3,833
$K_{0,57}WO_3$	P 4/mbm		10	a=12,260 c=3,826
$Na_{0,02}WO_3$	—		—	a=23,302 c=3,795
$Na_{0,10}WO_3$	P 4/mmm		2	a=5,248 c=3,895
$Na_{0,11}WO_3$	P m3m	кубическая	1	a=3,835
$Na_{0,20}WO_3$	P 6 ₃ 22	гексагональная	—	a=7,418 c=7,614
$Na_{0,28}WO_3$	—	тетрагональная	—	a=12,094 c=3,748
$Na_{0,30}WO_3$	P 6 ₃ 22	гексагональная	—	a=7411 c=7,619
$Na_{0,33}WO_3$	P 4m2	тетрагональная	10	a=12,097 c=3,754
$Na_{0,48}WO_3$	P 4/mbm		10	a=12,140 c=3,767

Продолжение таблицы 3

$\text{Na}_{0,50}\text{WO}_3$	—	кубическая	—	$a=3,8232$
$\text{Na}_{0,54}\text{WO}_3$	I m3		8	$a=7,656$
$\text{Na}_{0,73}\text{WO}_3$	I m3		8	$a=7,690$
$\text{Na}_{0,78}\text{WO}_3$	P m3m		1	$a=3,842$
$\text{Na}_{0,83}\text{WO}_3$	P m3m	кубическая	1	$a=3,846$
$\text{Na}_{0,86}\text{WO}_3$	P m3m		1	$a=3,848$
$\text{Na}_{0,88}\text{WO}_3$	P m3m		1	$a=3,850$
NaWO_3	—		—	$a=3,8622$

Для натриевых оксидных бронз характерны кубические структуры, для калиевых – гексагональные [27]. На рисунке 4 представлена структура гексагональной вольфрамовой бронзы.

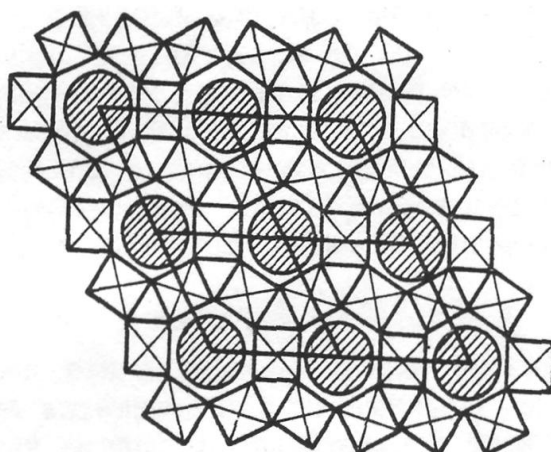


Рисунок 4 – Проекция структуры гексагональных вольфрамовых бронз

В натриевых бронзах Na_xWO_3 можно выделить широкую область гомогенности при $x > 0,5$ и узкую область гомогенности при $0,02 < x < 0,10$. Структура гексагональной калиевой бронзы K_xWO_3 имеет довольно узкую область гомогенности при $0,20 < x < 0,33$; структура тетрагональной бронзы – при $0,475 < x < 0,570$.

1.2 Физико-химические свойства оксидных бронз

Первые термодинамические исследования оксидных бронз переходных металлов были проведены на образцах водород-вольфрамовых

бронз (ВВБ). Диккенс с сотрудниками рассчитал термодинамические параметры тонкодисперсных образцов бронз по данным калориметрии. Окончательные результаты этого определения приведены в таблице 4.

Таблица 4– Термодинамические параметры водород-вольфрамовых бронз

Реакция	ΔH , кДж	ΔS , Дж·К ⁻¹	ΔG , кДж
Образование $0,09 \text{ H}_{2(\text{г})} + \text{WO}_{3(\text{ТВ})} = \text{H}_{0,18} \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	$-4,8 \pm 0,6$	—	—
$0,175 \text{ H}_{2(\text{г})} + \text{WO}_{3(\text{ТВ})} = \text{H}_{0,35} \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	$-9,6 \pm 0,8$	—	—
$0,09 \text{ H}_{2(\text{г})} + \text{W}_{(\text{ТВ})} + 3/2 \text{ O}_{2(\text{г})} = \text{H}_{0,18} \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	— $847,5 \pm 1,0$	—	—
$0,175 \text{ H}_{2(\text{г})} + \text{W}_{(\text{ТВ})} + 3/2 \text{ O}_{2(\text{г})} = \text{H}_{0,35} \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	— $852,3 \pm 1,1$	—	—
Разложение $\text{H}_{0,35} \text{WO}_{3(\text{ТВ})} = 0,175 \text{ H}_{2(\text{г})} + \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	+9,6	+21,4	+3,2
Диспропорционирование $\text{H}_{0,35} \text{WO}_{3(\text{ТВ})} = 0,175 \text{ H}_2 \text{O}_{(\text{ж})} + 0,825 \text{ WO}_{3(\text{ТВ})} + 0,175 \text{ WO}_2$	+3,9	+6,4	+2,0
Окисление $\text{H}_{0,35} \text{WO}_{3(\text{ТВ})} + 0,875 \text{ O}_{2(\text{г})} = 0,175 \text{ H}_2 \text{O}_{(\text{ж})} + \text{WO}_{3(\text{ТВ})}$	-40,4	-7,1	-38,3

Из данных таблицы видно, что водородные вольфрамовые бронзы при 25 °С сравнительно стабильны к расположению на водород и триоксид вольфрама и диспропорционированию на воду и низшие оксиды вольфрама, но термодинамически не стабильны к окислению, что подтверждается экспериментально. Температура разложения, определенная из соотношения $\Delta H/\Delta S$, составляет 224 °С. При вакуумном разложении наблюдается широкий температурный диапазон 197–297 °С. Разложение, очевидно, контролируется не термодинамическими, а кинетическими процессами. Поскольку как водород, так и вода выделяются в газообразном состоянии, то разложение и диспропорционирование происходят одновременно.

В 1951 г. Глемзером и Наумани [28] было показано, что водород, входя в структуру триоксида вольфрама при образовании ВВБ, отдает электрон и

образует протон. Однако существуют разные представления о локализации электрона в ВВБ (и в вольфрамовых бронзах вообще): на пятивалентном атоме вольфрама [29–31,]; вблизи протона или вблизи пятивалентного атома вольфрама [29]; вблизи протона, или отданного в зону проводимости базисного триоксида вольфрама [32]. В модели Гуденафа [33] 2рл орбитали кислорода смешиваются с 5 dt_{2g} орбиталями вольфрама, образуя зону проводимости π^* типа и валентную зону π типа. В обеих моделях при образовании вольфрамовых бронз электроны водорода или металла попадают в зону проводимости.

Проделанные Коппом, Хармоном и Ли [34] расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости для кубических Na_xWO_3 и WO_3 , подтверждают модель Гуденафа. Действительно, валентная и зона проводимости образованы смешиванием вольфрама 5d- и кислорода 2р-орбиталей. При этом основной вклад в плотность состояний в зоне проводимости дает вольфрам, а в валентной зоне – кислород. Атомы металла М в бронзах M_xWO_3 полностью поляризованы, отдают валентный электрон в зону проводимости, но не участвуют в образовании новых зон [35, 36]. Поэтому увеличение значения x в M_xWO_3 вызывает повышение концентрации свободных носителей N и, согласно [37], увеличивает частоту плазменного резонанса носителей ω . Этим обуславливается перемещение края полосы поглощения в сторону более высоких энергий, что, в свою очередь, вызывает соответствующее изменение цвета бронзы.

Характерными свойствами вольфрамовых бронз являются электропроводность металлического типа и фазовый переход металл - полупроводник, наблюдаемый при критическом значении x_k [24]. Это критическое значение составляет примерно 0,25 и оно приблизительно одинаково для различных бронз. Выше x_k удельное сопротивление имеет значения, характерные для металлов, повышается с увеличением

температуры и понижается с увеличением x . В области полупроводниковых свойств энергия активации электропроводности при низких температурах имеет значения сотых долей электрон-вольта, а при высоких температурах – на целый порядок выше.

Диккенс и Хардич [28] наблюдали, что монокристаллы ВВБ в диапазоне значений x от 0,3 до 0,6 имеют электропроводность металлического типа. По их мнению, атом водорода, внедряясь в решетку триоксида вольфрама, образует протон, и электрон попадает в зону проводимости, образованную перекрыванием вольфрама 5d- и кислорода 2p-орбиталей.

В работе Хопмана и Салье [30] была определена электропроводность полупроводникового типа в ВВБ. Низкотемпературная энергия активации проводимости составила 0,034, а высокотемпературная – 0,106 эВ, что по порядку соответствует энергии активации, наблюдаемой в натрий-вольфрамовых бронзах

В видимой области спектра поглощения тонких слоев M_xWO_3 при 2 – 2,5 эВ отмечается минимум поглощения, причиной которому является плазменный резонанс свободных носителей, частоту которого авторы [38] определили следующим выражением:

$$\omega^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^*},$$

где ω – частота плазменного резонанса; N – концентрация свободных носителей, которыми в M_xWO_3 являются электроны; e – заряд электрона; m^* – эффективная масса свободных носителей заряда.

В ближней ультрафиолетовой области имеется максимум поглощения, который приписывается межзонному переносу от заполненной электронами валентной зоны, образованной в основном из 2p-орбиталей кислорода, в зону проводимости π - типа, образованную смешиванием 5d_{2g} орбиталей вольфрама и 2p_л орбиталей кислорода [36]. Размещение этого

края, по данным авторов [39], отмечено приблизительно при 2,5 эВ, что хорошо согласуется с поглощением в монокристаллах триоксида вольфрама [40]. С ростом содержания атомов металла М в M_xWO_3 край полосы поглощения перемещается в сторону высоких энергий, что связано с постепенным заполнением низших уровней зоны проводимости, поскольку в данном случае оптические переходы осуществляются между валентной зоной и незаполненными уровнями проводимости.

Как правило, оксидные бронзы переходных металлов проявляют себя инертно по отношению к щелочам и кислотам, включая кислоты-окислители. Сравнительно легко окисляются окислителями, в том числе кислородом воздуха, водород-молибденовые (ВМБ) и ВВБ. ВВБ в виде порошка – сильный восстановитель, способный восстановить растворы $AgNO_3$ и $PdCl_2$ до свободных металлов, Fe^{3+} до Fe^{2+} , хром (VI) в растворе $K_2Cr_2O_7$ до Cr^{3+} и т.д., при этом ВВБ окисляются до WO_3 (результаты порошковой рентгенографии). При нагревании из ВВБ выделяются вода и водород. Начало реакции в потоке CO_2 и нормальном давлении при $124^\circ C$, в вакууме – при $60-65^\circ C$.

Химическая стойкость бронз (для некоторых составов и структурных типов) оценена сопротивляемостью агрессивному воздействию концентрированных растворов кислот и щелочей (таблица 5) [41].

Таблица 5 – Химическая стойкость бронз в растворах электролитов

Бронза	Сингония	Масса бронзы, растворенная за n месяцев, мас. %					
		60%-ная H_2SO_4		30%-ная HCl		50%-ный KOH	
		n=1	n=15	n=1	n=15	n=1	n=15
$K_{0.47}WO_3$	тетра–	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	2,8
$Cs_{0.25}WO_3$	гекса–	0,6	0,8	0,4	10	0,8	19,3

В работе [42] делается попытка объяснить природу сверхпроводимости в натрий-вольфрамовой бронзе Na_xWO_3 при $0,2 < x < 0,35$. Это явление отсутствует в бронзах с высоким содержанием натрия.

Электропроводность молибденовых бронз была измерена только у монокристаллов. Бронзы $\text{Na}_{0,90-0,97}\text{MoO}_3$, $\text{K}_{0,89-0,93}\text{MoO}_3$ с кубической структурой, $\text{K}_{0,5}\text{MoO}_3$ с тетрагональной структурой, а также бронза $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, кристаллизующаяся в структуре дефектного перовскита, имеют металлическую проводимость. Красная бронза $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ типичный полупроводник. Ее сопротивление $\rho = 1,97 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 60°C . Синяя бронза $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$ при -100°C обнаруживает переход полупроводник-металл. Электропроводность монокристаллов бронз хорошо объясняется с помощью модели зонной структуры, предложенной Диккенсом для молибденовых бронз [43].

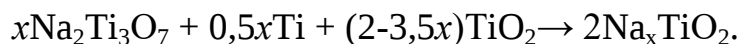
Большинство свойств титановых бронз Na_xTiO_2 (цвет, величина проводимости, магнитные свойства и др.) определяются состоянием d-электронов титана. По характеру проводимости и ее величине бронзы делятся на две группы: с металлической и полупроводниковой проводимостью. По этой характеристике оксидные титановые бронзы близки к вольфрамовым бронзам [44].

Особенностью нестехиометрических оксидных бронз переходных металлов является наличие значительного количества узких областей гомогенности и широкое разнообразие структурных типов.

1.3 Методы синтеза оксидных бронз

Титановые бронзы щелочных металлов M_xTiO_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) синтезированы и исследованы авторами работ [45 – 47]. Бронзы Na_xTiO_2 и K_xTiO_2 были получены восстановлением водородом титанатов соответствующих металлов и представляли собой небольшие темно-синие кристаллы с металлическим блеском, проводящие электрический ток [45, 47].

Синтез бронз Na_xTiO_2 в работе [44] осуществлен в вакууме методом спекания согласно уравнению реакции



В работе [48] гидротермальной обработкой аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в среде 10 М NaOH с последующими ультразвуковым диспергированием в среде 0,1 М HCl и термической обработкой (500°C, 10 ч) получены наностержни натрий-титановой бронзы Na_xTiO_2 , аналогичным образом авторами [49] получены цезий-молибденовые бронзы.

Первые образцы молибденовых бронз получены в 1964 г. восстановлением током расплавленных смесей молибдатов натрия или калия с триоксидом молибдена [50]. Монокристаллы оксидных титановых бронз ряда щелочных металлов составов получены в работе [51] электролизом расплавленных титанатов.

В [24] проводился синтез щелочных бронз молибдена различного состава спеканием с иодидами соответствующих металлов в трубчатой печи в атмосфере азота. Этим же методом получают щелочные вольфрамовые и титановые бронзы.

Авторами [52] были синтезированы двущелочные бронзы молибдена электролизом расплавов, приготовленных на основе смесей компонентов тройных систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$.

В работе [53] микроволновым синтезом получены натрий-вольфрамовые бронзы ($0 < x < 1$) из исходных компонентов: Na_2WO_4 , WO_3 и порошка вольфрама. Синтез был проведен в атмосфере аргона с использованием порошка CuO (теплоноситель). Порошок вольфрама используется в качестве восстанавливающего агента вместо йодидов щелочных металлов, ранее использовавшихся для микроволнового синтеза оксидной бронзы.

В [54] разработан химический способ получения натрий-вольфрамовых бронз, сущность которого заключается в том, что в расплавы, содержащие

вольфрамат, метафосфат натрия и WO_3 вводится восстановитель – порошок металлического вольфрама. В зависимости от концентрации $NaPO_3$ из расплава выделяются порошки ОББ натрия с размерами частиц 0,5 – 3,0 мкм.

Авторами [52] были получены калий-вольфрамовые бронзы из расплавов смесей изополисолей калия $aK_2WO_4 + bWO_3$. В работе [55] приводятся результаты экспериментальных исследований начальной стадии электрокристаллизации из высоковязких расплавов системы $Na_2WO_4-WO_3-NaPO_3$. Из разработанных составов расплавов электролитов на основе системы $Na_2WO_4-WO_3-NaPO_3$ можно получить порошки оксидных вольфрамовых бронз со средними размерами частиц 0,3–5 мкм. Расплав для получения порошков оксидных натрий-вольфрамовых бронз включает (масс.%): оксид вольфрама (VI) (8–52), метафосфат (4–42) и вольфрамат натрия (20–85), порошок металлического вольфрама [56].

В работе [57] в качестве объекта для электроосаждения оксидных литий-вольфрамовых бронз была использована оксидно-хлоридная вольфраматная литиевая система ($Li_2WO_4-WO_3-LiCl$). Добавление в оксидные расплавы даже малых количеств хлорида лития уменьшает размер частиц на несколько порядков, не меняя существенно состав, структуру бронз.

В работе [58] разработаны низкоплавкие составы электролитов ($LiBO_2$, $CsBO_2$, Li_2WO_4 , WO_3), из которых методом электролиза впервые синтезированы порошки оксидных вольфрамовых бронз с размерами частиц 0,14–0,18 мкм.

В работе [59] разработаны составы расплавов электролитов для синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз натрия на основе системы $Na_2B_4O_7-Na_2WO_4-WO_3$. При увеличении концентрации высоковязкого компонента тетрабората натрия дисперсность порошков оксидных вольфрамовых бронз повышается.

В [60] реакцией иодидов электроположительных металлов с WO_3 синтезированы ОББ. В [61] взаимодействием WO_3 и KI в вакууме при температуре 600 °С синтезирована голубая K_xWO_3 , где $x = 0,23 \pm 0,01$ и $x = 0,20 \pm 0,01$. Авторами [62 – 64] разработаны различные смеси для электрохимического получения оксидных бронз.

Следует отметить, что все известные методы синтеза характеризуются многостадийностью, высокими энергозатратами и продолжительностью во времени.

1.4 Новые технологии синтеза тугоплавких материалов

В настоящем разделе приведены основные характеристики самораспространяющегося высокотемпературного (СВС) и механосинтеза, которые использованы в настоящей работе.

1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СВС – это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых веществ, проводимый с целью синтеза ценных в практическом отношении веществ (материалов) [65]. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [66].

Основные параметры СВС характеризуются следующими показателями:

- скорость распространения фронта реакции – до 0,1-0,25 м/с;
- температура горения – 1000-4000 К;
- время экзотермической реакции в волне – 0,05-1,0 с;
- темп нагрева вещества в волне синтеза – 10^5 - 10^6 К/с.

Вследствие высоких скоростей протекания реакции, темпа нагрева вещества и самой температуры процесса в режиме СВС происходит самоочистка СВС-продуктов во фронте горения, получают соединения с

необычной структурой, метастабильные структуры, возможен синтез нестехиометрических соединений и фаз переменного состава в интервале области гомогенности.

Первые две особенности определяют химическую чистоту и фазовую однородность продуктов синтеза.

Реагенты в СВС используются в виде тонкодисперсных порошков, тонких пленок, жидкостей и газов. Наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок, которые способны при взаимодействии выделять большое количество тепла.

В качестве атмосферы при проведении СВС могут быть использованы инертные газы, реагирующие газы под давлением. Кроме того, шихта может находиться на открытом воздухе или в вакууме.

В качестве СВС системы могут использоваться все химически активные при высоких температурах вещества в качестве реагентов (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей. Наибольшее распространение нашли металлы Ti, V, Mo, W, Nb, Fe и их оксиды, из газов H_2 , O_2 , N_2 . Кроме того, в качестве реагентов также используют отходы промышленного производства.

Условиями для подбора реагентов является их экзотермичность; в ходе синтеза должен получаться твердый продукт, а также экономическая целесообразность.

Важное значение для процессов СВС имеет значение агрегатное состояние реагентов и продуктов, так как именно оно является определяющим при теплопередаче, тепловыделении, структурных преобразований других макроскопических параметры процесса.

В основе процессов СВС лежит твердопламенное горение (ТПГ).

В строгом толковании ТПГ – это автоволновый химический процесс в системе твердофазных реагентов, приводящий к образованию твердофазных конечных и промежуточных продуктов [67]. На основе ТПГ и был создан самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Его отличительные черты (незначительные затраты электроэнергии для достижения высоких температур, высокая скорость синтеза, возможность работы с большими количествами вещества и др.) сделали процесс ТПГ реальным химико-синтетическим и технологическим приемом и стимулировали дальнейшее развитие исследований в данной области.

Понятие «СВС» шире, чем понятие «твердопламенное горение», так как с горением связана только первая стадия СВС – распространение волны химической реакции. За волной протекают вторичные, объемные постпроцессы (догорание, фазо- и структурообразование), определяющие качество конечного продукта. Малоисследованными остаются до настоящего времени механизм и динамика структурообразования конечных продуктов.

Наибольшее распространение получили три типа горения:

- безгазовое (горение в перемешанных системах без газовыделения или с выделением малого количества примесных газов);
- фильтрационное (горение в гибридных системах с фильтрационным подводом газообразного реагента к фронту горения);
- многофазное (горение в многофазных средах – исходных или образующихся) [68].

Первой стадией автоволновых процессов твердого пламени является зажигание (инициирование). Чтобы «запустить» волну горения, к приповерхностному слою вещества (толщиной ~ 100 мкм) интенсивно подводится тепловой импульс от внешнего источника. Это тепло достаточно быстро прогревает поверхностный слой и инициирует горение вещества [69]. Важными параметрами процессов зажигания являются: средняя мощность источника q_{ign} , время задержки зажигания (период индукции) t_{ign} и

температура зажигания T_{ign} [70]. Наиболее известными являются способы инициирования:

- накаливаемым телом;
- потоком лучистой энергии [71, 72];
- электродуговым разрядом;
- вспомогательной волной горения от иницирующего состава [73, 74, 75];
- активными химическими агентами (гипергольное зажигание) [76, 77].

В процессе зажигания образуется фронт горения, который самопроизвольно распространяется по всему образцу. Форма поверхности фронта и характер его движения разнообразны. Простейший случай – распространение плоского фронта, в котором все точки движутся в одном направлении с одинаковой, не изменяющейся во времени скоростью. Иными словами, это стационарное, устойчивое горение. Также возможны и другие режимы, когда:

- поверхность фронта очень искривлена или шероховата;
- скорость горения непостоянна (горение ускоряется, тормозится или носит импульсный характер);
- реакция горения локализуется в очагах, которые движутся хаотически или по определенной траектории.

Влияние различных параметров системы на скорость горения довольно хорошо изучено. В работе [78] обобщены данные по зависимости скорости горения от соотношения компонентов в шихте, концентрации инертной добавки в исходной смеси, размеров частиц исходных веществ, относительной плотности и начальной температуры гетерогенной среды, давления газа окружающей среды, диаметра образца.

Зависимости температуры горения от параметров процесса горения менее изучены, что связано с экспериментальными трудностями при измерении высоких температур в быстропротекающих процессах [79].

Изменение параметров не только изменяет скорости горения, но и меняет режимы распространения волны ТПГ [80 , 81], нарушает стационарный режим горения. Нарушения приводят к неустойчивости распространения фронта (он продолжает распространяться, но скорость меняется во времени, при этом отдельные точки фронта перемещаются еще и в разных направлениях), либо вовсе их гасят. При изучении СВС было выделено три режима распространения волны горения:

- автоколебательный (фронт горения – плоский, мгновенная скорость его распространения колеблется вблизи некоторого среднего значения);
- спиновой (плоский фронт распадается; реакция локализуется в очаге, который движется по спирали с постоянными во времени осевой и тангенциальной составляющими скорости);
- хаотический (фронт полностью распадается; образуется множество очагов горения, которые движутся в разных направлениях, с разной скоростью).

В волне горения протекают различные химические, физические и физико-химические процессы, обеспечивающие в своей совокупности необходимое тепловыделение. Волна имеет определенную протяженность и состоит из ряда зон:

- 1) зоны прогрева или предпламенной зоны (в ней реакции горения еще не протекают, а только осуществляется теплоперенос и нагрев шихты);
- 2) зоны реакции (в ней протекают основные реакции горения, обеспечивающие необходимое тепловыделение);
- 3) зоны догорания (в ней продолжают химические реакции, но они уже не влияют на скорость распространения фронта);

4) зоны (стадии) вторичных физико-химических превращений, определяющих состав и структуру конечных продуктов.

Распространение зоны химических реакций называют волной горения. СВС = горение + структурообразование, вторичные физико-химические превращения составляют вторую стадию СВС.

Температура в волне горения изменяется от начальной температуры T_0 до максимальной температуры горения T_c . Исследование структуры этой волны, измерение температур и концентраций веществ является важным направлением в экспериментальной диагностике ТПГ. Температуру измеряют в одной фиксированной точке образца, на которую набегают волна горения. В этой точке регистрируют изменение температуры во времени, при этом получают термограмму горения $T(t)$, которую пересчитывают в температурный профиль волны горения $T(x)$ заменой $t=x/U$, где t – время, x – линейная координата в волне, U – скорость стационарного горения. Микротермопарный метод позволяет регистрировать полный температурный профиль в волне, но он ограничен верхним пределом температуры 3000К [82, 83]. Оптико-спектральный метод имеет нижний предел по температуре, но успешно применяется для систем с температурой горения более 3000К [84, 85].

Существует два типа температурных профилей в волне горения – простые и сложные (рисунок 5–7) [66].

В простых профилях (рисунок 5) температура изменяется плавно. На сложных профилях (рисунок 6 и 7) имеются изломы, перегибы, изотермические площадки, которые дают температурные точки на кривой $T(x)$. Перегибы отражают стадийность химической реакции, изотермические (горизонтальные) участки показывают образование промежуточных продуктов, их плавление с соответствующими термическими эффектами.

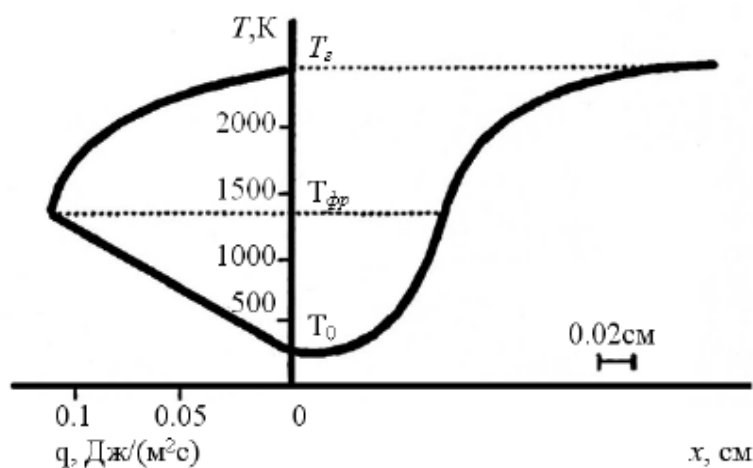


Рисунок 5 – Профиль температуры в волне горения системы Nb + 2V

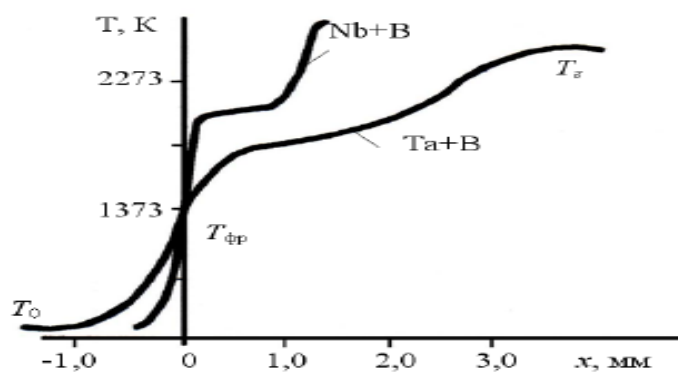
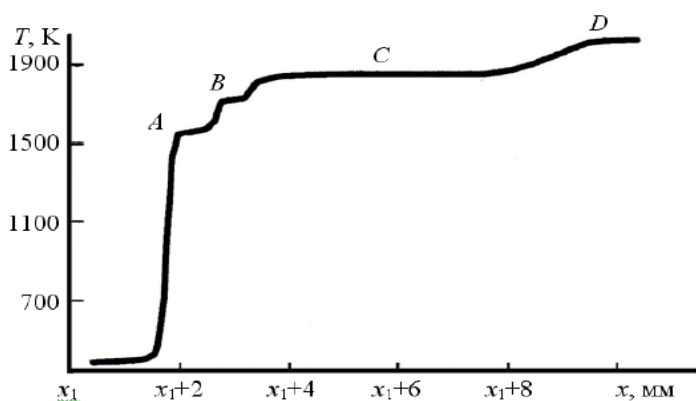


Рисунок 6 – Температурный профиль волны горения систем Nb+B, Ta+B



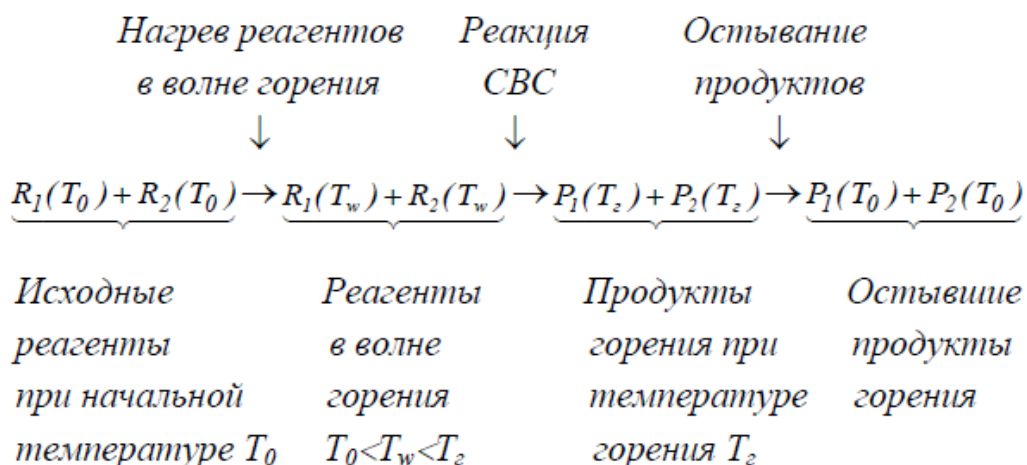
А, В – образование промежуточных продуктов Ti_3Si и Ti_5Si_4 ; С – плавление промежуточного продукта TiSi_2 ; D – образование конечного продукта Ti_5Si_3 [86]

Рисунок 7 – Профиль температуры в волне горения системы 5Ti+3Si:

Дифференциация температурного профиля по x и представление в координатах тепловой поток q и температура T позволяют определить важные характеристики волны горения. Это температура фронта горения, ширина зоны прогрева (или тепловая толщина), ширина зоны химической реакции.

Помимо температурного профиля большой интерес представляет собой профиль концентраций веществ в волне горения. Он позволяет судить о химических и фазовых превращениях в волне горения. Для изучения концентрационного профиля используют два подхода: локальный динамический рентгеноспектральный анализ [87, 88], закалка горящего образца с последующим послойным анализом продукта [89, 90]. Изучение структуры волны горения, включающее в себя измерения температур и определение концентрационных профилей реагентов и продуктов, позволяет понять механизм процессов СВС.

Разнообразие реагентов, используемых для СВС, ведет к разнообразию механизмов осуществления синтеза и к необходимости их классификации. Простейшую схему СВС на примере бинарной (R1 – R2) системы можно представить следующим образом:



По агрегатному состоянию остывшие продукты СВС $P_1(T_0)$ и $P_2(T_0)$ всегда являются твердыми веществами, а продукты при температуре горения $P_1(T_z)$ и $P_2(T_z)$, реагенты в волне горения $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$, исходные реагенты

$R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ могут быть как в твердом, так и жидком, и газообразном состояниях. В первую очередь рассматривается агрегатное состояние реагентов в зоне реакции $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$. В зависимости от него процессы СВС делятся на три больших группы:

- 1) безгазовый СВС: $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$ – конденсированные (твердые или жидкие), а также в конденсированном состоянии находятся исходные реагенты $R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ и продукты горения $P_1(T_c)$ и $P_2(T_c)$;
- 2) Фильтрационный СВС: $R_1(T_w)$ – твердое, $R_2(T_w)$ – газ;
- 3) Конденсационный СВС [91]: $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$ – газы, $P_1(T_c)$ или $P_2(T_c)$ – твердое.

Безгазовый СВС в свою очередь делится на твердофазный СВС ($R_1(T_0)$, $R_2(T_0)$, $R_1(T_w)$, $R_2(T_w)$, $P_1(T_c)$, $P_2(T_c)$ – твердые); СВС с промежуточным расплавленным слоем ($R_1(T_w)$ и/или $R_2(T_w)$ – жидкие, остальные – твердые); жидкофазный СВС ($R_1(T_w)$, $R_2(T_w)$, $P_1(T_c)$, $P_2(T_c)$ – жидкие, остальные – твердые).

Фильтрационный СВС подразделяется на СВС с газопоглощением в гибридных системах твердое – газ ($R_1(T_0)$ – твердое, $R_2(T_0)$ – газ); СВС с газопоглощением в гибридных системах твердое – жидкость ($R_1(T_0)$ – твердое, $R_2(T_0)$ – жидкость); СВС с газовыделением в перемешанных системах твердое – твердое ($R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ – твердые). Наибольшее распространение получили безгазовый и фильтрационный классы СВС. Конденсационный класс СВС еще слабо изучен [92].

1.4.2 Механосинтез

По мере того, как механические методы воздействия на материалы стали широко применяться для осуществления твердофазного синтеза, формировались представления о механизмах протекающих механохимических реакций, процессов сплаво- и фазообразования.

На начальном этапе развития механохимии считалось, что основная причина прохождения химических реакций при механическом воздействии на твердое тело – воздействие выделяющейся теплоты. Предполагалось так же, что главная причина влияния предварительной механической обработки на реакционную способность твердых веществ заключается в том, что происходит диспергирование, приводящее к увеличению поверхности вещества и, следовательно, скорости реакции [93].

На сегодняшний день существует ряд теорий объяснения кинетики процессов и превращений, происходящих при механохимическом синтезе (МС):

Гипотеза, поддерживаемая Фарбером В. М., заключается в том, что формирование структуры происходит за счет генерации сверхравновесных вакансий дислокациями, поэтому происходит ускорение диффузии по ядру дислокаций и границам зерен, измельченных большим сдвигом.

Гипотеза, поддерживаемая Скаковым Ю.А., заключается в том, что структурообразование происходит за счет образования междоузельных атомов [94].

Представленные и иные теории до конца не подтверждены и не опровергнуты, поэтому вопрос о механизме образования структур считается открытым.

Особенность твердофазного синтеза – высокие значения коэффициента диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой фазе. Значительное ускорение твердофазного синтеза сложных оксидов из простых при механической активации связано не только с образованием в них дефектов, которые могут отжигаться еще до начала реакции [95, 96].

Тепло, выделяющееся в системе при химической реакции, а также за счет релаксации поля напряжений при механической обработке, может быть причиной перехода из режима механохимического синтеза в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Во-первых, при

механическом активировании проявляется возможность проводить самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системах, для которых в обычных условиях адиабатическая температура недостаточна для поддержания горения. Во-вторых, при указанной смене режима можно добиться устранения таких нежелательных последствий воздействия горения на продукт, как спекание и окисление [97].

Известно, что химическое взаимодействие между твердыми веществами происходит не по всему объему реагирующих веществ и даже не по всей их поверхности, а на контактах частиц. Поэтому число контактов между реагирующими веществами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного процесса.

Изменение температуры обработки может повлиять на механизм измельчения. Повышение температуры обычно приводит к преимущественно пластичному разрушению твердых веществ.

Решающее влияние на направление процесса образования типичных структур при механосинтезе оказывает химическая природа компонентов, а также давление на вещество [98]. Скорость образования микрорадикалов при механосинтезе зависит помимо физических факторов от относительной прочности и наличия слабых связей в основной цепи.

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки [99]. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются параметры решетки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным.

Для размол и механохимического синтеза используют мельницы планетарного типа, шаровые и вибрационные [100 – 106].

Планетарная мельница – это устройство для тонкого и сверхтонкого измельчения различных материалов. Мельница позволяет получать тонкодисперсные порошки и суспензии, применяемые перерабатывающей,

фармацевтической и косметической промышленности, при производстве керамики, огнеупоров, строительных и абразивных материалов и при обогащении полезных ископаемых.

Прототипом планетарно-центробежной мельницы является шаровая мельница. Схема измельчающего устройства представлена на рисунке 8.

Принцип работы заключается во вращении 3–4 барабанов относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения ротора мельницы. В барабаны загружают измельчаемый материал и мелющие тела (обычно шарики). Частицы измельчаемого материала претерпевают множество соударений с мелющими телами и стенками барабана. Барабаны планетарной мельницы вращаются вокруг собственных осей В и вокруг оси «переносного вращения» А. При увеличении скорости измельчения в размольных барабанах увеличивается центробежная сила. Это достигается благодаря использованию специального планетарного редуктора, обеспечивающего барабанам это специфическое вращение.

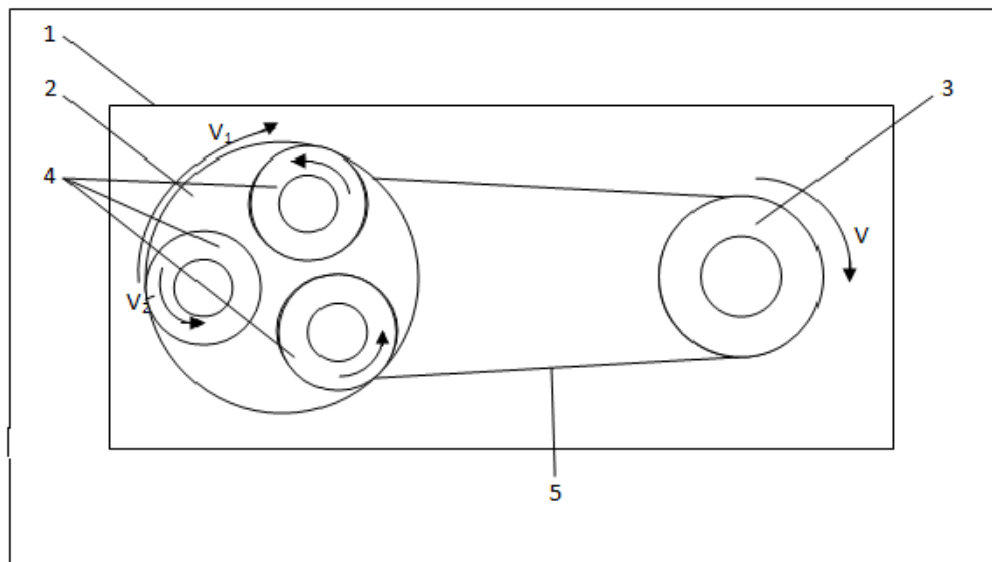


Рисунок 8 – Схема планетарной мельницы: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – вал, 4 – контейнеры, 5 – ремень

Такая схема позволяет создавать перегрузки в десятки G, многократно увеличивая эффективность измельчительного оборудования и снижая

энергозатраты на процесс механообработки. Механообработка может осуществляться как при использовании мелющих тел (как в шаровых мельницах), так и без шаров, т.е. в режиме самоизмельчения. Как правило, конструкция предусматривает возможность работы в двух режимах: сухом и мокром. Важной характеристикой мельниц является кратность механообработки. Для планетарных мельниц этот показатель выше в 10-20 раз, чем в шаровых мельницах. Основными преимуществами планетарных мельниц являются высокая кратность механообработки и низкие энергозатраты, а также низкие сравнительные габариты и возможность установки без фундамента. Так, при измельчении кварцевого порошка с исходным размером частиц до 2 мм в открытом цикле в непрерывном режиме на планетарной мельнице можно получать порошок со средним размером частиц 3-6 мкм и меньше.

Благодаря соударениям размольных шаров с частицей в ней происходят сдвиги атомных плоскостей и появление интерфейсов, что в свою очередь может привести к изменению и уменьшению размера частицы [107, 108]. Мелющие шары в размольном стакане производят вращательные движения, что вызывает так называемые силы Кориолиса. Разница скоростей между шарами и размольным стаканом приводит к взаимодействию сил трения и удара, которые высвобождают большую кинетическую энергию. Взаимодействие этих сил приводит к высокой степени измельчения в планетарной мельнице.

При этом энергозатраты на механообработку составят менее 30 кВт/т. Планетарные мельницы характеризуются крайне высокой и управляемой энергонапряжённостью процесса измельчения – от 40 до 8000 кВт/м³.

Удельная производительность планетарных мельниц в 10 – 30 раз превышает удельную производительность традиционного измельчительного оборудования.

Механически активированные порошки спекаются при более низких температурах, чем неактивированные. Используя мельницы, можно достичь не только уменьшения размера частиц, но и получить механически порошки с новыми физико-химическими свойствами [109].

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных описанию механосинтеза [110 – 116].

Авторам работы [117] удалось синтезировать карбосилицид титана с помощью планетарной мельницы «САНД» при частоте вращения кювет вокруг общей оси 360 мин^{-1} в прерывистом режиме работы. Размол проводился стальными мелющими телами при соотношении массы последних к массе шихты 30:1. В результате механосинтеза в течение 3 ч были получены порошки со средним диаметром частиц 1,3 мкм. Удельная поверхность порошковой композиции составила 5,2 м²/г.

В статье [118] показано, как с помощью планетарной мельницы «САНД» и последующего горячего прессования получен композиционный материал с содержанием по 50 % карбосилицида титана и карбида титана, обладающий микрокристаллической структурой со средним размером структурных элементов $\sim (1 \div 2)$ мкм.

Авторам статьи [119] удалось получить композит Al_2O_3 /интерметаллид. Синтез осуществлялся в высокоэнергетичной шаровой мельнице планетарного типа АГО-2 в атмосфере аргона. Объем камеры размола составлял 250 см³, диаметр шаров и их масса – 5 мм и 200 г, соответственно, скорость вращения барабанов – 1000 об/мин. Время механического размола варьировали от 40 с до 3 мин. После каждой стадии размола образцы выдерживали в мельнице в аргоне для пассивации.

Существуют много зарубежной и отечественной литературы, посвященной собственно синтезу, изучению влияния параметров измельчающих аппаратов на выход и глубину протекания реакции. Такие работы, безусловно, представляют особый интерес (крайне востребованы),

поскольку содержат информацию, позволяющую создать базу для анализа и систематизации данных. Однако в настоящее время отсутствуют труды по кинетике механосинтеза, которые облегчили бы установление основополагающих законов механосинтеза.

1.5 Области применения оксидных бронз

Первые работы по изучению электродных свойств оксидных бронз были проведены в 1964 г. Оксидные бронзы формально обладают различными степенями окисления, они должны вести себя в растворе как окислительно-восстановительные системы, потенциал которых определяется активностями окисленной и восстановленной форм и активностью ионов водорода. Оксидные бронзы должны функционировать как водородный электрод с нормальной чувствительностью. Высокая стойкость бронз к воздействию кислот и щелочей создает все предпосылки для сохранения водородной функции в широком диапазоне pH [120].

Оксидные бронзы перспективны для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, как катализаторы в органическом синтезе, пигменты для типографских красок, материалы для полупроводниковых диодов и датчиков давления [121– 123].

Определение концентраций кислородсодержащих ионов вольфрама ($6+$) весьма актуально в гальванотехнических производствах при корректировке ванн и очистке сточных вод. Одним из наиболее перспективных способов решения этой проблемы является применение твердофазных ионоселективных потенциометрических электродов на основе оксидных бронз вольфрама с общей химической формулой $M_x\text{Э}_y\text{O}_z$ где $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$, $\text{Э} = \text{W}$; x, y, z – стехиометрические коэффициенты. Потенциометрическое определение вольфраматов на оксидно-бронзовых электродах $M_x\text{Э}_y\text{O}_z$ по точности определения примерно эквивалентно химическому титрованию, однако отличается значительно большей

производительностью. Например, потенциометрическое определение концентрации вольфраматов, даже с учетом необходимости доведения pH исследуемого раствора до 3, длится не более 0,5 ч, в то время как химическое титрование может занимать до 8 ч [124].

В работах [125 – 130] была показана принципиальная возможность использования оксидных бронз щелочных металлов для селективной поверхностной ионизации органических веществ из класса нитросоединений.

Путем отжига наноразмерных наностержней $K_{0.3}WO_3$ в воздухе на оловянной подложке была получена бронза состава $K_2W_8O_{25}$, на основе которой впервые был изготовлен сенсibilизированный красителем солнечный элемент на основе наноразмерной пленки $K_2W_8O_{25}$ толщиной 5,05 м [131].

Каталитические свойства оксидных бронз показаны авторами [132, 133]

Свойства оксидных бронз гораздо шире, чем известные области применения. Сочетание особенностей кристаллической и электронной структуры, а также природа химических связей в кристаллах оксидных бронз переходных металлов, позволяют найти новые сферы использования по мере проведения фундаментальных исследований и более детального изучения их электрических и оптических свойств.

1.6 Цель и задачи исследования

Цель работы – предложить и реализовать новые ресурсосберегающие методы синтеза порошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама; исследовать физико-химические свойства материалов на их основе.

В соответствии с целью исследования для ее достижения необходимо было решить следующие задачи:

1. Критически проанализировать известные способы получения соединений M_xTO_n , особенности их кристаллических структур, физико-химических свойства.

2. Определить возможность и оптимальные условия синтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама режиме СВС.
3. Экспериментально исследовать возможность и глубину протекания реакции синтеза оксидных бронз в режиме помола.
4. Получить высокодисперсные образцы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, в том числе нанопорошки.
5. Исследовать химические и физические свойства полученных оксидных бронз, в том числе особые свойства наноразмерных частиц.
6. Разработать новый биофункциональный материал, содержащий наночастицы оксидных бронз.
8. Разработать и получить антикоррозионные покрытия на основе порошков оксидных бронз.

ГЛАВА 2 Методы и методики исследования

2.1 Характеристики используемых материалов

Марки реактивов, используемых в работе, указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Реактивы

№	Реактив	Классификация	ГОСТ, ТУ
1	WO ₃	Ч	ТУ 6-09-17-250-88
2	MoO ₃	Ч	ТУ 6-09-4471-77
3	TiO ₂	Техн.	ГОСТ 9808-84
4	CuO	ЧДА	ГОСТ 16539-71
5	KI	ЧДА	ГОСТ 4232-77
6	NaI	Ч	ГОСТ 8422-76

В качестве стальной основы использовалась листовая сталь марки 8ЮП. Сталь 8ЮП содержит в среднем 0,08% углерода. Нелегированная качественная сталь применяется для деталей, к которым предъявляются требования высокой пластичности: шайбы, патрубки, прокладки и другие ответственные детали, работающие в интервале температур от -40 до 450°C не под давлением.

Основой для лакокрасочного покрытия выступала двухкомпонентная акрил-уретановая автоэмаль от производителя «Vika», которая используется как в целях покраски транспорта больших размеров, так и для окрашивания мелких пластмассовых деталей автомобиля.

2.2 Разработка общей методики исследований

Общая методика исследований подчинена целям, сформулированным в работе.

1. Изучены теоретические основы двух перспективных методов синтеза тугоплавких соединений: СВС и механосинтез. При разработке СВС проводился теоретический расчет возможности протекания реакции, экспериментально подбирались состав шихты. При разработке механосинтеза,

основываясь на литературных данных, подбирались оптимальные условия синтеза оксидных бронз.

2. Полученные образцы идентифицировали методом РФА, формульный состав приписывали на основе химического анализа.

3. Проводили разделение частиц на фракции, определяли размер частиц в каждой фракции.

4. Для отдельных фракций порошков оксидных бронз изучали комплекс физико-химических свойств: химическую и термическую устойчивость, электропроводность, фототермические свойства под воздействием специфического лазерного излучения.

5. На основе выявленной совокупности физико-химических свойств порошков оксидных бронз предложены и получены защитные покрытия для сталей.

6. В ООО «Прайс» проведена апробация лакокрасочных материалов с антикоррозионной добавкой оксидной бронзы титана.

2.3 Синтез оксидных бронз

2.3.1 СВС

СВС проводили согласно следующим уравнениям реакции:



где М – Na, K.

Исходные вещества брали в стехиометрических количествах. Общая масса смеси составляла около 2 г. Смесь растирали в агатовой ступке до однородной массы и тщательно перемешивали. Готовили таблетки диаметром 1,5 см с использованием в качестве связующего этанола. Собирали установку, представленную на рисунке 16.

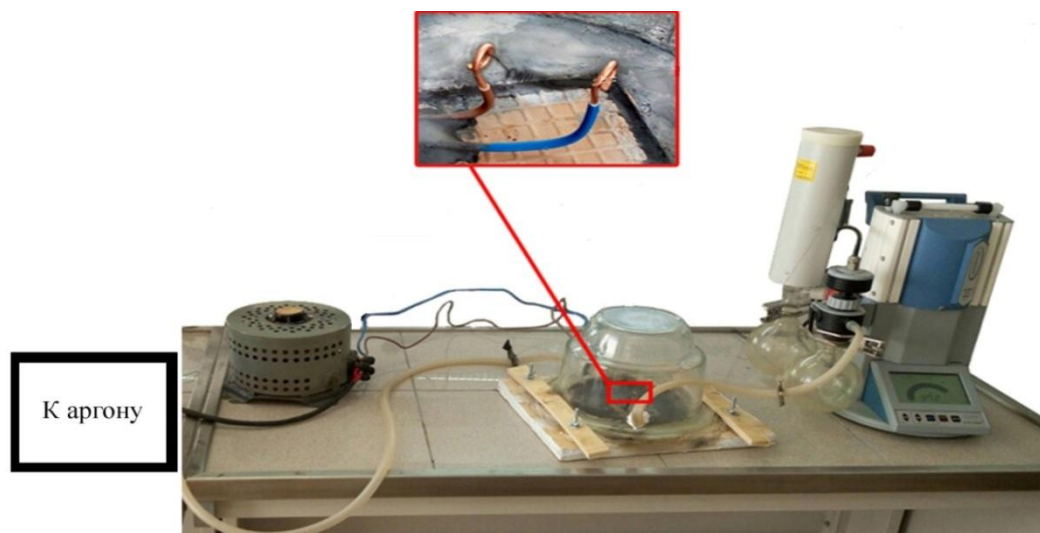
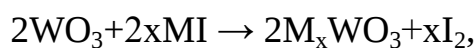
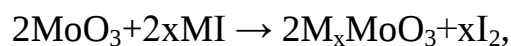
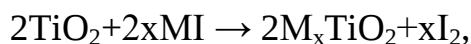


Рисунок 16 – Установка для проведения ССС

Синтез проводили в атмосфере аргона. ССС инициировали электрической спиралью. Состав образующихся продуктов устанавливали методами РФА и химического анализа.

2.3.2 Механосинтез

Механосинтез проводили по следующим реакциям:



где $y = \text{M}$ – атомы Na, K.

Навеску шихты (стехиометрическую смесь исходных веществ массой около 30 г) помещали в барабан планетарной мельницы АГО-3. Параметры синтеза представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Параметры синтеза

Параметры	Значение
Диаметр мелющих тел, мм	7,5
Степень заполнения барабана, %	30
Соотношение массы мелющих тел и исходных веществ	1:2
Число оборотов барабанов, об/мин	1780
Продолжительность синтеза, с	400

2.4 Рентгенофазовый анализ

Информацию об элементном составе различных объектов (горных пород, минералов, химических соединений, сплавов и т. д.) можно получить с помощью разнообразных аналитических методов, чаще всего предполагающих разрушение вещества. Число химических элементов, из которых построены материальные тела, ограничено, и варианты состава ограничены их количеством лишь не намного превышающим 100. В то же время сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются многими сотнями тысяч. Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать характеристику кристаллическим фазам.

Основные преимущества рентгенографического анализа (РФА) заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается [134].

Качественный фазовый анализ проводят сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, так как каждое вещество имеет свою «картину» расположения линий на рентгенограмме. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной [135].

Методика. Съемку рентгенограмм проводили с использованием дифрактометров ДРОН 4 и X'Pert Pro (Philips, Netherland) с медными анодами (рисунок 9).

Образцы готовят растиранием исследуемых веществ в агатовой ступке. Тонкодисперсный порошок после растирания помещают в кювету и уплотняют специальным уплотнителем. Помещают в установку.



Рисунок 9 – Дифрактометр X'Pert Pro (Philips, Netherland)

Методика расчета отношения уширения дифракционных линий. В общем случае ширина и форма линий определяется двумя группами факторов: физических и геометрических. Уширение линий, обусловленное размером кристаллитов и их дроблением на мелкие, разориентированные относительно друг друга блоки, микродеформациями кристаллитов, наличием дефектов упаковки в кристаллитах, называют физическим уширением.

После съемки рентгенограммы разделяли профили отражений на составляющие, выделяли профиль компоненты. Затем измеряли площади и высоты выбранных отражений, определили полуширину отражений в мм, переводили в радианы с учетом условий регистрации рентгенограммы. определяли вклада в уширение микродеформаций и дисперсности, что осуществляется по паре линий соответствующих одной серии отражений.

Если уширение вызвано только микронапряжениями, то выполняется соотношение:

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\operatorname{tg} \theta_1}{\operatorname{tg} \theta_2}$$

т. е. уширения пропорциональны $\operatorname{tg} \theta$.

Если же деформации в образце отсутствуют, но малы размеры блоков (меньше 0,1 мк), то все уширение вызвано только дисперсностью блоков, и тогда выполняется соотношение .

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$$

т. е. уширения обратно пропорциональны величинам $\cos \theta$ [136].

2.5 Химический анализ

Оксидные бронзы являются химически стойкими соединениями. Нами были предприняты попытки окисления полученных образцов различными реагентами, включая растворы кислот и щелочей. Полное разложение наблюдалось под воздействием избытка раствора аммиачного комплекса серебра.

Точную навеску бронзы массой 0,3–0,4 г переводили в раствор действием $[\operatorname{Ag}(\operatorname{NH}_3)_2]^+$. Выделившееся металлическое серебро и соответствующий оксид отфильтровывали от избытка раствора окислителя.

2.5.1 Методика химического анализа на содержание общего титана, молибдена, вольфрама

Металлическое серебро растворяли на фильтре азотной кислотой (1 : 1). Полученный раствор нитрата серебра использовали для определения Ti (III), Mo (V), W(V).

По количеству выделившегося оксида переходного металла (после одночасового прокаливания в муфельной печи при температуре 600 °С) определяли содержание общего титана, молибдена, вольфрама. Осадок прокаливали до постоянной массы.

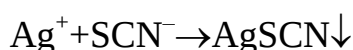
Процентное содержание общего титана, молибдена, вольфрама определяли по формуле:

$$x(Me) = \frac{a \cdot F \cdot 100}{g} (\%),$$

где a – масса весовой формы оксида переходного металла (г), F – фактор пересчета, g – масса навески (г).

2.5.2 Методика химического анализа на содержание Ti (III), Mo (V), W(V)

Содержание восстановленной формы переходного металла определяли по методу Фольгарда. Метод Фольгарда – роданометрический метод титриметрического анализа – основан на применении в качестве осадителя титрованного раствора, содержащего SCN^- ионы:



В качестве стандартного раствора использовали роданид аммония. Стандартный раствор 0,01 н. роданида аммония готовили по фиксаналу. В качестве индикатора использовали насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов.

Раствор серебра (I), полученный в 2.2.1, выпаривали до полного удаления оксидов азота, так как в присутствии продуктов восстановления (оксидов азота и HNO_2) титрование приводит к искаженным результатам вследствие окисления SCN^- и образования окрашенного в красный цвет продукта взаимодействия HNO_2 с NH_4SCN . После полного удаления оксидов азота раствор количественно переносили в мерную колбу. Объем раствора доводили дистиллированной водой до метки.

Для титрования отбирали пипеткой аликвоту 5 мл полученного раствора, помещали в коническую колбу, добавляли 2 мл индикатора и 2 мл концентрированной азотной кислоты. Титрование вели при энергичном перемешивании до появления не исчезающего красного окрашивания. Поправку на индикатор определяют холостым опытом.

Процентное содержание переходного металла (Me) определяли по формуле:

$$x(Me) = \frac{V_{SCN} \cdot N_{SCN}}{V_{ал} \cdot g \cdot 1000} V_{мк} \cdot M(Me) \cdot 100\%$$

где V_{SCN} – объем раствора роданида аммония, затраченный на титрование (мл), N_{SCN} – молярная концентрация раствора роданида аммония (моль/л), $V_{ал}$ – объем аликвоты (мл), $V_{мк}$ – объем мерной колбы (мл), $M(me)$ – молярная масса переходного металла (г/моль), g – масса навески (г).

Атомную долю металла x определяли по формуле:

$$x(Me) = \frac{231,85 \cdot N_{SCN} \cdot V_{SCN}}{100 \cdot g - M(Me) \cdot N_{SCN} \cdot V_{SCN}}$$

2.6 Пламенная фотометрия

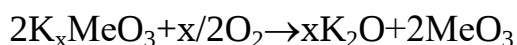
Пламенная фотометрия – оптический метод количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания. Для получения спектров анализируемое вещество переводят в атомный пар в пламени. Термическая пламенная фотометрия – разновидность атомного эмиссионного спектрального анализа. В этом методе анализируемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя горючей смеси воздуха или N_2O с углеводородами (пропаном, бутаном, ацетиленом). При этом растворитель и соли определяемых металлов испаряются и диссоциируют на свободные атомы. Атомы металлов и образовавшиеся в ряде случаев молекулы их оксидов и гидроксидов возбуждаются и излучают световую энергию [137]. Из всего спектра испускания выделяют характерную для определяемого элемента аналитическую линию (с помощью светофильтра или монохроматора) и

фотоэлектрически измеряют ее интенсивность, которая служит мерой концентрации данного элемента.

Методика. Определение проводили на пламенном фотометре марки ПАЖ-2, с длиной волны для натрия 819 нм для калия 763 нм.

По серии стандартов известной концентрации строят калибровочную прямую, выражающую зависимость интенсивности излучения от концентрации, иона в растворе. Затем измеряют интенсивность излучения атома в исследуемом растворе и по калибровочной прямой находят его концентрацию. Исследуемый раствор анализируют при тех же условиях, при которых строился калибровочный график.

Перед проведением химического анализа на содержание натрия (калия) образец бронзы предварительно подвергая окислению по схеме:



Точную навеску бронзы массой около 0,4 г после прокаливания при температуре 850°C в течение 12 часов, подвергали выщелачиванию бидистиллированной водой. Осадок оксида переходного металла отфильтровывали, многократно промывали и отбрасывали. Раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 250 мл и доводили до метки бидистиллированной водой, после чего отдельные аликвоты разбавляли в 10 раз. В мерных колбах готовили стандартные растворы, содержащие от 2 до 30 мкг/мл для натрия и от 2 до 20 мкг/мл для калия. Далее фотометрировали стандартные растворы и сразу же анализируемый раствор. По калибровочному графику определили концентрацию натрия (калия) в исследуемом растворе, учитывая разбавление, определили процентное содержание натрия (калия) по формуле:

$$x(Na, K) = \frac{c(Na, K) * 100}{g} (\%)$$

где $c(Na, K)$ – концентрация натрия (калия) с учётом разбавления в граммах, g – масса навески оксидной бронзы.

2.7 Электронная микроскопия

Принцип действия электронных микроскопов основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы [138].

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

2.7.1 Сканирующая микроскопия

Определение размера частиц. В работе использовался электронный микроскоп VEGA II LMU, TESCAN). Это полностью управляемый с компьютера сканирующий электронный микроскоп с классическим вольфрамовым термокатодом и предметной камерой LM (максимальная высота образца 81 мм), предназначенный как для исследований в высоком вакууме, так и для низковакуумных операций (комплектация UniVac) [139]. Необходимый для работы уровень вакуума достигается за несколько минут с помощью комбинации высокопроизводительных турбомолекулярного и форвакуумного насосов. Для эффективного гашения внешних вибраций предусмотрены разные варианты подвески камеры и колонны.

Методика. Объекты помещают на подложку для анализа на микроскопе [140]. Подбирают необходимое увеличение и фокусируют микроскоп для получения качественного изображения. Определение размера частиц проводят по полученным микрофотографиям.

Изучение топологии поверхности. Электронная микроскопия позволяет установить ряд важных характеристик материала: форму и размеры частиц, распределение фаз по объему образца, выявить дефекты кристаллической решетки.

В настоящей работе микрофотографии были получены на микроскопах (рисунок 10): Axiovert 200 MAT (инвертированный металлографический); Stemi 2000 (стереомикроскоп) и NanoEducator (атомно-силовой).



а



б



в

Рисунок 10 – Микроскопы: а – Axiovert 200 MAT; б – Stemi 2000; в – NanoEducator

Методика. Объекты помещают на подложку для анализа на микроскопе. Подбирают необходимое увеличение и фокусируют микроскоп для получения качественного изображения [141].

2.7.2 Просвечивающая микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флуоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

Благодаря меньшей, чем у света, длине волны электронов ПЭМ позволяет изучать образцы с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светоптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов даже на атомарном уровне. ПЭМ является одним из основных методов исследования

в целом ряде прикладных областей: физике, биологии, материаловедении и т.д. [142].

Абсолютные размеры и кристаллическая структура наночастиц определялись с помощью ПЭМ высокого разрешения по снимкам с увеличением в 10^5 - 10^7 раз, полученным с помощью электронного микроскопа JEM-2500SE (JEOL, Япония).

Методика. Подготовка образцов для ПЭМ заключалась в ручной механообработке порошка. Образец тщательно растирался в агатовой ступке в течение 5 минут, после чего он тонким слоем прилип к стенкам ступки. Небольшое количество было снято со стенок и нанесено ультразвуковым диспергатором на подложку. Производился отбор более совершенных кристаллов (необходимой формы толщины), затем их обрабатывали разбавленной азотной кислотой и водой (рисунок 11, 12).

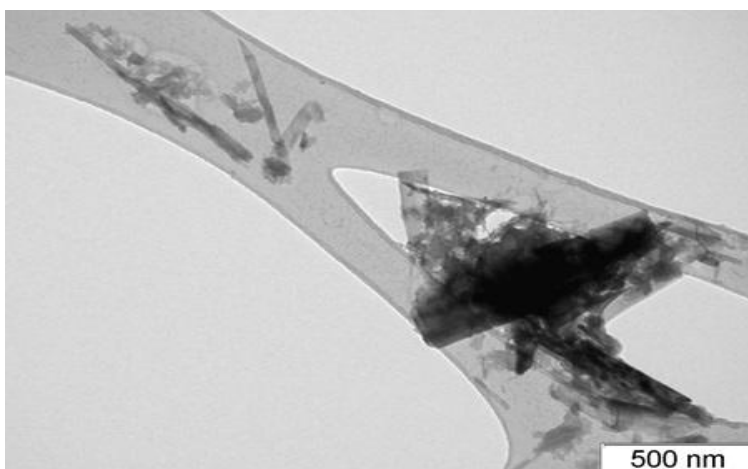


Рисунок 11 – Снимок кристалла состава K_xMoO_3 в разрешении 500 нм

Аналізу подвергали як електронно-мікроскопічні зображення, так і цифрові електроннограмми, отримані після обробки даних з допомогою програми «IMAGEG» (алгоритм FFT).



Рисунок 12 – Снимок кристалла состава K_xMoO_3 в разрешении 100 нм

2.8 Спектрофотометрический метод определения размера частиц

Изменение какой-либо характеристики потока оптического излучения при его взаимодействии с веществом называют рассеянием света. Процесс рассеяния света (электромагнитных волн) состоит в заимствовании молекулой или частицей энергии у распространяющейся в среде электромагнитной волны и излучении этой энергии в телесный угол, вершиной которого является рассматриваемая частица. Молекула или частица физически одинаково рассеивает свет, однако механизм этого рассеяния зависит от размеров частицы [143, 144].

Виды рассеяния света:

- Рассеяние Мандельштама - Бриллюэна – неупругое рассеяние на колебаниях решётки;
- Комбинационное (рамановское) рассеяние – неупругое рассеяние на атомных колебаниях в молекуле;
- Рассеяние Тиндаля – упругое рассеяние света неоднородными средами;
- Рассеяние Ми – упругое рассеяние на крупных частицах;
- Рассеяние Рэлея – упругое рассеяние на малых частицах, размером много меньше длины волны.

Достоинством метода является возможность определения размеров частиц в нанометровом диапазоне.

Методика. Готовят водную суспензию в соотношении вода:материал = 2:0,001 по массе. Суспензию наливают в кювету длиной 0,5 см и помещают в спектрофотометр ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. Фиксируют значения оптической плотности в диапазоне длин волн 450-1000 нм [145].

2.9 Определение размера частиц методом лазерной дифрактографии

Метод дифракции лазерного излучения, применяющийся для определения распределения частиц по размерам, основывается на анализе дифрактограммы, полученной при воздействии на частицы монохроматического излучения. Метод был усовершенствован с помощью использования рассеивания лазерного излучения в более широком угловом диапазоне, и применения теории Ми в дополнение к аппроксимации Фраунгофера и аномальной дифракции. Поскольку большинство испытуемых образцов содержат агломераты или агрегаты и так как основной интерес представляет определение распределения отдельных частиц по размерам, перед измерением группы обычно диспергируют на отдельные частицы [146].

Изменение физико-химических свойств частиц порошка контролировалось путем измерения дисперсности и удельной поверхности частиц методами лазерной дифрактографии прибором LA-300 (Horiba, Япония).

Метод применяется для определения размеров частиц от ста нанометров.

Методика. Небольшое количество порошкообразного материала распределяется по поверхности воды в кювете. Крышку кюветы закрывают и проводят исследование.

2.10 Четырехзондовый метод определения электропроводности

Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводников является одним из самых распространенных [147]. Преимущество этого метода состоит в том, что для его применения не требуется создания омических контактов к образцу, возможно измерение удельного сопротивления образцов самой разнообразной формы и размеров. Условием его применения с точки зрения формы образца является наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов. Схема измерения представлена на рисунке 13.

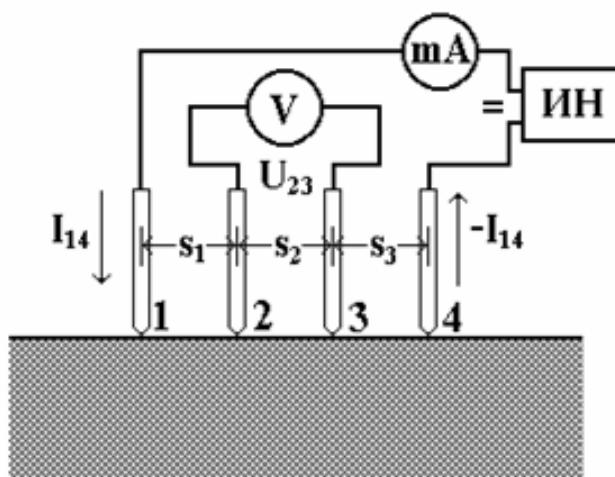


Рисунок 13 – Электрическая схема измерения: ИН – источник постоянного напряжения; V – вольтметр; mA – миллиамперметр.

Методика. К подготовленному компакт ($r=1$ см , $h=0,5$ см) крепят четырехзондовый датчик, подключают к системе и измеряют сопротивление.

2.11 Определение электропроводности методом импеданса

Электропроводность изучалась с помощью 2-зондового метода на измерительной установке, которая включала прецизионный мост переменного тока НР-4284А и компьютерную систему управления температурой и частотой,

Методика. К подготовленному компакт ($r=1$ см , $h=0,5$ см) крепят 2 контакта, подключают к системе и измеряют сопротивление.

2.12 Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия – метод анализа, основанный на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда электрический потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения.

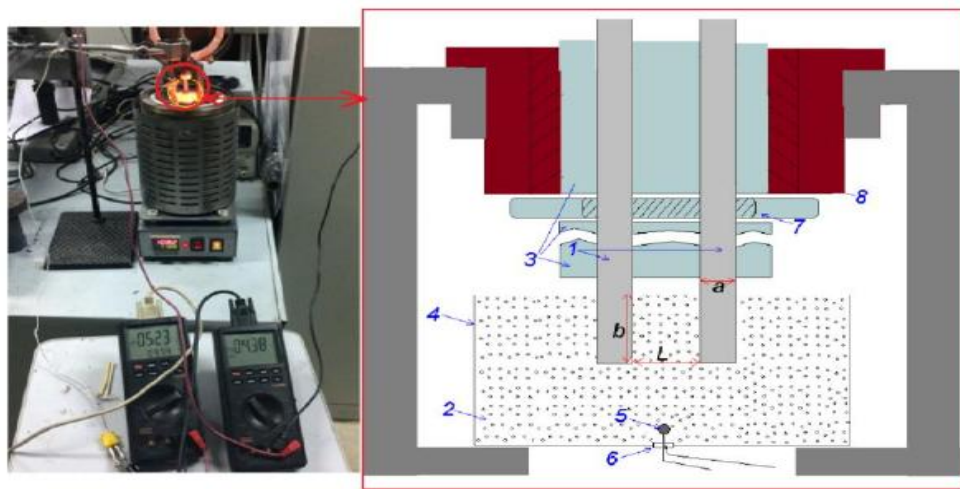
В вольтамперометрии активно используются угольнопастовые электроды (УПЭЭ) в качестве индикаторных. Впервые УПЭЭ был предложен авторами [148]. Позднее различные варианты УПЭЭ использовались в инверсионной вольтамперометрии твердых веществ. К настоящему времени достаточно хорошо выявлены факторы, определяющие правильность и воспроизводимость результатов, получаемых с использованием УПЭЭ.

Методика. Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе ПУ-1. Скорость развертки потенциала составляла 30 мВ/с. При этом использовали изготовленный нами угольнопастовый электроактивный электрод (УПЭЭ), представляющий собой фторопластовый стержень диаметром 4 мм, длиной 50 мм с небольшой полостью в торце, заполненной смесью тщательно измельченных спектрально чистого графита и изучаемого вещества. В качестве связующего применяли парафин.

Соотношение компонентов графит: электроактивный компонент: парафин = 9:1:1. Площадь поверхности рабочей части электрода составляла $0,223$ см². Контакт с прибором служила платиновая проволока. Вспомогательным и электродом сравнения являлись насыщенные хлорсеребряные электроды. Все измерения проводились при одном и том же фоновом электролите (H_2SO_4) при его постоянной концентрации 0,5 моль/л [131].

2.13 Определение энергии активации полупроводника

Для исследования электропроводности полученных материалов была сконструирована и собрана измерительная ячейка (рисунок 14). Измерительная ячейка представляет собой железную П-образную болванку с загнутыми внутрь краями, в которую вкручивается полый болт. Внутри болта помещается трубка из диэлектрика (керамический изолятор) с цилиндрическими полыми каналами. В каналы трубки вставляют два вольфрамовых электрода.



а

б

Рисунок 14 – а – Экспериментальная установка;

б – Схема измерительной ячейки: 1 – вольфрамовые электроды, вставленные в цилиндрические каналы; 2 – материал; 3 – из диэлектрика с цилиндрическими полыми каналами; 4 – емкость из диэлектрика; 5 – термопара; 6 – отверстие для термопары; 7 – керамическая шайба; 8 – полый болт.

Известно, что удельная проводимость полупроводников $\sigma = en\mu$, где e – заряд носителей тока, n – их концентрация, μ – подвижность носителей тока.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\mu = en(\mu_+ + \mu_-)$$

где μ_+ и μ_- – подвижности электронов и дырок. Т.е. на проводимость оказывает влияние как количество, так и подвижность носителей заряда.

Поэтому в области низких температур для концентрации электронов в зоне проводимости с одним видом примеси:

$$\sigma = AT^{3/2} \exp(-E_a/kT)$$

где E_a – энергия активации примесных полупроводников, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8,625 \cdot 10^{-5}$ эВ – постоянная Больцмана, температура в Кельвинах.

Так как подвижность μ и множитель $3/2T$ меняются медленно по сравнению с экспоненциальным членом, то в области низких температур удельная проводимость примесного полупроводника изменяется по экспоненциальному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

где коэффициент σ_0 зависит от природы полупроводника.

Одной из основных характеристик полупроводника является его энергия активации. Измерив на опыте сопротивление R при разных температурах T и построив график зависимости от $1/T$ в полулогарифмическом масштабе, можно найти энергию активации. Данный участок является прямой линией, т.е. модель:

$$y = a + bx, y = \ln \sigma, x = 1/T, a = \ln \sigma_0, b = -E_a/k.$$

По угловому коэффициенту этой прямой находим энергию активации примесного полупроводник

Методика. В небольшую тонкостенную керамическую емкость засыпали и утрамбовывали исследуемый порошок (или помещается небольшой цельный образец исследуемого материала). Между трубкой с электродами и полым болтом располагали тонкую диэлектрическую шайбу, с диаметром отверстия меньше диаметра трубки. Конструкция фиксировали полым болтом.

Хромель-алюмелевая термопара помещали в объем порошка через дополнительное отверстие в керамической емкости. Болванка крепили на штативе и помещали в высокотемпературную печь UDIAN. К вольфрамовым электродам и термопаре подключали цифровые мультиметры True RMS с

RS-232 выходом. При подключении к компьютеру через среду «Matlab» регистрировали сопротивление и температура исследуемого материала через заданные промежутки времени. Измерение температуры и сопротивления проводили синхронно, что позволило провести анализ температурной зависимости электропроводности оксидных бронз.

2.14 Измерение концентрации носителей заряда методом термо-ЭДС

При наличии градиента температуры в однородном кристалле полупроводника возникают соответствующие ему градиенты концентрации свободных носителей и их средней энергии. В разомкнутой цепи в стационарном состоянии плотность тока во всех точках полупроводника равна нулю, что возможно только в случае возникновения ЭДС, компенсирующей поток носителей. Возникающая при этом электродвижущая сила называется термо-ЭДС [149].

Рассмотрение термоэлектрических явлений теоретически возможно на основе кинетического уравнения Больцмана. В общем случае термо-ЭДС зависит от механизма рассеяния носителей. В атомном полупроводнике при рассеянии на акустических фоновых плотность тока в соответствии с кинетической теории равна:

При измерении термо-ЭДС кристаллы полупроводника находятся между двумя металлическими электродами. В зависимости от типа носителей термо-ЭДС имеют противоположные знаки. Таким образом, по знаку термо-ЭДС определяется тип основных носителей.

Методика. Экспериментальная установка показана на рисунке. Она состоит из кристаллодержателя 1, нагревательного элемента 2.

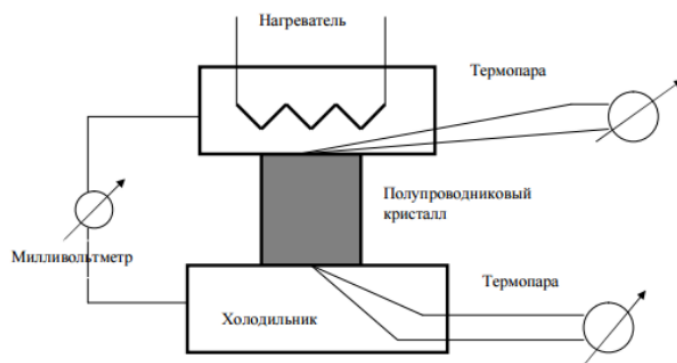


Рисунок 15 – Экспериментальная установка для определения термо-ЭДС

Ток в нагревательном элементе регулируется автотрансформатором.

Образец полупроводника 3 в форме цилиндра зажимается между стальными электродами. В верхнем электроде расположен нагревательный элемент. Нижний электрод охлаждается водой. Температура электродов измеряется термопарами и гальванометрами.

Термо-ЭДС, возникающая в полупроводнике, подается на потенциометр.

2.15 Термический анализ

Процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, отражаются на термограмме в виде температурных пиков разного направления в зависимости от их знака. Эндотермические эффекты связаны с разрушением химических связей и чаще всего обусловлены следующими процессами: удалением адсорбционной воды, удалением химически связанной воды, диссоциацией веществ, сопровождающейся выделением газа, полиморфными превращениями, плавлением материала [150].

Экзотермические процессы происходят при окислении вещества, гидратации при твердении, переходе вещества из аморфного состояния в кристаллическое, перекристаллизации вещества, а также при некоторых полиморфных превращениях. Наиболее распространенным методом термического анализа является дериватография, особенность которой заключается в том, что для одного и того же образца одновременно

регистрируются температура исследуемой пробы (T – температурная кривая); изменение ее массы (TG – термогравиметрическая кривая); скорость изменения массы (DTG – дифференциальная термографическая кривая) и изменение содержания тепла (DTD – кривая дифференциального термического анализа).

Методика. Термическая стойкость оксидных бронз исследовалась методом термического анализа (ТА) на Q-дериватографе «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: начальная температура – 20 °С, конечная температура – 1000 С, скорость нагрева – 10 град/мин, $TG=100$ мг, $DTA=1/3$, $DTG=1/50$, эталон Al_2O_3 .

2.16 Метод яркостной пирометрии

Высокоскоростная камера "ВидеоСпринт"- это монохромная цифровая камера, построенная на основе КМОП - матрицы размером 1280x1024 пикселя, имеющая спектральную чувствительность 400-900 нм. Управляемые параметры данной камеры, такие как, экспозиция, период регистрации, усиление и смещение уровня видеосигнала позволяют зафиксировать коэффициент преобразования сигнала и после калибровки по эталонному образцу, использовать её в качестве тепловизионной системы, позволяющей определить яркостную температуру.

Последовательность кадров записывается в оперативную память камеры имеющей объем 2 Гб. Частота съемки при разрешении матрицы 1280x1024, составляет 488 кадров в секунду. После окончания регистрации, данные из камеры, переносятся на компьютер при помощи специализированного интерфейса на основе контроллера VS2001/TV и имеющего шину PCI. Управление самой камерой выполняется на компьютере в среде Windows и осуществляется посредством драйвера - библиотеки функций VS-LIB3, представленной производителем в пакете SDK.

Экспериментальные данные обрабатывались в программной среде MATLAB, куда при помощи стандарта MEX-файлов была интегрирована камера «ВидеоСпринт». Для взаимодействия драйвера VS-LIB3 со средой MATLAB, использовался разработанный модуль VideoSprint.dll. На основе функциональных возможностей в MATLAB построен М-класс объектов vsFast, представляющий "ВидеоСпринт" в виде виртуального прибора с набором свойств и методов.

Общие характеристики процесса регистрации:

- пространственное разрешение – 5,85 мкм;
- временное разрешение – 1 мс;
- размер кадра – 500x1280 пикс.

Установка для видеосъемки процесса СВС представлена на рисунке 16

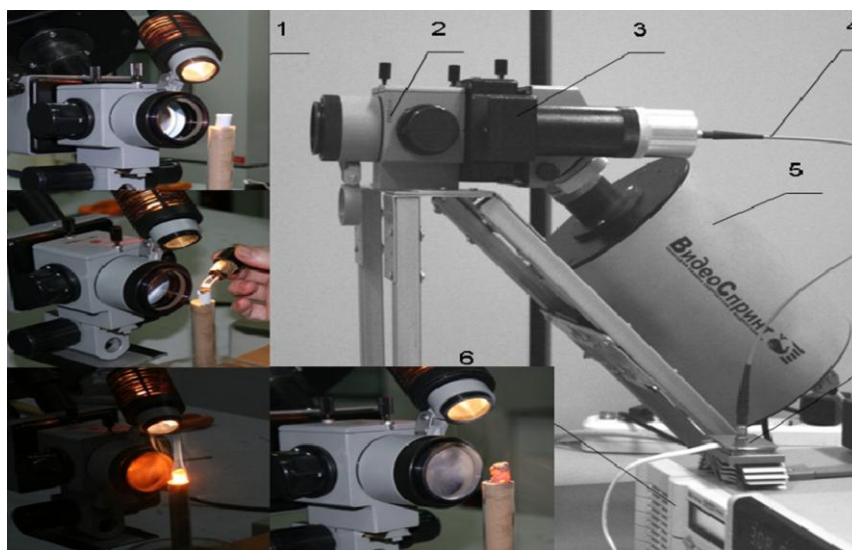


Рисунок 16 – Экспериментальная установка и процесс съемки СВС: 1– процесс съемки; 2 – микроскоп МБС-10; 3 – тринокулярная насадка ;4 – световод; 5– камеры «ВидеоСпринт»; 6– программируемый источник тока

В качестве температурного эталона использовали лампу ТРУ-1100-2350 с известной зависимостью яркостной температуры от тока, протекающего по ее вольфрамовой ленте. Лампу помещали в фокальную плоскость объектива микроскопа вместо образца шихты, что позволяет минимизировать изменения экспериментальной установки [151].

ГЛАВА 3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных бронз переходных металлов.

3.1 Разработка методик СВС и механосинтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама

3.1.1 Выбор реагентов

В настоящей работе в качестве прекурсоров были выбраны оксиды переходных металлов. Выбор определен близостью структурных характеристик оксидных бронз и оксидов. Как и оксидные бронзы, оксиды титана, молибдена, вольфрама представляют собой октаэдрические структуры с различным способом сочленения октаэдров. В отличие от оксидных бронз соли (молибдаты, вольфраматы) построены из тетраэдров ЭО_4 , и в этом случае в структурном отношении синтез был бы затруднен, поскольку требовал бы существенной структурной перестройки.

Поскольку образование оксидных бронз сопряжено с процессом восстановления атомов *d*-металла, для проведения синтеза необходимо использовать восстановитель. При выборе восстановителя нами были выдвинуты следующие требования:

- отсутствие побочных реакций;
- летучесть вторичных продуктов (по возможности);
- минимально возможная токсичность.

Всем этим требованиям отвечали иодиды щелочных металлов.

3.1.2 Термодинамические расчеты

СВС для неорганических веществ реализуется при высоких температурах и может сопровождаться взрывом, поэтому расчет термодинамических параметров синтеза, включающий оценку адиабатической температуры, является крайне важным и, как правило, предшествующим экспериментальной работе [152]. Расчет основан на использовании вычисленных энтальпий H_T и энтропий S_T всех веществ,

участвующих в реакции. Однако для многих веществ значения этих термодинамических функций при высоких температурах в справочной литературе отсутствуют.

Известно, что при 0 К теплоемкость и энтропия веществ в кристаллическом состоянии равно нулю. Это позволило рассчитать энтропии при любых температурах по уравнению

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

где ΔH_i и T_i – теплота и температура фазовых и полиморфных превращений.

Возможность протекания СВС оценивали, рассчитывая энтальпии образования и адиабатическую температуру реакции. Расчет проводили по формулам:

$$T_{ad} = T_0 + \frac{-\Delta H_{298}^0 + \mu \Delta H_{пл}}{\sum_i c_i},$$

где $\Delta H_{298,f}^0$ – теплота образования продукта реакции, μ – доля плавящегося компонента, $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления плавящегося компонента, c_i – теплоемкость продуктов реакции.

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0,f}^0 + \int_{T_0}^T c_p dT.$$

Изменения термодинамических потенциалов в химических процессах определили на основе теплот образования и энтропий индивидуальных веществ по уравнениям Гесса. При термодинамических расчетах потенциалов при различных температурах учитывали температурную зависимость теплоемкости. Наиболее часто такая зависимость аппроксимируется полиномом вида:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$$

С учетом этого уравнения окончательное выражение для изменения энтальпии имеет вид:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0,f}^0 + \Delta aT + \frac{\Delta bT^2}{2} + \frac{\Delta cT^3}{3} - \frac{\Delta d}{T} - A,$$

где константа $A = \Delta aT_0 + \frac{\Delta bT_0^2}{2} + \frac{\Delta cT_0^3}{3} - \frac{\Delta d}{T_0}$, постоянна до фазового перехода.

Расчет температур горения проводили в адиабатическом приближении, что позволило оценить максимальные температуры, достигаемые в ходе синтеза. По определению адиабатической модели все тепло, выделяющееся в реакции, расходуется на нагрев продуктов реакции и инертных веществ, то есть энтальпии исходных веществ при температуре T_0 и продуктов реакции при температуре $T_{ад}$ равны. При этом учитывали, что тепловой эффект реакции зависит не только от температурной функции теплоемкости, но и от наличия фазовых переходов.

Результаты расчета энтальпий и адиабатических температур процесса СВС калий-вольфрамовой бронзы приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Термодинамический анализ

№	Состав шихты (мольные соотношения) CuO: W: WO ₃ : KI	$\Delta H_{.298}$ кДж/моль	$T_{ад}$, °C	Состав продуктов после очистки по данным РФА, %		
				K _{0.5} WO ₃	WO ₃	I ₂
1	WO ₃ + KI	+2,5	-	СВС не идет		
2	3CuO + W + WO ₃ : + KI	-1580	1200	50	47	3
3	6CuO + 2W + WO ₃ : + KI	-2650	2000	75	25	
4	9CuO + 3W + WO ₃ : + KI	-2900	2400	80	20	

Экспериментально установлено, что СВС протекает со взрывом при содержании 9 моль оксида меди. При составе 1 реакция протекает только после нагревания таблетки до температуры 200 °C.

3.2 Синтез и идентификация продуктов

Синтез оксидных бронз проводили по методике, описанной в разделе 2.3.1. Продукты представляли собой корольки темно-синего (для титановых

бронз) или зеленого цвета (для вольфрамовых бронз) с металлическим блеском (рисунок 17)



а



б

Рисунок 17 – Внешний вид полученных образцов: а – титановые бронзы, б – вольфрамовые бронзы (после очистки)

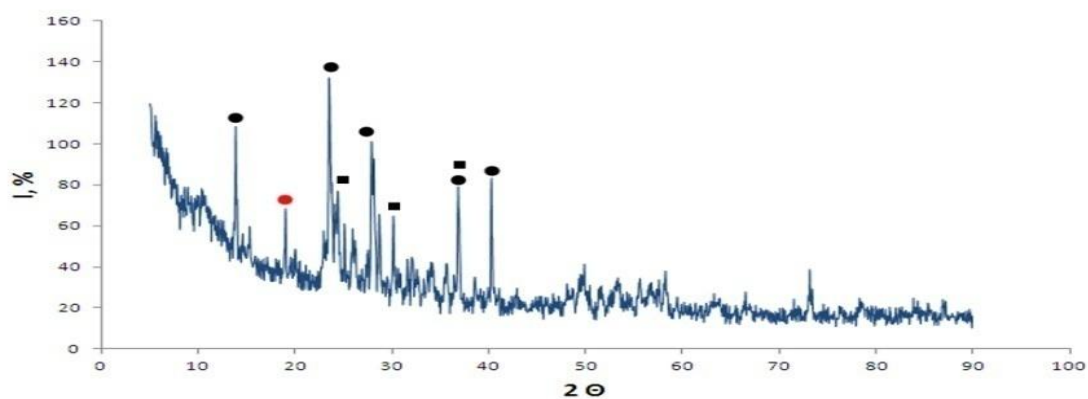
Очистку от металлической меди и йода проводили концентрированной азотной кислотой и этанолом.

СВС проводился под контролем РФА.

На рисунке 18 показано распространение фронта горения при проведении СВС натрий-вольфрамовой оксидной бронзы, а также выборочно представлены рентгенограммы полученных образцов (рисунок 19).

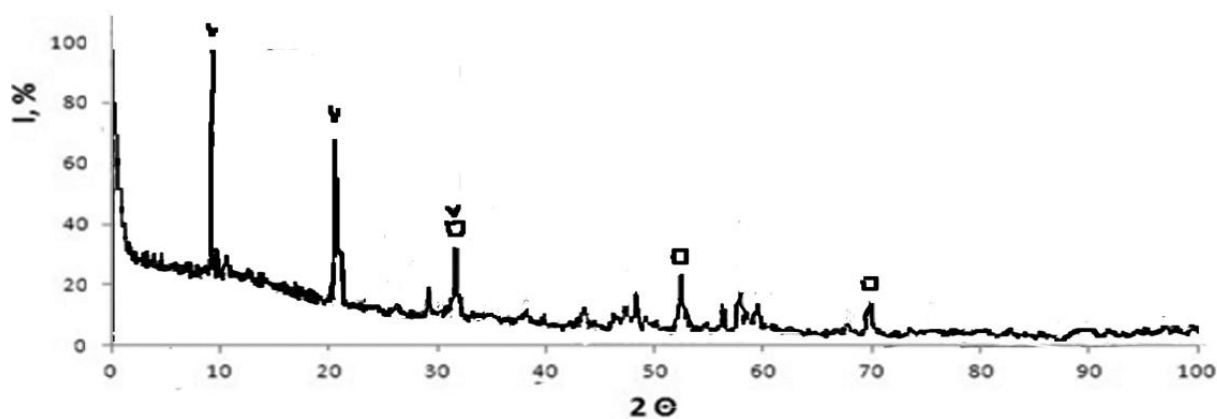


Рисунок 18 – Горение СВС



● - $K_{0.2}WO_3$, ■ - WO_3 , ● - I_2

а



■ TiO_2 ▼ $K_{0.06}TiO_2$

б

Рисунок 19 – Рентгенограммы продуктов: а – $K_{0.2}WO_3$; б – $K_{0.06}TiO_2$

Формульный состав полученным соединениям приписывался на основе совокупности данных химического анализа и РФА.

Результаты химического анализа для всех СВ-продуктов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты химического анализа

Содержание, масс %			Формула соединения
K, Na	M (Ti, W) (общий)	M (Ti, W) (восстановленный)	
2,85±0,01	58,55±0,01	2,81±0,04	$K_{0.06}TiO_2$

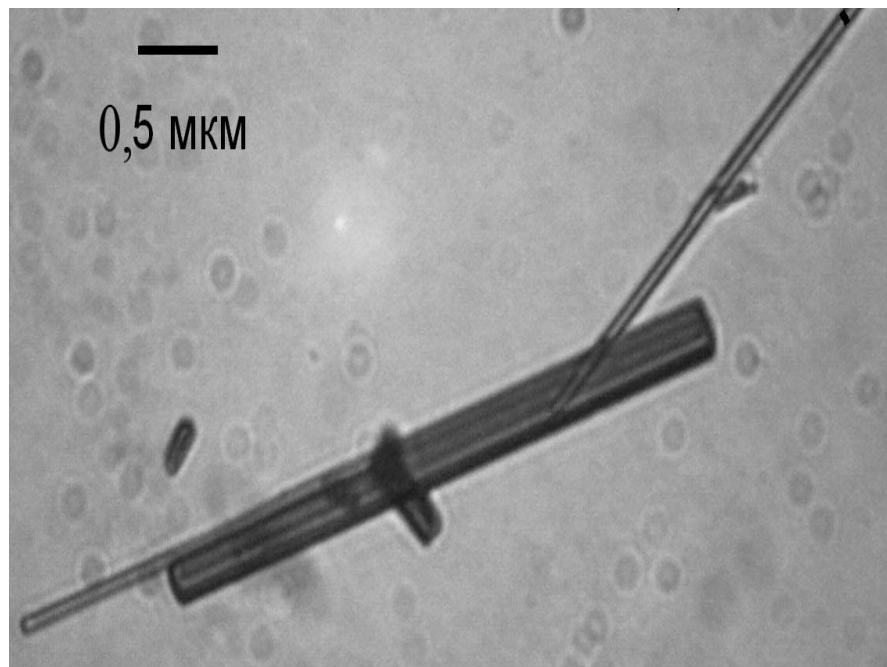
5,55±0,02	57,58±0,02	5,43±0,03	K _{0,12} TiO ₂
6,71±0,02	57,91±0,02	6,75±0,04	Na _{0,25} TiO ₂
12,58±0,02	55,40±0,01	12,49±0,05	Na _{0,5} TiO ₂
1,94±0,02	79,75±0,02	2,00±0,04	Na _{0,2} WO ₃
2,89±0,02	79,06±0,02	2,91±0,04	Na _{0,3} WO ₃
0,40±0,01	80,98±0,02	0,46±0,04	Na _{0,04} WO ₃
0,98±0,02	80,52±0,02	1,01±0,04	Na _{0,1} WO ₃
3,26±0,02	77,71±0,01	3,20±0,04	K _{0,2} WO ₃
4,80±0,02	77,48±0,01	4,83±0,03	K _{0,3} WO ₃
1,66±0,01	79,98±0,02	1,69±0,04	K _{0,1} WO ₃
7,85±0,02	75,00±0,02	7,80±0,05	K _{0,5} WO ₃

Для подтверждения индивидуальности полученных веществ проводился расчет параметров их решеток с использованием пакета программного обеспечения PDWin, результаты представлены в таблице 8.

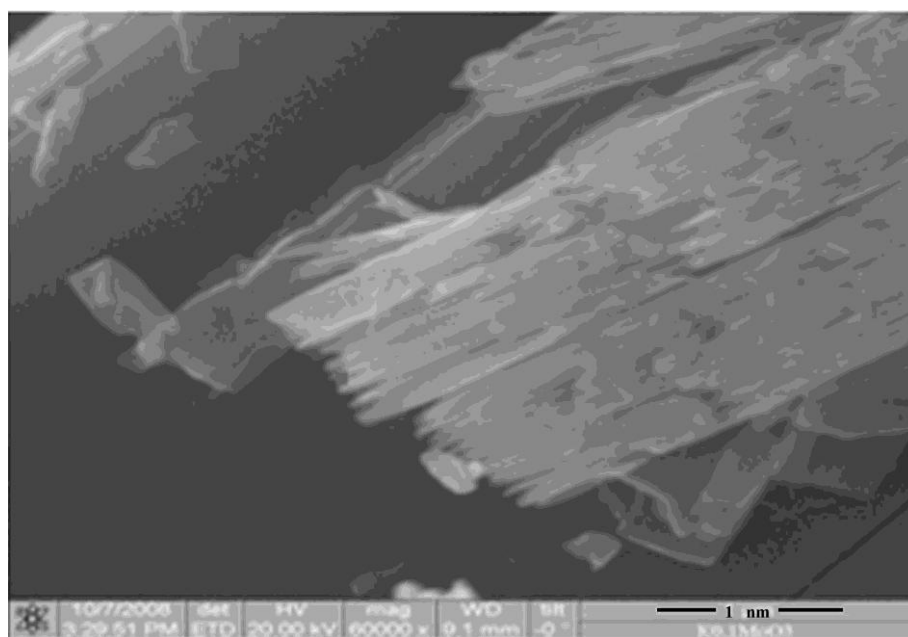
Таблица 8 – Параметры элементарных ячеек полученных соединений

Вещество	Сингония	Параметры ячейки, Å
K _{0,06} TiO ₂	тетрагональная	a =10,176 (2), c =2,80 (5)
K _{0,12} TiO ₂	тетрагональная	a =10,165 (4), c =2,79 (2)
K _{0,20} WO ₃	гексагональная	a =7,375 (5), c =7,492 (4)
Na _{0,10} WO ₃	тетрагональная	a =5,139 (7), c =3,905 (6)
Na _{0,50} WO ₃	кубическая	a =3,813 (6)
Na _{0,36} WO ₃	тетрагональная	a =12,121 (3), c =3,748 (4)

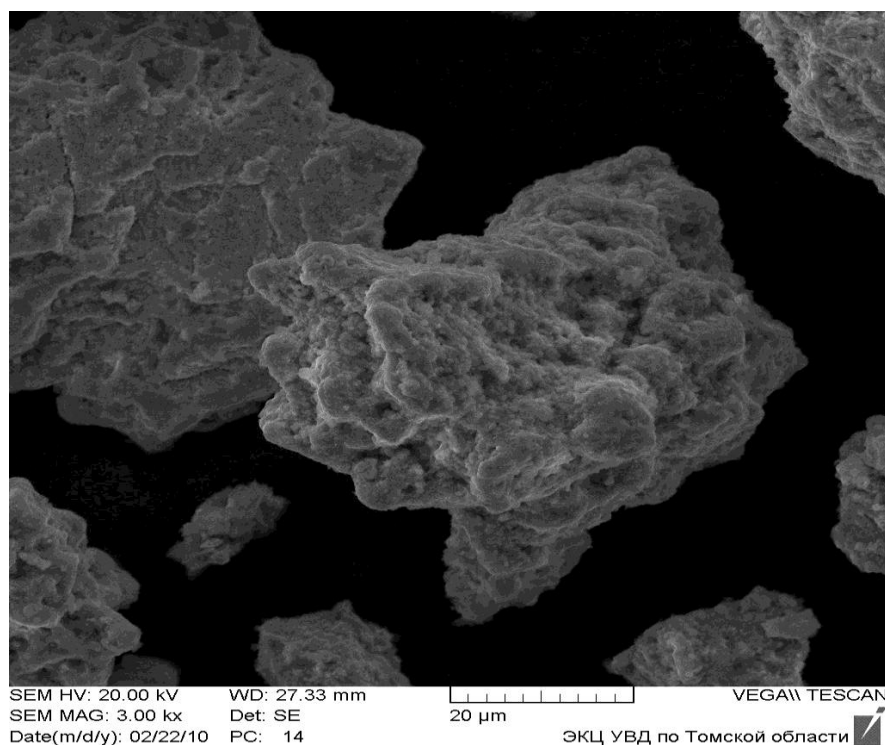
Микрофотографии образцов оксидных бронз, представлены на рисунке 20.



а



б



в

Рисунок 20 – Микрофотографии образцов: а – $K_{0,1}TiO_2$, б – $K_{0,1}MoO_3$, в – $K_{0,5}WO_3$ (электронный микроскоп VEGA II LMU, TESCAN)

Микрофотографии демонстрируют особенности кристаллической структуры полученных веществ [153]. Так, кристаллы слоистой бронзы $K_{0,1}MoO_3$ имеют пластинчатую форму с толщиной пластин порядка 10 мкм. Морфология каркасных калий-титановых оксидных бронз – наностержни с линейными размерами порядка 50 мкм. Для вольфрамовых бронз также как и для молибденовых наблюдается слоистая структура.

3.3 Высокоскоростная видеосъемка процесса СВС

Процесс СВС сопровождался съемкой с помощью высокоскоростной камеры.

Яркостная пирометрия – один из современных методов исследования физико-химических процессов, который позволяет регулировать состав и чистоту продуктов СВС. Быстродействующие тепловизионные системы позволяют регистрировать динамику температурного поля на поверхности

образца. Экспериментальные исследования фронта горения на микроуровне с помощью высокоскоростной видеосъемки описаны в работах [154, 155].

В настоящей работе использовали систему оптического контроля тепловых и структурных параметров процесса СВС [156, 157]. Использование высокоскоростной видеосъемки с компьютерной обработкой данных (камера «ВидеоСпринт») процесса СВС позволило описать скорость распространения волны горения, а также распределение температур в объеме образца.

В процессе горения ведется видеосъемка, и одномоментно фиксируются время, яркостная температура и координаты соответствующей точки образца (рисунок 22). В результате получается видеоряд, по которому можно определить границы зоны реакции.

Методика обработки зарегистрированных видеоданных использует закономерности СВС в режиме стационарного горения, когда градиент температуры во фронте волны синтеза достигает величин $10^7 - 10^8$ К/м, а область продуктов непрерывно прирастает квазипериодическими слоями [158]. Скорость волны СВС оценивали по динамике линейного размера области продуктов реакции в изображениях видеоряда. Оценивали математическое ожидание скорости волны горения коэффициентом линейной регрессии зависимости координаты фронта реакции от времени, дисперсию – значением невязки.

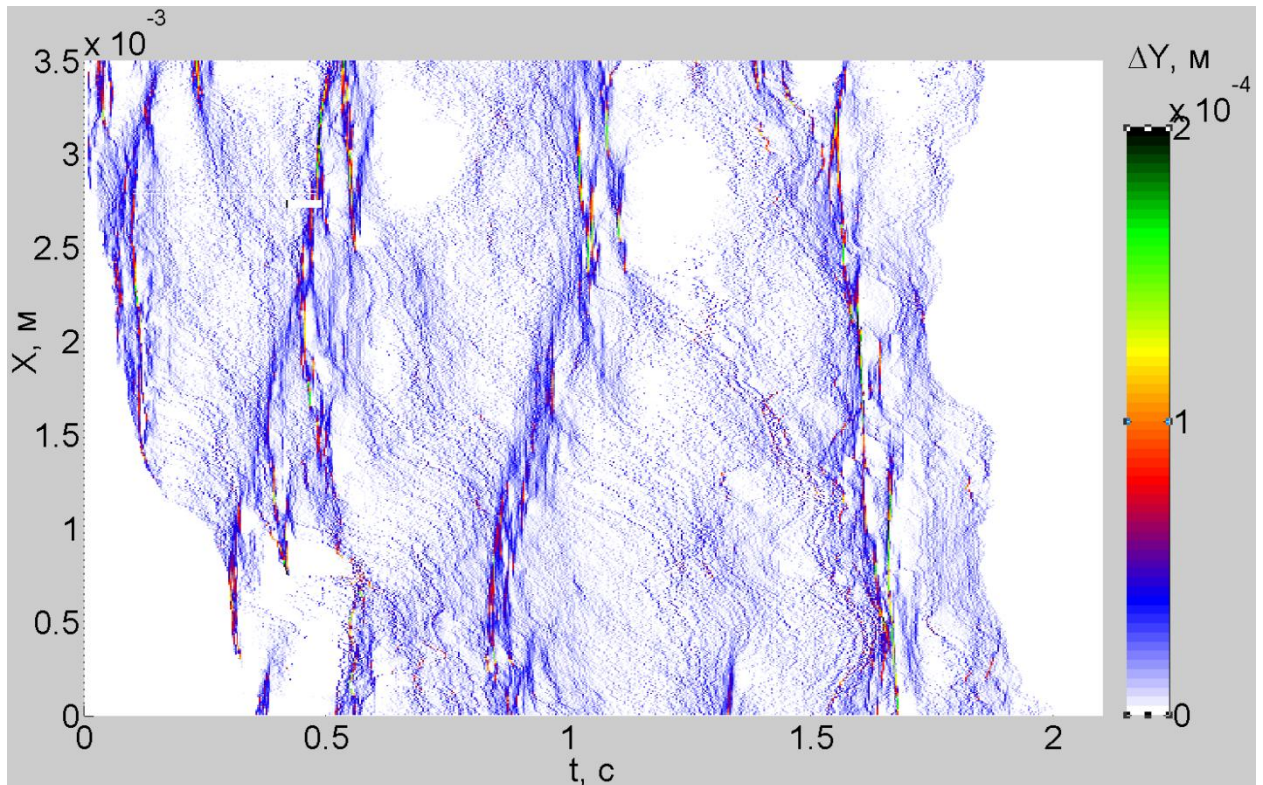


Рисунок 22 – 2D диаграмма процесса съемки

Максимальная зафиксированная температура в каждой такой зоне может быть принята за адиабатическую температуру процесса. Обработав массив данных по максимальным (адиабатическим) температурам во всем изображении, мы фактически получаем набор адиабатических температур (рисунок 23) для одной и той же стадии процесса – собственно химическому взаимодействию, но протекающему в разных зонах образца.

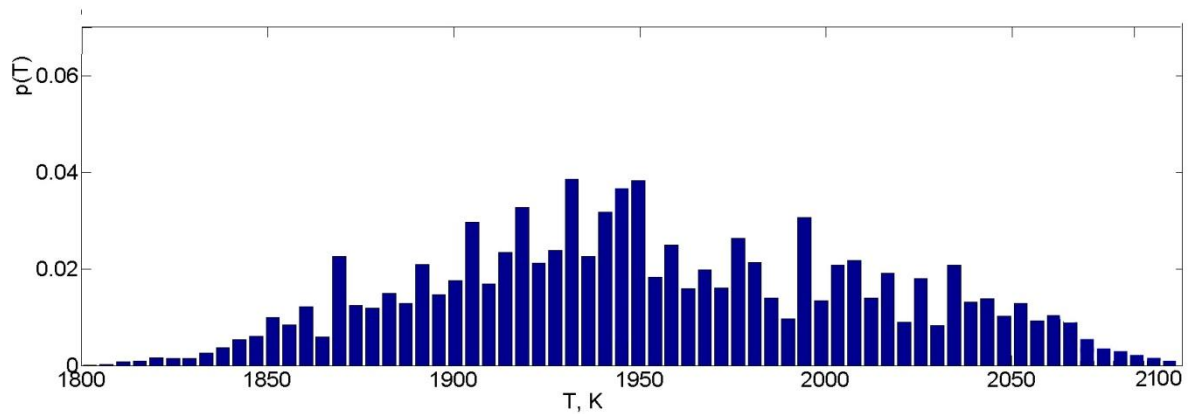


Рисунок 23 – Распределение адиабатических температур

Нестабильность этой температуры обусловлена неоднородностью состава и дисперсности шихты, которые, в свою очередь, приводят к неравномерности теплопередачи по образцу. Диаграмма распределения представлена на рисунке. Расчетные значения адиабатических температур показывают возможность варьирования содержания экзотермической добавки в шихту, однако на практике мы наблюдаем, что реализуются более низкие значения, что вероятно связано с происходящим выделением газа в ходе синтеза.

В настоящее время существует два основных способа регулировки температуры синтеза: разбавление шихты инертном и предварительный прогрев шихты, однако, эти способы не эффективны при применении в промышленных масштабах. Первый по причине загрязнения целевого продукта, второй из-за усложнения установки и дополнительных энергозатрат. Альтернативой являются термически сопряженные реакции [159]. Отличие наших систем в том, что экзотермическая добавка перемешивается с исходными компонентами шихты. Таким образом, регулируя количество добавки, мы можем изменять и температуру процесса.

При этом открываются перспективы управления структурой, а значит, и свойствами полученных нами соединений, поскольку, изменяя температуру, мы можем достичь различного содержания внедренного элемента, а с ростом его содержания, как правило, изменяется кристаллическая структура оксидной бронзы. Так, $\text{Na}_{0,10}\text{WO}_3$ относится к тетрагональной, $\text{Na}_{0,30}\text{WO}_3$ к гексагональной, а $\text{Na}_{0,73}\text{WO}_3$ к кубической сингонии.

На рисунке 24, 25 представлены термограммы линейного множества фотоэлементов.

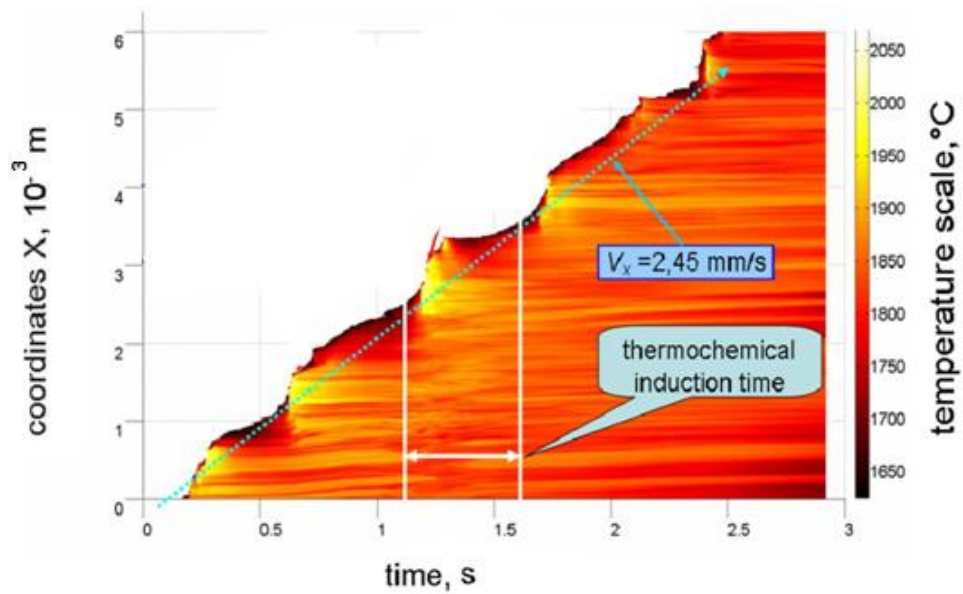


Рисунок 24 – 2D-термограммы синтеза $K_{0.12}TiO_2$

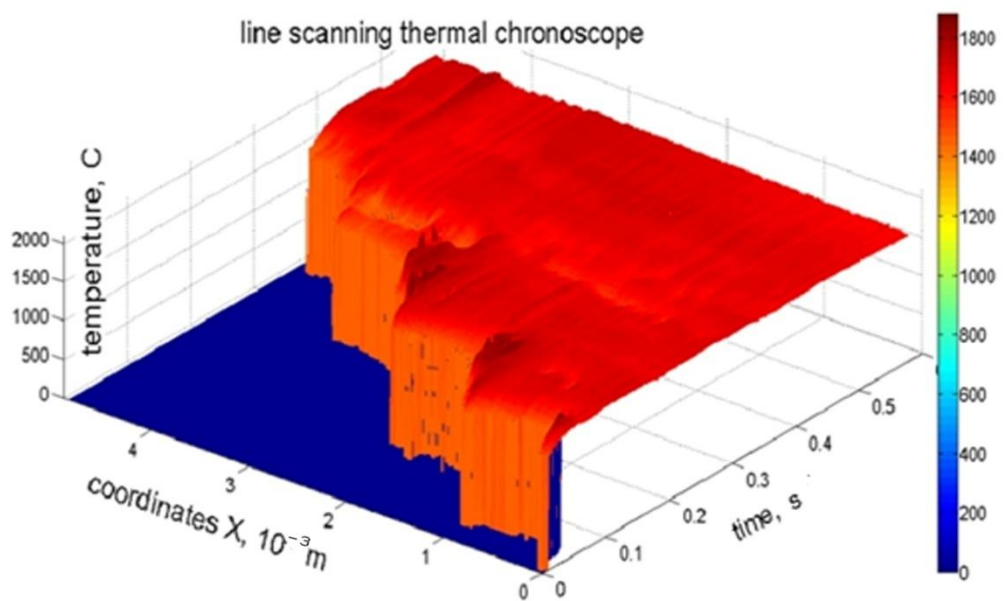


Рисунок 25 – 3D-термограммы синтеза $K_{0.12}TiO_2$

Температурный профиль на термограммах, полученных в различных точках пространства в объеме образца, а также в 3D-варианте носит дискретный характер, что, по нашему мнению, отражает эстафетный механизм гетерогенного горения. Возможность реализации такого механизма связана с тем, что в гетерогенных системах (смеси порошков), огромную роль играют контактные термические сопротивления частиц. Они

определяют задержку «передачи реакции» от одной частицы к другой. В месте контакта – почти тепловой взрыв, теплоотводом можно пренебречь и процесс считать адиабатическим (скорости передачи тепла значительно меньше скорости химической реакции). Затем происходит диффузия через накапливающийся слой продукта, при этом теплоотводом пренебречь нельзя (температуры неадиабатические).

Структурная перестройка происходит волнообразно, по мере обогащения кристалла атомами калия и натрия.

Очевидно, что возможность СВС определяется соотношением скоростей диффузии взаимодействующих атомов и теплопередачи в системе.

По полученным изображениям оценили:

- среднюю скорость горения – 2,45 мм/с
- границы зоны реакции по координате X (толщину синтезируемого слоя продукта) – это расстояние по оси координат между наиболее выдающимися мысами (или впадинами "заливов")
- время индукции зажигания следующего слоя – это расстояние по оси времени между наиболее выдающимися мысами (или впадинами "заливов") [160].

Важной задачей является расчет энергии активации процесса СВС. Для наших систем этот расчет возможен, но требует проведения дополнительных экспериментов, описанных авторами [161, 162].

3.4 Выводы к Главе 3

1. Впервые проведен СВС оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама. В качестве экзотермической добавки используется оксид меди (II), что позволяет провести синтез в режиме горения. Состав шихты рассчитывается согласно стехиометрии реакции. Синтез в среде аргона позволил получить поликристаллические вещества: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, K_xWO_3

$(0,20 \leq x \leq 0,33)$, $K_{0,1}WO_3$, $K_{0,5}WO_3$. Продукты СВС не являются индивидуальными веществами, в качестве второго компонента в каждом случае содержится TiO_2 и WO_3 соответственно.

2. Использование в работе уникального пирометрического комплекса позволило измерить адиабатическую температуру процесса СВС. Получено распределение адиабатических температур в объеме образца, температуры варьируются от 1800 до 2100 °С. Описана кинетика процесса СВС – рассчитана скорость горения по изменению координат зоны реакции, 2,45 м/с. Показаны возможности управления структурой и свойствами синтезируемых соединений.

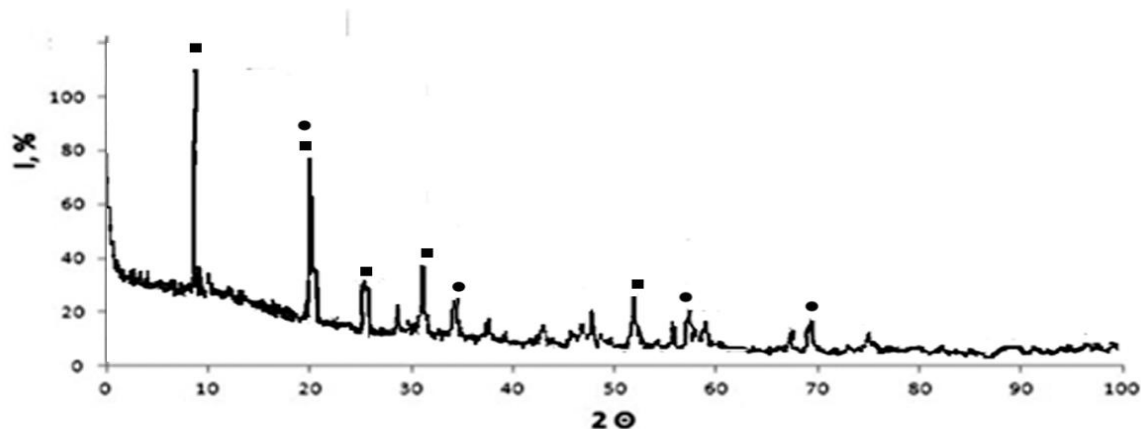
Глава 4 Механохимический синтез оксидных бронз переходных металлов

4.1 Синтез и идентификация

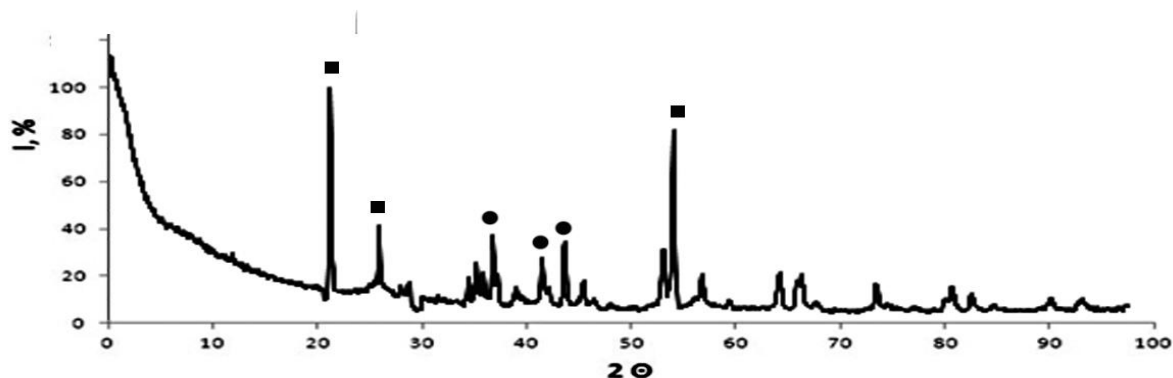
Механосинтез проводили согласно методике, описанной в пункте 2.2.2. Продукты представляли собой мелкодисперсный порошок темно-синего цвета для титановых и темно-зеленого цвета для вольфрамовых бронз [163]. Выход составил $\sim 80\%$.

Формульный состав полученным соединениям приписывался на основе совокупности данных химического анализа и РФА.

На рисунке 24 выборочно приведены рентгенограммы продуктов после очистки, полученных при использовании мельницы-активатора АГО-3.



■ TiO_2 • $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$ а



● MoO_3 ■ $\text{Na}_{0,1}\text{MoO}_3$ б

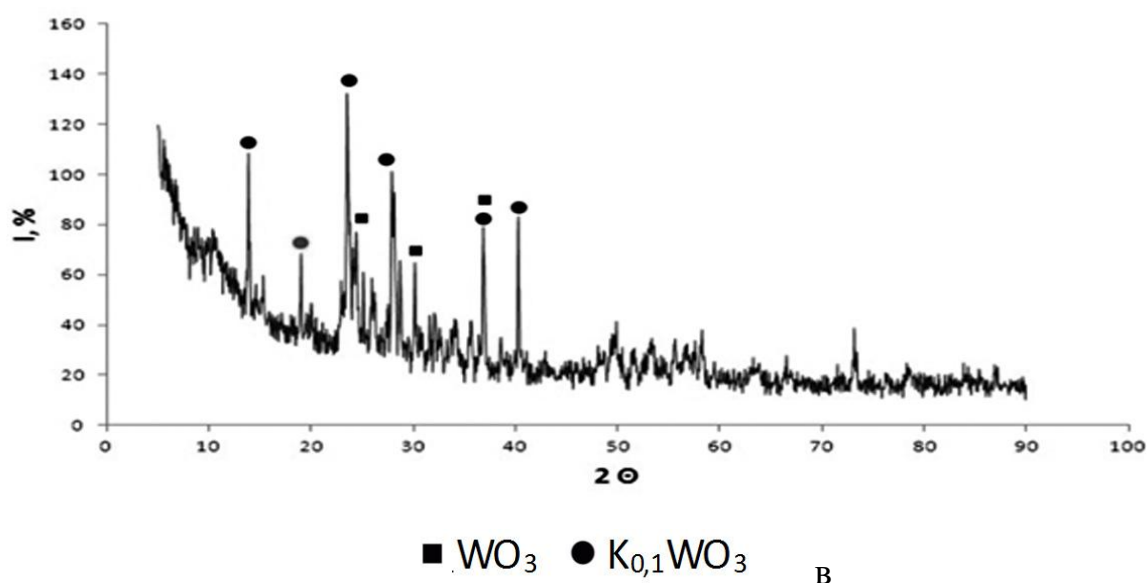


Рисунок 24 – Рентгенограммы продуктов механосинтеза: а – $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$;
б – $\text{Na}_{0,1}\text{MoO}_3$; в – $\text{K}_{0,1}\text{WO}_3$

Результаты химического анализа для всех продуктов механосинтеза представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты химического анализа

Содержание, масс %			Формула соединения
К, Na	М (Ti, W) (общий)	М (Ti, W) (восстановленный)	
5,57±0,01	57,58±0,02	5,44±0,05	$\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$
6,71±0,02	57,91±0,02	6,75±0,04	$\text{Na}_{0,3}\text{TiO}_2$
0,41±0,02	80,99±0,02	0,46±0,04	$\text{Na}_{0,05}\text{WO}_3$
0,99±0,01	80,52±0,02	1,00±0,04	$\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$
3,24±0,02	76,77±0,02	3,21±0,03	$\text{Na}_{0,4}\text{WO}_3$
1,64±0,02	79,98±0,02	1,68±0,04	$\text{K}_{0,1}\text{WO}_3$
7,87±0,02	75,00±0,02	7,82±0,04	$\text{K}_{0,5}\text{WO}_3$
1,98±0,02	65,62±0,01	1,94±0,03	$\text{Na}_{0,1}\text{MoO}_3$
2,63±0,02	64,91±0,01	2,60±0,04	$\text{K}_{0,1}\text{MoO}_3$
9,81±0,01	60,33±0,02	9,78±0,04	$\text{K}_{0,4}\text{MoO}_3$

Расчет параметров решеток полученных соединений представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Параметры элементарных ячеек полученных соединений

Вещество	Сингония	Параметры ячейки, А
$K_{0,06}TiO_2$	тетрагональная	$a = 10,176$ (2), $c = 2,80$ (5)
$K_{0,12}TiO_2$	тетрагональная	$a = 10,165$ (4), $c = 2,79$ (2)
$K_{0,20}WO_3$	гексагональная	$a = 7,375$ (5), $c = 7,492$ (4)
$Na_{0,10}WO_3$	тетрагональная	$a = 5,139$ (7), $c = 3,905$ (6)
$Na_{0,04}WO_3$	тетрагональная	$a = 5,241$ (4), $c = 3,86$ (2)
$K_{0,1}MoO_3$	моноклинная	$a = 18,154$ (5), $b = 7,521$ (2) $c = 9,614$ (3), $\beta = 117,19$ (3)
$K_{0,40}MoO_3$	моноклинная	$a = 14,102$ (4), $b = 7,837$ (8) $c = 6,310$ (6), $\beta = 92,7$ (4)
$Na_{0,3}WO_3$	тетрагональная	$a = 12,121$ (3), $c = 3,748$ (4)

4.2 Факторы, влияющие на возможность и глубину протекания механосинтеза

Технические характеристики мелющего аппарата. При отработке методики синтеза в качестве измельчительных аппаратов использовали шаровую мельницу МЛ-1м, планетарные мельницы-активаторы АГО-2У и АГО-3 (рисунок 25). Характеристики измельчительных аппаратов, а также состав продуктов измельчения (на примере калий-титановой оксидной бронзы) приведены в таблице 12. Оптимизация параметров синтеза проводилась под контролем рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro Philips, $Cu_{K\alpha}$).



Рисунок 25 – Планетарная мельница АГО-3

Таблица 12 – Фазовый состав продуктов измельчения при синтезе калий-титановой бронзы

Установ- ка	Объем камеры , л	Число оборотов/ мин	Фазовый состав продукто- в синтеза	Средний размер частиц до механообработк- и**, нм	Средний размер частиц после механообработ- ки, нм
АГО-3	1,90	1780	$K_{0,12}TiO_2$, I_2 , TiO_2	400	40*
АГО-2У	0,15	1780	Синтез не идет	400	50*
МЛ-1м	0,15	600	Синтез не идет	400	300**

* Размер частиц определен спектрофотометрическим методом

** Размер частиц определен методом лазерной дифракции

Таким образом, эксперименты показали, что одним из важнейших факторов, определяющих количество энергии, направленной на измельчаемый материал, является объем барабана.

Размер мелющих тел. Использовали стальные шары диаметром 6,0 и 7,5 мм. Размер мелющих тел не оказал влияния на выход продукта, однако на шарах меньшего диаметра после синтеза были обнаружены сколы. Таким образом, для обеспечения достаточной чистоты продукта оптимальным является использование шаров диаметром 7,5 мм.

Степень заполнения барабана. С учетом литературных данных [164 – 167] были выбраны следующие степени заполнения барабанов: 10, 20 и 30 % от общего объема. Эксперимент показал, что по мере увеличения степени заполнения от 10 до 30% увеличивался выход продукта. При степенях заполнения, больших 30%, были выявлены частые столкновения мелющих шаров друг с другом. Таким образом, оптимальной оказалась степень заполнения барабана 30%.

Число оборотов. Зависимость выхода продукта от числа оборотов представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Выход продукта в зависимости от числа оборотов

Число оборотов в минуту	Выход продукта, %
500	10
800	30
1100	50
1400	65
1700	80

Продолжительность синтеза. На рисунке 26 представлены рентгенограммы продуктов в зависимости от времени синтеза.

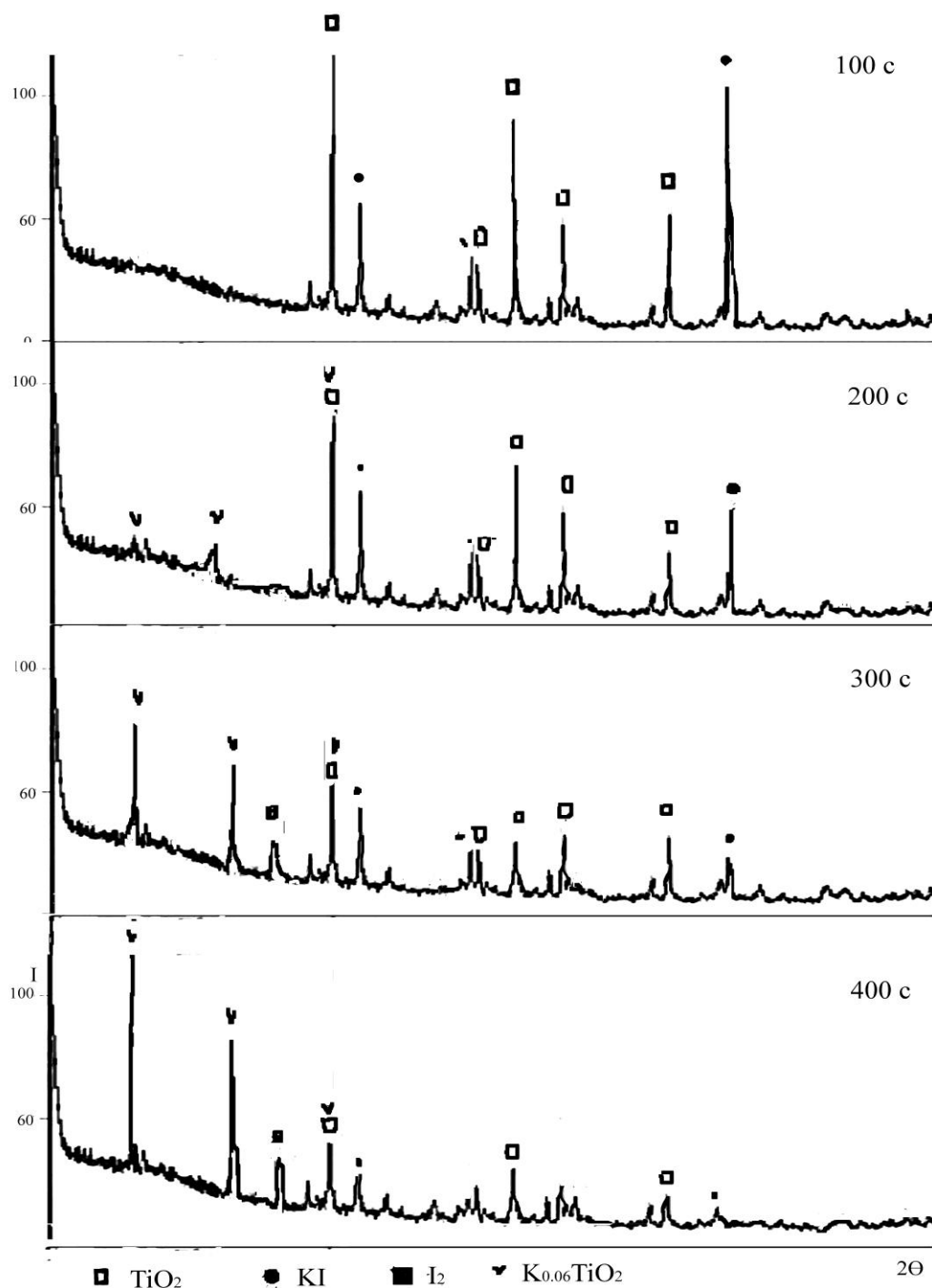


Рисунок 26 – Рентгенограммы продуктов в зависимости от продолжительности синтеза

После 100 с механообработки линии на рентгенограмме соответствуют исходным веществам. По истечении 200 с механообработки на рентгенограмме появляются линии ($2\theta=9,542$ и $18,654$), соответствующие новой фазе $K_{0,12}TiO_2$. С увеличением времени измельчения интенсивность

основных линий, относящихся к продукту, возрастает, что говорит об увеличении его содержания в смеси; одновременно с этим происходит ослабление линий, отвечающих исходным веществам. Максимальный выход продукта наблюдается при продолжительности синтеза 400 с.

Суммируя выше сказанное можно прийти к выводу о том, что возможность механохимического взаимодействия, а также глубина протекания реакции компонентов определяется характеристиками измельчительного аппарата. Достаточно большой объем барабана и высокая частота его вращения обеспечивают необходимое ускорение мелющих тел. Не менее важное влияние оказывает размер мелящих тел и степень заполнения барабана.

4.3 Выводы к Главе 4

1. В работе предложен и впервые реализован механохимический синтез нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Механохимическое взаимодействие оксидов титана, молибдена, вольфрама с иодидами щелочных металлов протекает в режиме механообработки в планетарной мельнице типа АГО-3 с рабочим объемом камеры не менее 2,5 литров.

2. Установлены оптимальные параметры синтеза: время синтеза 400 с, степень заполнения барабанов 30%, обороты 1700, размеря мелющих тел 7,5 мм. Получены нанокристаллы следующих составов: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), K_xMoO_3 ($0,1 \leq x \leq 0,40$), Na_xMoO_3 ($0,33 \leq x \leq 0,48$).

Глава 5 Физико-химические свойства полученных веществ и материалов на их основе

5.1 Отбор и стабилизация наночастиц оксидных бронз

Дробление продуктов СВС проводили на мельнице АГО-2. Условия: 600 об/мин, заполнение по объему 1/10, соотношение масс мелящие тела: материал=1:50

Определение размера частиц и гранулометрического состава проводили по методике, описанной в пункте 2.6

На рисунке 27 представлены диаграммы распределения частиц

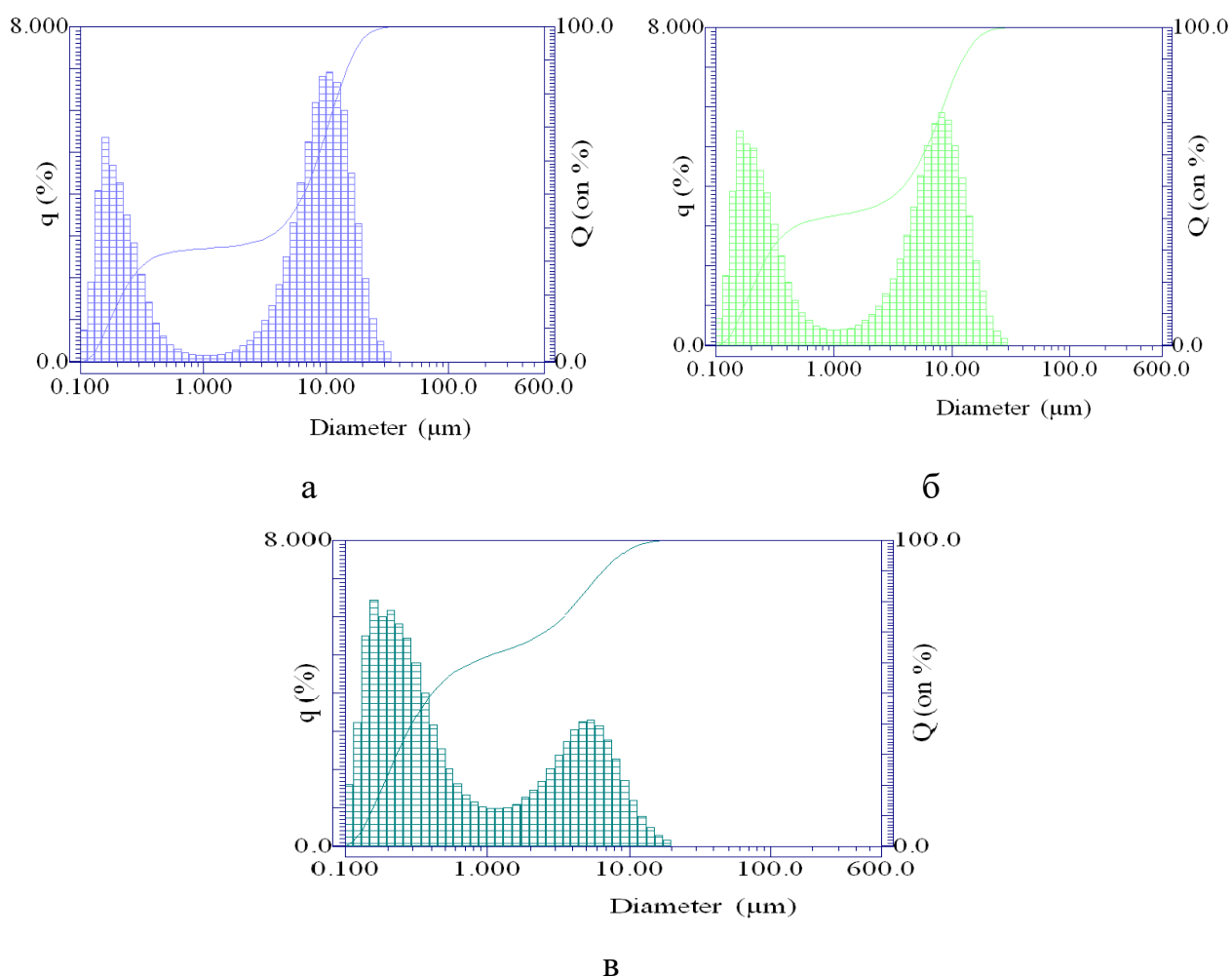


Рисунок 27 – Диаграммы распределения частиц по размерам: а – продолжительность механообработки 25 с, б – продолжительность механообработки 50 с, в – продолжительность механообработки 100 с.

На диаграммах распределения наблюдается два пика. Данный факт мы увязываем с тем, что при дроблении самые мелкие частички оседают на стенки барабана, внутри же реакционной камеры остаются более крупные. Это предположение подтверждается визуальным наблюдением – при открытии камеры отчетливо видно налипание частиц на стенки барабана.

Разделение частиц по размерам нами проведено седиментацией.

Готовили водную суспензию в соотношении оксидная бронза:вода=1:1000, переливали в мерный цилиндр на 1 литр, обрабатывали ультразвуком в течение 1 мин. Отстаивали в течение суток, затем отбирали 300 мл верхнего слоя суспензии. Часть раствора подвергали анализу на определение размера частиц, оставшуюся суспензию выпаривали при температуре 100 °С и затем в сушильном шкафу при температуре 60 °С до полного удаления воды.

Для определения размеров высокодисперсных частиц в водной суспензии использовался косвенный метод – спектрофотометрический [168]. Для объяснения рассеяния света дисперсными частицами в рамках теории Ми использовали поведение кривой ослабления света от длины волны. Для малых частиц $r \ll \lambda$ теория Ми дает релеевскую зависимость ослабления от длины волны λ^{-4} , а для крупных частиц или агломератов наночастиц – $\lambda^{-0,4}$. На рисунке 28 представлен спектр поглощения калий-молибденовой бронзы.

В ближней УФ-области наблюдается максимум поглощения, который традиционно приписывается межзонному переносу от заполненной электронами валентной зоны (образованной, в основном, 2p-орбиталями кислорода), в зону проводимости π - типа (образованную смешиванием $5d_{t_{2g}}$ орбиталей вольфрама и 2p-орбиталей кислорода).

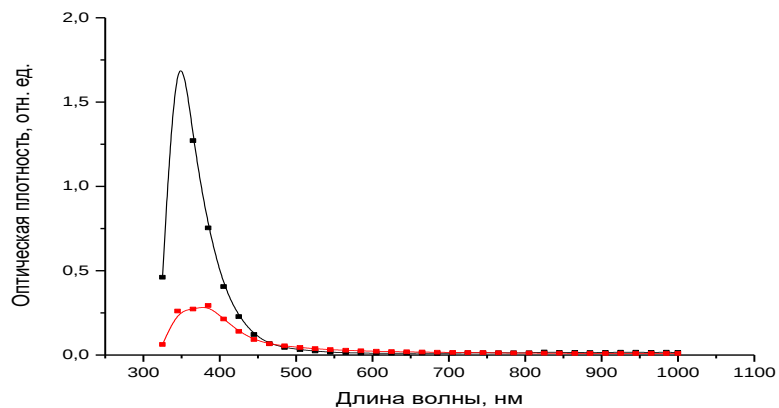


Рисунок 28 – Спектр поглощения водной суспензии $K_{0,40}MoO_3$:
красный – в верхней фракции, черный – в нижней фракции

В видимой и ближней ИК-области спектра характеристического поглощения не наблюдается. Поэтому ослабление излучения в водной дисперсии наночастиц вещества в диапазоне длин волн от 450 нм до 1000 нм, в основном, определяется рассеянием света на малых частицах с диаметром $d \ll \lambda$.

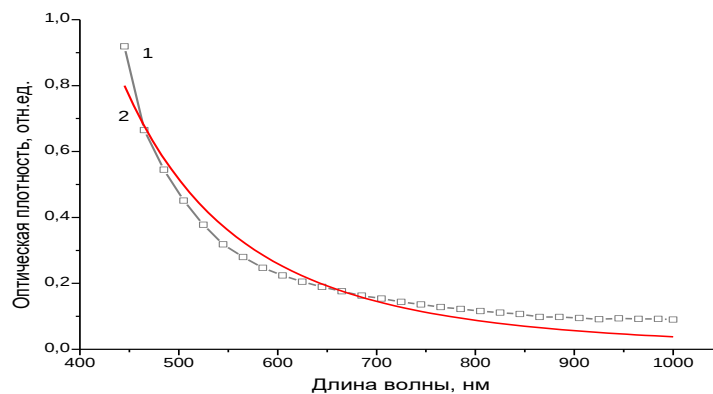


Рисунок 29 – Спектр поглощения водной суспензии $K_{0,40}MoO_3$ в диапазоне 450-1000 нм: 1 – экспериментальные данные; 2 – обратная степенная аппроксимация экспериментальной кривой поглощения в зависимости от длины волны

Кривая поглощения вне полосы 345-365 нм (рисунок 29) аппроксимируется обратной степенной зависимостью от длины волны $\sim 1/\lambda^{3.8}$. Такой вид зависимости соответствует рассеянию Релея, характерному

для частиц размером $d \ll \lambda/20$. Таким образом, можно полагать, что в полученных нами водных дисперсиях оксидных бронз K_xMoO_3 содержатся наночастицы размером менее 25-30 нм. Для количественного определения абсолютного диаметра частиц были проведены измерения с помощью аналитической центрифуги CPS, совмещенной с фотометром рассеяния света.

На рисунке 30 представлены результаты измерения распределения частиц по размерам в исследуемой водной дисперсии $K_{0,40}MoO_3$.

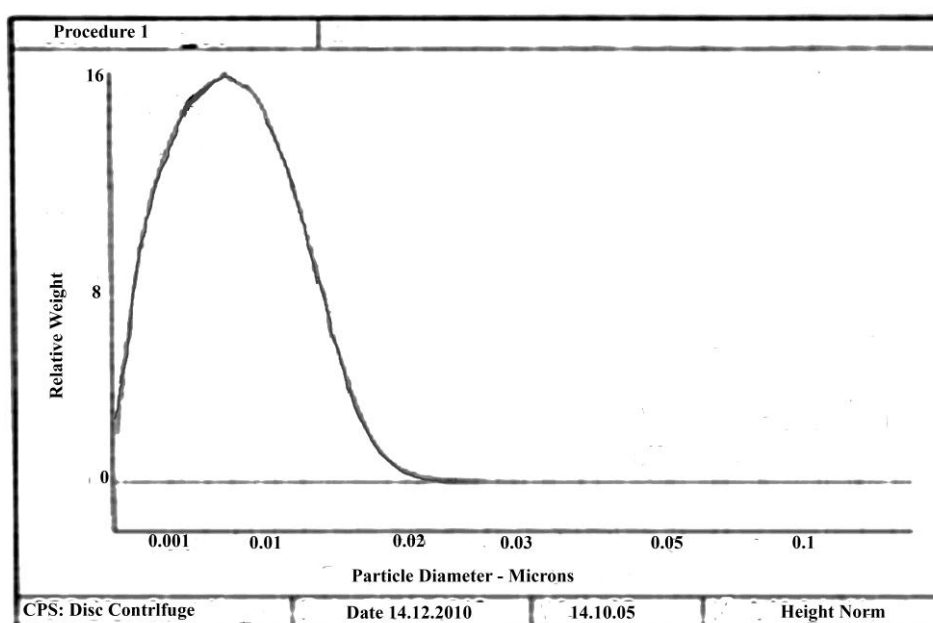


Рисунок 30 – Распределение частиц оксидной бронзы $K_{0,40}MoO_3$ по размерам

Из кривой распределения следует, что в водной дисперсии содержатся наночастицы диаметром менее 20 нм. Средний диаметр наночастиц составляет 10 нм.

Полученная нами серия ПЭМ-изображений для образцов разной степени дисперсности демонстрирует значительное увеличение числа дефектов при увеличении степени дисперсности образца. Отметим, что во всех случаях средний размер кристаллитов, определенных с помощью

электронной микроскопии, совпадает со средним размером, определенным методом рентгеновской дифракции.

ПЭМ-изображения нанокристаллов K_xMoO_3 и K_xTiO_2 (рисунок 31) выявили высокодефектные структуры исследуемых образцов, хотя в теле кристаллов имеются достаточно совершенные области упорядоченности со слоевой организацией, которые составляют от 60 до 70% всего образца.

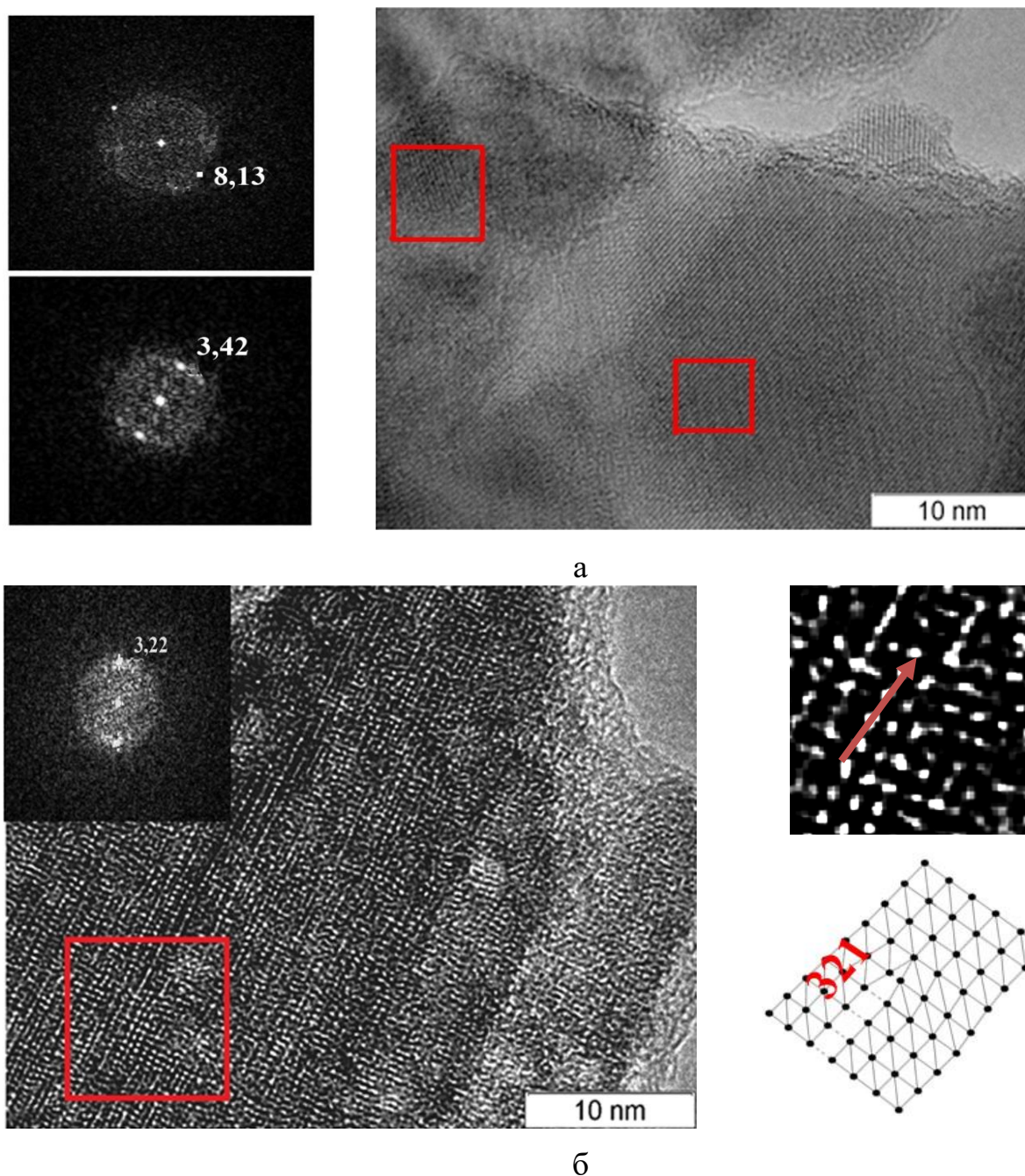


Рисунок 31 – ПЭМ-изображения кристаллической структуры оксидных бронз и электронограммы нанокристаллов: а – K_xTiO_2 и б – K_xMoO_3

На электронограмме, соответствующей выделенному участку ПЭМ-изображения (рисунок 31 б), для образцов с размерами кристаллитов около 40 нм четко просматривается формирование краевой дислокации в направлении (321). Межплоскостное расстояние для этой узловой сетки соответствует самому малоинтенсивному рефлексу на рентгенограмме оксидной бронзы.

Анализ уширения рентгеновских линий дает размер области когерентного рассеяния 50 ± 10 нм. Как известно, уширение рентгеновских линий обусловлено в основном двумя причинами, это размеры частиц менее 1000 Å и наличие дефектов упаковки. В нашем случае причиной уширения линий является наличие дефектов решетки, так как отношение уширений пропорционально $\text{tg}\Theta$.

Полученные данные говорят о том, что для исследуемых образцов, по видимому, достигнута оптимальная степень дисперсности. Дальнейшее измельчение приведет к аморфизации образца

5.2 Электрохимические свойства

Поскольку оксидные бронзы являются перспективными электродными материалами, в работе была определена электропроводность полученных образцов. Электропроводность оксидных бронз определяли в спрессованных таблетках (пресс лабораторный ПЛГ-12, $P = 20$ МПа) четырехзондовым [169, 170, 171] и двухзондовым методами. Измеренные значения удельной электропроводности образцов приведены в таблице 14. Характеристики компакта: $r=1$ см, $h=0,5$ см, $\rho=3,84$ г/см³, $V_n=10\%$.

Таблица 14 – Удельная электропроводность нанопорошков оксидных бронз в сравнении с крупнодисперсными образцами

Образец	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹	
	При постоянном токе	При переменном токе
K _{0,12} TiO ₂ *	0,057	0,009
K _{0,12} TiO ₂ **	0,076	0,013
Na _{0,36} WO ₃ *	0,022	0,002
Na _{0,36} WO ₃ **	0,040	0,008
K _{0,57} WO ₃ *	0,016	0,002
K _{0,57} WO ₃ **	0,026	0,007

*Средний размер частиц ~200 нм

** Средний размер частиц ~40 нм

Определение электропроводности методом импеданса показывает, что вклад электронной электропроводности незначителен, явно преобладает ионная составляющая.

По сравнению с крупнодисперсными образцами наночастицы оксидных бронз характеризуются более высокими значениями электропроводности. Полученные результаты вполне логичны, поскольку известно, что при уменьшении размеров частиц при тех же условиях прессования увеличивается площадь межчастичных контактов.

Еще одним фактом в пользу доказательства большего вклада ионной составляющей является сравнение электропроводности натрий-вольфрамовых и калий-вольфрамовых бронз, имеющих не идентичные, но близкие структурные характеристики. Обе эти структуры являются туннельными. Большая подвижность маленьких ионов натрия по сравнению с ионами калия приводит к более высоким значениям электрической проводимости.

Температурная зависимость удельной электропроводности, полученная для наноразмерных образцов оксидной бронзы титана, представлена на рисунке 32.

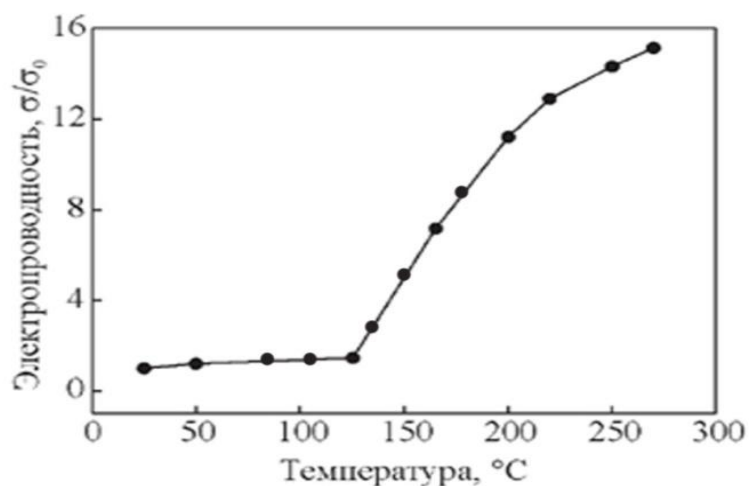


Рисунок 32 – Температурная зависимость электропроводности нанопорошка $K_{0,12}TiO_2$

Удельная электропроводность при повышении температуры до 125 °C слабо увеличивается по линейному закону и имеет сравнительно невысокие значения ($0,08 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), при дальнейшем повышении температуры происходит ее экспоненциальный рост. Резкий скачок в увеличении удельной электропроводности в высокотемпературной области говорит об увеличении вклада ионной составляющей при повышенных температурах. Доказательством тому являются результаты дополнительного эксперимента, проведенного на переменном токе, в котором отсутствует высокотемпературный скачок.

Рассчитаны энергии активации в низкотемпературной (основной вклад электронная составляющая) и высокотемпературной (основной вклад ионная составляющая) областях $E_a=0,101 \text{ кДж/моль}$ и $E_a=0,159 \text{ кДж/моль}$ соответственно (рисунок 33).

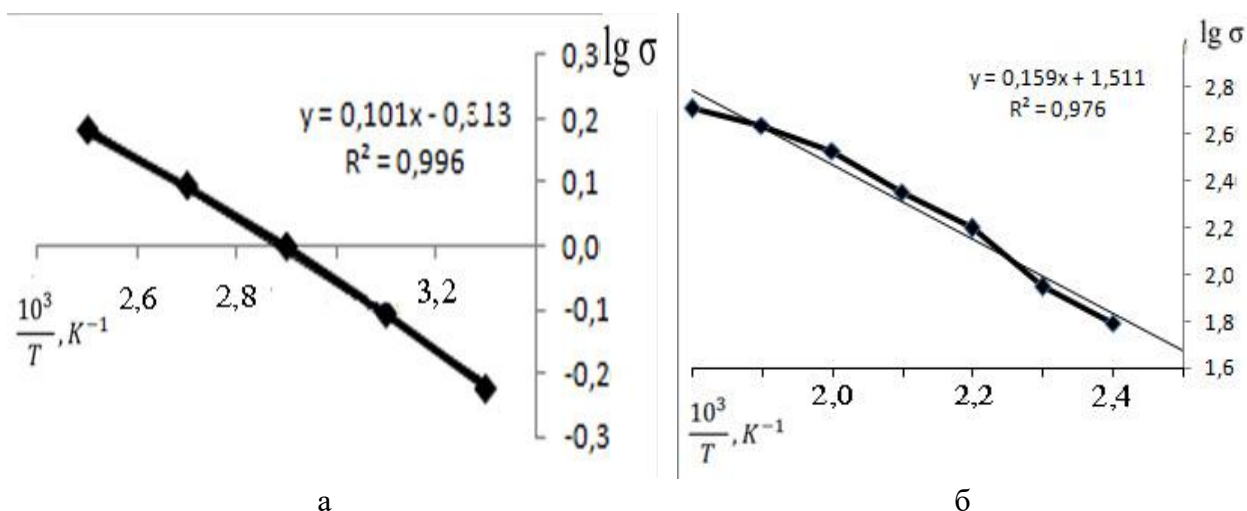
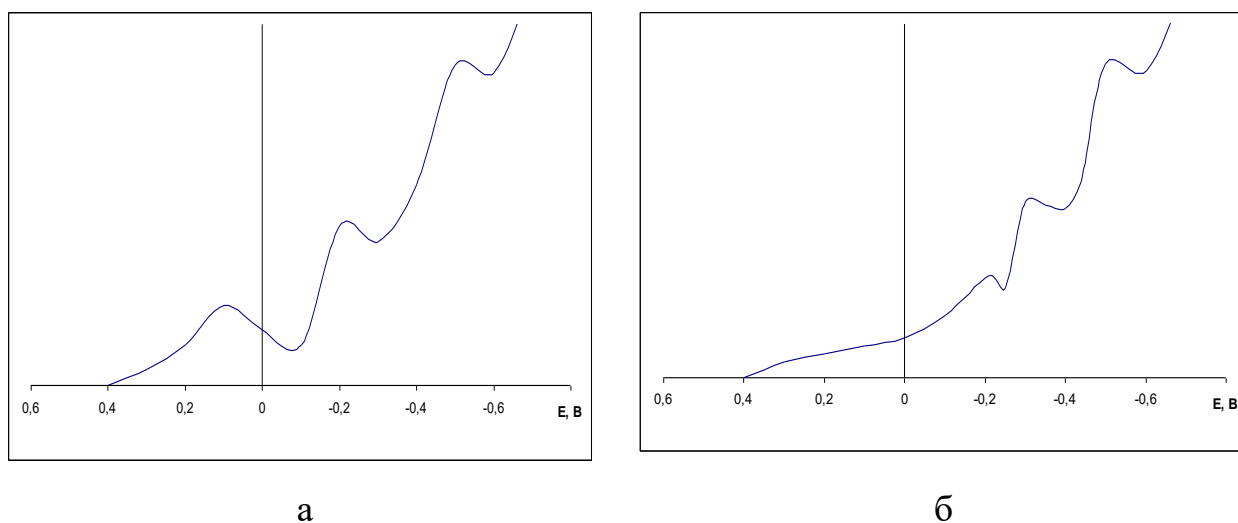
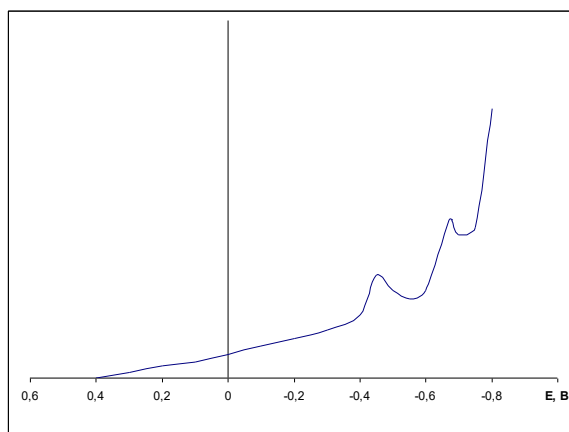


Рисунок 33 – Энергии активации электропроводности: а – низкотемпературная область, б – высокотемпературная область

Для установления механизма окислительно-восстановительных процессов с участием оксидных бронз как возможных электродных материалов нами записаны катодные поляризационные кривые и проведен их анализ [140, 172 – 176]. При этом величины токов не измерялись и не обсуждались. Фазовый состав наполнителя угольно-пастового электрода контролировали методом РФА, при этом исследовался как поверхностный слой электрода, так и глубинные его слои. На рисунке 34 представлены катодные вольтамперные кривые некоторых исследованных образцов.



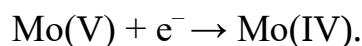
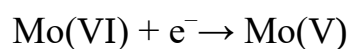


в

Рисунок 34 – Вольтамперограммы образцов: а – $K_{0,2}WO_3$, б – $K_{0,2}MoO_3$,
в – $Na_{0,1}WO_3$

Полученные экспериментально значения потенциалов начала восстановления молибдена(VI) и вольфрама(VI) согласуются с рядом литературных данных [177].

Отметим, что в литературе встречаются различные интерпретации сигналов вольтамперных кривых соединений, близких по природе к оксидным бронзам [178]. Так, в работе проведено изучение катодного восстановления MoO_3 . Процесс протекает ступенчато. Три волны, появляющиеся на вольтамперных кривых, авторы предположительно приписали двум процессам:



Однако при этом сделана оговорка, что для подтверждения высказанного предположения необходимо провести фазовый анализ поверхностного слоя электрода.

В таблице 15 и 16 приведены результаты вольтамперометрических измерений, а также состав продуктов восстановления по данным рентгенофазового анализа (указаны лишь фазы, образующиеся в ходе электрохимического процесса).

Катодное восстановление всех образцов протекает ступенчато. Продуктами восстановления как оксидов, так и оксидных бронз при различных значениях потенциала являются оксидные формы металла (V) (ни в одном из случаев не зафиксировано продуктов более глубокого восстановления) – все это говорит в пользу ступенчатого восстановления $M(VI) + e^- \rightarrow M(V)$ для неэквивалентных в структурном отношении атомов молибдена и вольфрама.

Таблица 15 – Потенциалы восстановления соединений молибдена

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
MoO₃		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₉ O ₂₆
-0,20	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₉ O ₂₅
-0,50	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5}
MoO_{2,88}		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₈ O ₂₃
-0,20	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5}
-0,50	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₃ O ₈ ·H ₂ O
K_{0,2}MoO₃		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	K _{0,3} MoO ₃
-0,20	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5} ; K _{0,4} MoO ₃
-0,50	Mo(VI)→Mo(V)	K _{0,9} MoO ₃

Структуру орторомбического оксида молибдена (VI) можно представить в виде трехслойных пакетов октаэдров. В слое октаэдры сочленены вершинами. Октаэдры соседних слоев соединяются ребрами.

Октаэдры MoO_6 сильно искажены. Можно выделить три типа расстояний $\text{Mo}-\text{O}$: в группировках $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ в диапазоне 2,03-2,50 Å, в группировках $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ в диапазоне 1,95-1,98 Å и расстояние $\text{Mo}=\text{O}$ 1,67 Å [179]. Соответственно, в три ступени происходит катодное восстановление оксида молибдена.

При образовании бронзы атомы водорода или другого внедренного элемента располагаются в межслоевом пространстве, соединяя слои между собой. С увеличением содержания водорода в бронзе четко проявляется тенденция к выравниванию связей $\text{Mo}-\text{O}$ в октаэдрах MoO_6 . Полученная нами водородная бронза молибдена содержит лишь 0,2 атомных долей водорода, ее структура остается искаженной и мало отличается от исходного оксида. В результате вольтамперограммы бронзы и оксида близки между собой.

Таблица 16 – Потенциалы восстановления соединений вольфрама

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
WO_3		
-0,15	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{WO}_{2,92}$; $\text{WO}_{2,72}$
-0,46	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{WO}_{2,65}$; W_2O_5
$\text{WO}_{2,8}$		
-0,16	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{WO}_{2,72}$
-0,47	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{WO}_{2,65}$; W_2O_5
$\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$		
-0,45	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{Na}_{0,30}\text{WO}_3$; $\text{Na}_{0,58}\text{WO}_3$
-0,67	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{Na}_{0,76}\text{WO}_3$

Продолжение таблицы 16

$\text{Na}_{0,04}\text{WO}_3$		
-0,46	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{Na}_{0,30}\text{WO}_3$; $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$
-0,68	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{Na}_{0,58}\text{WO}_3$
$\text{K}_{0,2}\text{WO}_3$		
-0,21	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{K}_{0,25}\text{WO}_3$
-0,30	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{K}_{0,33}\text{WO}_3$
-0,44	$\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$	$\text{K}_{0,57}\text{WO}_3$

Структура триоксида вольфрама, устойчивого при обычных условиях, имеет моноклинную симметрию и образована сильно деформированными октаэдрами WO_6 , соединенными друг с другом вершинами (искаженный тип ReO_3). Каждый кислородный атом в структуре принадлежит двум октаэдрам.

Во всех направлениях связи W-O образуют зигзагообразные цепочки, в которых короткие (1,80-1,91 Å) и длинные (1,91-2,01 Å) расстояния чередуются [180]. Итак, в структуре имеется два типа расстояний W-O , и, соответственно, на кривых восстановления WO_3 зафиксировано два сигнала. Вольтамперограммы оксидов вольфрама разного состава практически идентичны друг другу.

Внедряясь в решетку WO_3 , ионы натрия или калия стабилизируют ее, происходит выравнивание октаэдров, что приводит к повышению симметрии кристаллической решетки в целом. Синтезированные нами бронзы составов $\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$ и $\text{Na}_{0,04}\text{WO}_3$, по данным рентгенофазового анализа, относятся к тетрагональной сингонии (ПГ Р 4/nmm); $\text{K}_{0,2}\text{WO}_3$ – к гексагональной сингонии (ПГ Р 6₃22). По данным [181], межатомные расстояния W-O в октаэдрах WO_6 бронзы $\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$ составляют 1,873 и 1,974 Å. Неэквивалентность атомов вольфрама проявляется на катодных кривых в виде двух сигналов. В структуре гексагональной бронзы $\text{K}_{0,2}\text{WO}_3$ имеется три типа атомов вольфрама (расстояния W-O равны 1,781; 1,878 и 1,919 Å [182]), которые восстанавливаются в три степени.

При обсуждении полученных нами результатов напрашивается некоторая аналогия с растворами изо- и гетерополисоединений, частичное восстановление атомов металлов в которых дает интенсивно окрашенные гетерополисини. Окислительно-восстановительные свойства изо- и гетерополисоединений объяснены авторами [183] на основе электронных структур отдельных октаэдров. При восстановлении полианиона происходят структурные деформации – межатомные расстояния Mo-O, W-O в октаэдрах MoO_6 , WO_6 изменяются. В зависимости от типа структуры полианиона на вольтамперограммах одних наблюдались обратимые волны, что соответствовало небольшим структурным изменениям, на вольтамперограммах других – необратимое многоэлектронное восстановление, сопровождавшееся полной перестройкой структуры полианиона или его разрушением. Однако во всех случаях продукты восстановления представляли собой смешанновалентные формы анионов с различным числом атомов металла в степени окисления +5 и +6 (например, $\text{H}_4\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}^{6-}$).

5.3 Химическая и термическая стойкость оксидных бронз

Нами была изучена химическая и термическая стойкость наноматериалов на основе оксидных бронз переходных металлов.

В таблице 17 представлены значения термической стойкости некоторых полученных оксидных бронз в сравнении с литературными данными.

В интервале температур 570–750 °C все оксидные бронзы разлагаются, разложение сопровождается их окислением до соответствующих оксидов.

Таблица 17 – Термическая стойкость оксидных бронз

Оксидная бронза	Температура разложения, °С	
	Экспериментальные данные	Литературные данные
$K_{0,31}WO_3$	570	580
$K_{0,3}MoO_3$	450	400-510
$K_{0,06}TiO_2$	720	750
$Na_{0,1}WO_3$	560	570

Результаты исследования химической стойкости представлены на примере трех оксидных бронз в таблице 18.

Таблица 18 – Химическая стойкость оксидных бронз

Реагент	$Na_{0,04}WO_3$		$K_{0,20}MoO_3$		$K_{0,06}TiO_2$	
	α , %	время, ч	α , %	время, ч	α , %	время, ч
кислород воздуха	0	1080	0	1080	0	1080
HNO_3 , 68 %	15	528	35	528	50	528
H_2SO_4 , 90 %	0	720	0	720	0	720
HNO_3+3HCl	25	360	45	360	60	360
$H_2O_2 (H^+)$	8	528	25	528	40	528
$NaOH$, 50 %	0	720	5	720	10	720
H_2SO_4 , 30 %	0	720	0	720	0	720
HCl , 30 %	0	720	0	720	0	720

Коэффициент массового разложения α определяется рентгенографически (по изменению интенсивности линий) по формуле:

$$\alpha = \frac{\omega(\text{оксида})}{\omega(\text{бронзы})} \cdot 100 (\%),$$

где ω – процентное содержание исходного оксида вольфрама и неразложившейся бронзы.

Все без исключения оксидные бронзы являются химически стойкими при воздействии агрессивных сред. Наблюдается незначительное растворение в щелочах (NaOH 50 %). Полное и быстрое разложение происходит под действием только одного реагента – аммиачного раствора серебра (I).

5.4 Фототермические свойства

Для изучения фотоэффекта были отобраны частицы, размером порядка 50 нм. Отбор частиц производили, используя седиментационный анализ.

Для создания устойчивых к агломерации и седиментации наночастиц мы применили лазерный метод формирования немагнитных и неполярных функциональных покрытий на таких частицах. К полученной водной дисперсии наночастиц добавлялся крахмальный раствор в соотношении 1:2. Полученная смесь после 10-20 минутной инкубации при температуре 35-40 °С подвергалась агрегации олигосахаридами. При этом происходило увеличение размера частиц до 70-80 нм (вместе с оболочкой)

Модельные эксперименты. Для проведения измерений подготовили слайды. Это пластмассовые плоские коробочки с прозрачной стеклянной вставкой с обеих противоположащих сторон. Предварительную очистку слайдов проводили, выдерживая их в течение 360 секунд в ультразвуковой ванне для диспергирования, наполненной дистиллированной водой. Для фиксации толщины слайдов в них помещали тонкое металлическое кольцо из проволоки (диаметр проволоки 0.5 мм). Приготовили два геля, содержащих наночастицы. К стандартному биогелю добавили суспензию наночастиц с концентрацией 0,9 мг/л, в одном случае – в объемном соотношении 1:1, в другом 1:2 (одна часть геля и две части раствора наночастиц). Исследуемый

образец помещали в пространство, ограниченное этим кольцом. Затем закрепили оптическое волокно лазерного скальпеля вертикально так, чтобы луч был направлен вниз и расстояние между волокном и слайдом составляло 11 мм. Слайд при этом размещался на приемном устройстве измерителя мощности (рисунок 35). Таким образом, собранная установка позволяла пропускать лазерный луч через образец и регистрировать мощность прошедшего излучения.

Для оценки поглощающей способности наночастиц оксидных бронз эксперимент проводился в диапазоне условий, традиционно применяемых в лазерной медицине. Использовался Ег-волоконный лазер ($\lambda = 1560$ нм). Лазер работал в непрерывном режиме излучения; заданная выходная мощность составляла 0,5 и 0,9 Вт. Измерения проводились в сравнении с оксидом железа Fe_3O_4 , который является биосовместимым и используется в лазерной медицине в качестве поглотителя лазерного излучения [145].

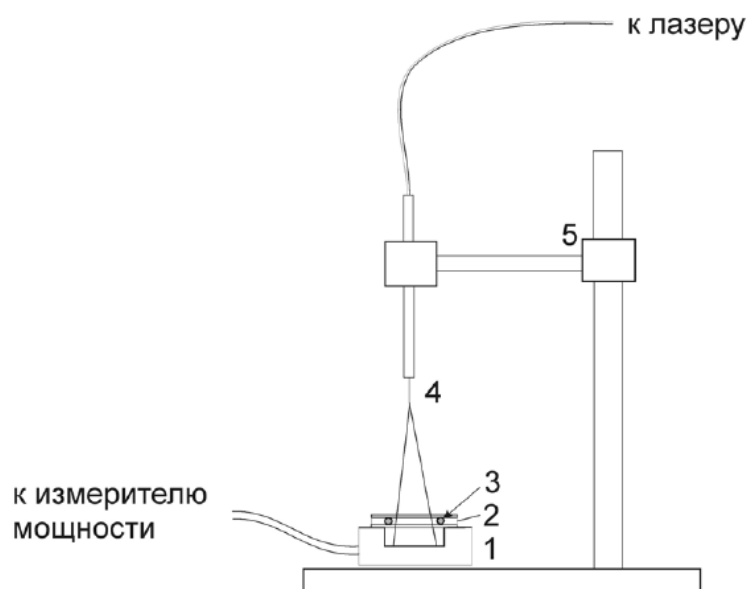


Рисунок 35 – Установка для измерения поглощения гелей: 1 – приемное устройство измерителя; 2 – слайд; 3 – металлическое кольцо; 4 – оптическое волокно лазера; 5 – штатив

При нормальном падении узкого пучка излучения на хрящевую ткань интенсивность света I по мере прохождения через объект изменяется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Значения удельных коэффициентов поглощения биогеля без добавки не зависят от мощности лазера (таблица 18)

Таблица 18 – Коэффициенты поглощения исследуемых смесей при различной мощности лазера

Заданная мощность, Вт	Гель		Гель : суспензия $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1 : 1$		Гель : суспензия $\text{K}_{0,4}\text{MoO}_3 = 1 : 1$	
	Измеренная мощность, Вт	α , см^{-1}	Измеренная мощность, Вт	α , см^{-1}	Измеренная мощность, Вт	α , см^{-1}
0,5	0,518	10,84	0,502	11,42	0,195	18,83
0,9	0,779	10,05	0,515	11,12	0,417	15,39

Поглощение фотопоглощающего наногеля на основе оксидной бронзы $\text{K}_{0,4}\text{MoO}_3$, как оказалось, в полтора раза выше, чем геля с Fe_3O_4 [184]. При этом наблюдалось уменьшение коэффициента поглощения с увеличением мощности лазера для обоих типов наночастиц. Мы связываем такое уменьшение с возникновением микропузырьков вокруг наночастиц и уменьшением эффективной длины оптического пути в слайде.

Подобное исследование было проведено для более крупных частиц, размером превышающим 100 нм, однако зафиксировать фототермический эффект не удалось.

Изучение термических процессов при лазерном воздействии на хрящевые ткани с наночастицами. Все чаще наночастицы неорганических и органических веществ используются в медицине как биофункциональные материалы [185 , 186], при этом используется способность наночастиц проникать в глубь тканей, клетки и ядра.

В ходе эксперимента необходимо было оценить температуру, развивающуюся в хрящевой ткани при лазерном воздействии на нее. Для этого мы использовали бесконтактный метод контроля температуры с помощью тепловизора ИРТИС 200 М. Установка для измерения температуры изображена на рисунке 36.



Рисунок 36 – Установка для измерения температуры хряща в точке облучения

Схема измерения и термограмма, полученная при измерении температуры показаны на рисунке 37.

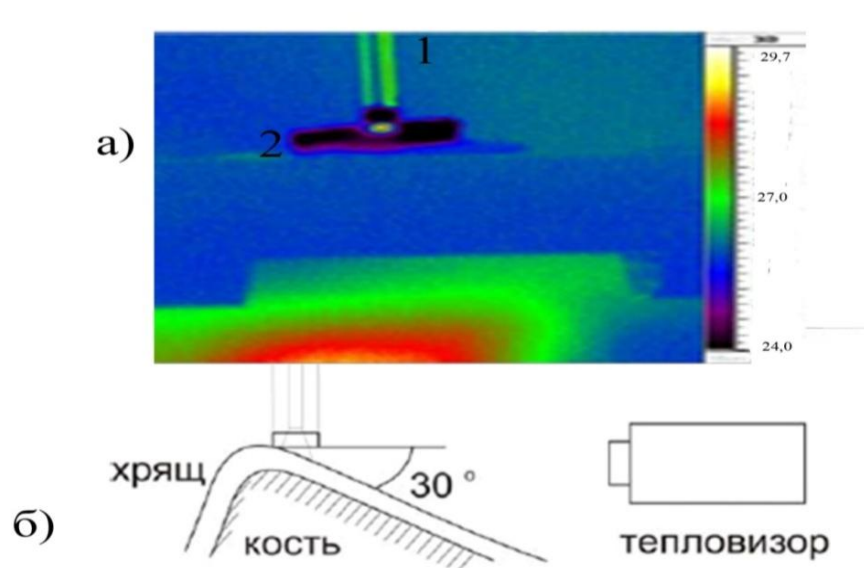


Рисунок 37 – Схема бесконтактного измерения температуры хряща: а – термограмма, б – схема бесконтактного измерения температуры хряща

С поверхности хряща с помощью резца снимали полоску ткани, создавая бороздку глубиной 300 мкм. Лазером облучали дно бороздки. Оптиковолокно располагали перпендикулярно ткани на расстоянии чуть менее 1 мм. Лазер работал в импульсном режиме; импульсы продолжительностью 100 мс повторялись через 900 мс. Продолжительность облучения составляла 10 секунд. Температуру хряща в точке облучения определяли с помощью программного обеспечения тепловизора.

Измерения проводили для двух образцов. Первый – это интактный хрящ, второй – хрящ, в бороздке которого разместили некоторое количество наногеля 1:1. В этом случае ткань облучали через слой наногеля. Интактный хрящ и хрящ с наногелем облучали при мощности излучения 0.9 Вт. Температурные кривые приведены на рисунке 38.

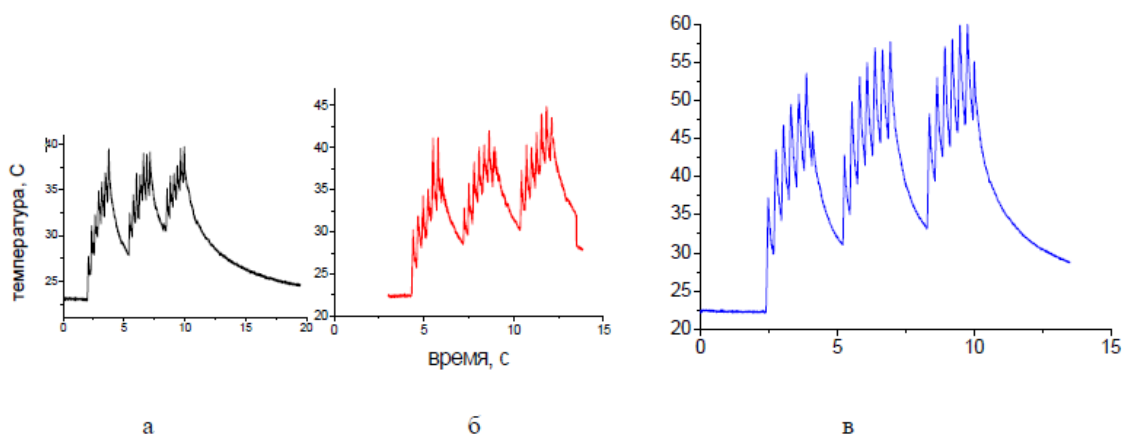


Рисунок 38 – Температура хрящевой поверхности: а – интактный хрящ; б – хрящ с наночастицами Fe_3O_4 ; в – хрящ с наночастицами бронзы Na_xMoO_3

Температурные кривые указывают на то, что наночастицы оксидной бронзы, имеющие больший коэффициент поглощения, способствуют тому, что в хрящевой ткани развивается более высокая температура. Очевидно, что высокие температуры (выше 40°C) приводят к разрушению биологических тканей, поэтому с целью понижения температуры необходимо было уменьшить концентрацию вводимых в биогель поглощающих частиц.

Таким образом, введение небольших концентраций наночастиц оксидных бронз приводит к достижению нужных температур внутри биологической ткани.

На рисунке 39 приведены спектры поглощения водных дисперсий наночастиц (среднее значение диаметра 20 нм) оксидных бронз различного состава в широком спектральном диапазоне длин волн от ближней УФ до ближней ИК-области.

В ближней УФ-области наблюдается интенсивный максимум поглощения, отвечающий переносу заряда с 2p-орбиталей кислорода (валентная зона) на более высокие d-орбитали атома переходного металла, которые локализованы в пределах запрещенной зоны [187]. Наблюдаемая окраска объясняется шлейфом УФ-полосы поглощения в видимую область.

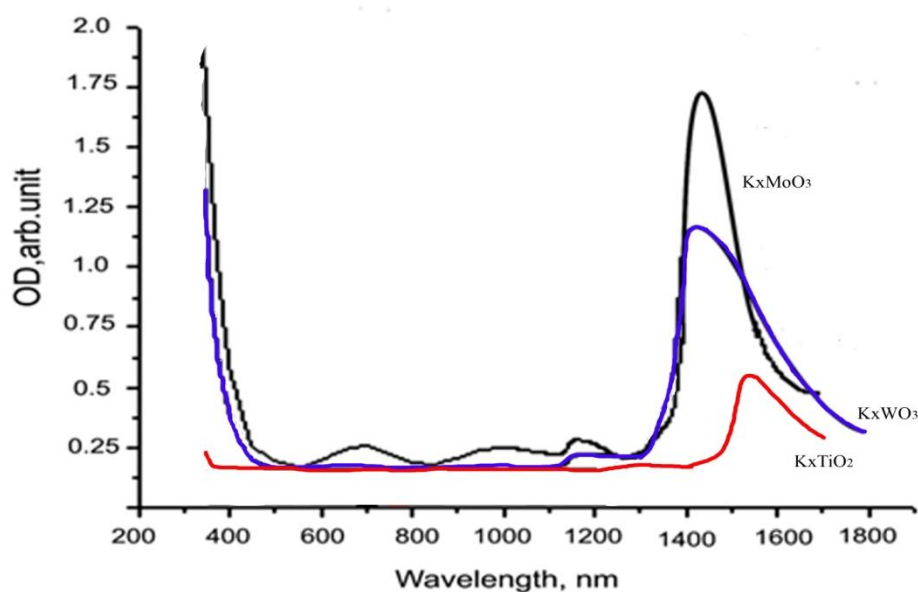


Рисунок 39 – Спектры поглощения водных дисперсий наночастиц оксидных бронз K_xTiO_2 , K_xMoO_3 и K_xWO_3

Широкие полосы поглощения в ИК-области, напрямую увязанные нами с фототермическим эффектом, наблюдаются в спектрах водных дисперсий (исключительно только для наночастиц) оксидных бронз. Мы объяснили

возникновение этих полос поглощения явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обусловленным коллективными колебаниями электронов проводимости вблизи поверхности раздела металл-диэлектрик [188].

Положение полосы поглощения, вызванной ППР, может быть различным. Для большинства металлических систем это УФ-область. Авторами большого числа работ [189 – 193] утверждается, что для систем типа металл-диэлектрик полосы ППР смещаются в видимую и ближнюю ИК-область.

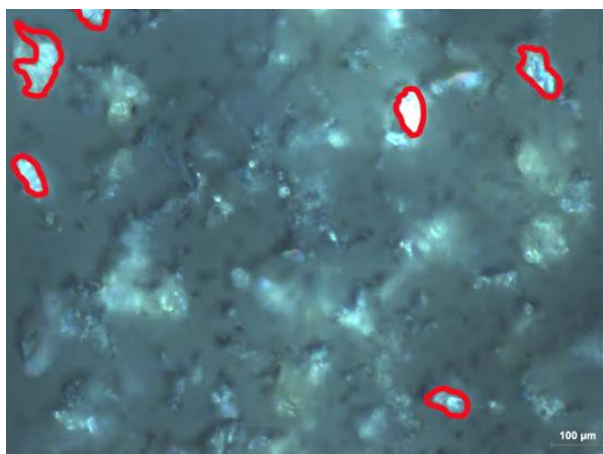
При обсуждении интенсивности полосы ППР следует учитывать степень дисперсности частиц [194]. Анализ литературных данных и результаты наших экспериментов показали, что для каждого отдельного вещества существует некая область оптимальных размеров частиц, для которых полоса поглощения имеет максимальную интенсивность. В нашем случае это 10 нм.

5.5 Изготовление и эксплуатационные характеристики покрытий на основе оксидных бронз

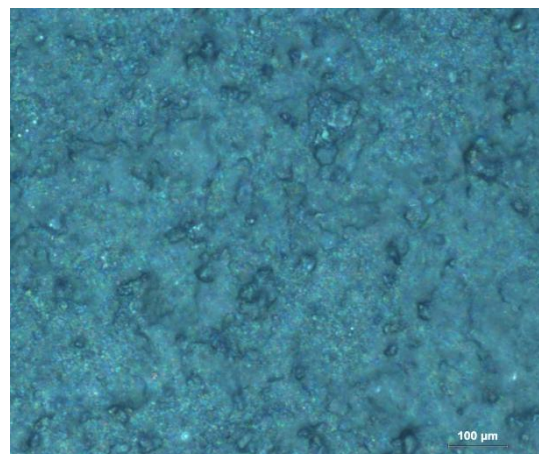
5.5.1 Оксидные защитные покрытия

Стальную основу (размер 6x12) зачищали с помощью шлифовальной бумаги М40 и обезжиривали ацетоном. Суспензию готовили в весовом соотношении $H_2O:Na_2SiO_3(в NaOH_{водн}):K_{0,06}TiO_2=1:0,05:0,05$. Полученную суспензию наливали ровным слоем на стальную основу и высушивали в течение суток. Термическую обработку проводили с помощью газовой горелки (интервал температур 1100-1200°C) [195, 196].

Сплошность покрытий оценивали на микрофотографиях (рисунок 40), полученных на металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT.



а

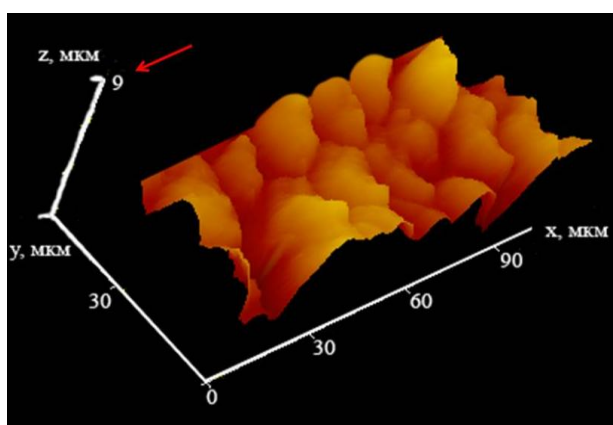


б

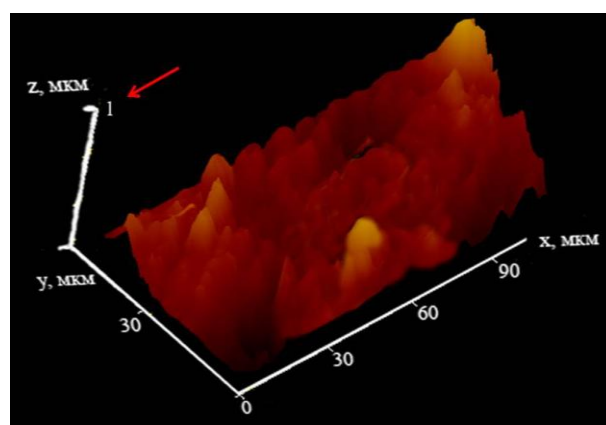
Рисунок 40 – Микрофотография поверхности защитного покрытия: а – СВС (средний размер частиц ~ 200 нм); б – механосинтез (размер частиц ~ 50 нм)

Как видно на рисунке 40а, защитное покрытие на основе сложных оксидов титана, полученных с помощью СВС, не является сплошным и равномерным.

Для тех же двух образцов изучали топографию (рельеф) поверхности защитных покрытий (атомно-силовой микроскоп NanoEducator). Результаты сканирования поверхности покрытий представлены на рисунке 41.



а



б

Рисунок 41 – Изображение рельефа защитного покрытия: а – СВС (средний размер частиц ~ 200 нм); б – механосинтез (размер частиц ~ 50 нм)

Развитый рельеф (кривизна) поверхности приводит к существенному увеличению свободной поверхностной энергии и, как следствие, к увеличению реакционной способности, что нежелательно для защитного покрытия.

Очевидно, что использование крупных частиц, размером порядка 200 нм не является целесообразным, так как не достигается сплошность покрытия. Фактически покрытие перестает выполнять защитную функцию, что подтверждается и другими авторами [197].

Определение эксплуатационных характеристик защитного покрытия [198, 199].

Химическую стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. За скорость коррозии принимали изменение массы образца с течением времени. Интервал времени между измерениями составлял: 1 минута, 1 час, 1 день. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Химическая стойкость исследуемых образцов.

Реакционная среда	Скорость коррозии образца, г/мин	
	Без покрытия	С покрытием
HNO_3 , $\rho=1,48 \text{ г/см}^3$	0,037(2)	0,015(2)
H_2SO_4 , $\rho=1,83 \text{ г/см}^3$	0,044(2)	0,018(2)
HCl , $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$	0,236(2)	0,113(2)

Испытание на износостойкость покрытия. Было собрано устройство для проведения испытания на истирание. По результатам эксперимента было установлено, что полученное защитное покрытие является очень устойчивым к истиранию. Данный вывод был сделан после 16 кг пройденного песка по покрытию. Визуальных повреждений обнаружено не было.

Адгезию защитного покрытия к стальной основе определяли по методике, описанной в пункте 2.5. Была собрана установка для определения адгезии методом испытания на отрыв. Результат эксперимента показал, что адгезия равна 120 Н/м^2 , что относится к категории хорошая адгезия.

Определение эластичности защитного покрытия проводилось испытанием образца на изгиб. Данное испытание проводится на коническом стержне. Начало растрескивания покрытия было зафиксировано при угле равном 20° .

Определение силы трения покоя и силы трения скольжения проводилось по ГОСТ 27492-87, результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Сила трения испытываемых образцов

Вид силы трения	Стальная основа	Защитное покрытие
Сила трения покоя, Н	0,38(2)	0,70(2)
Сила трения скольжения, Н	0,32(2)	0,59(2)

Сила трения покоя и сила трения скольжения защитного покрытия в сравнении со стальной основой увеличились в два раза (таблица 20).

Таким образом, полученное покрытие имеет высокую адгезию к поверхности металла, коррозионную стойкость и износостойкость. К недостаткам покрытия можно отнести его хрупкость и высокую силу трения, что ограничивает области использования.

5.5.2 Лакокрасочные покрытия

Пигменты (добавки к лакокрасочной основе) предназначены для придания малярным составам цвета, непрозрачности, улучшения механических свойств и долговечности в эксплуатации. Так как оксидные бронзы являются химически стойкими соединениями, нами было сделано предположение, что введение этих соединений в состав лакокрасочных материалов повысит антикоррозионные свойства покрытия.

Результаты исследования коррозионной стойкости кузовной стали 08Юп проводили путем нанесения автоэмали Vika, содержащей в качестве пигментов полученные наноразмерные кристаллы оксидных бронз.

В качестве пигмента использовали оксидные бронзы, полученные методом механохимического взаимодействия с размером частиц 20 – 40 нм. Разделение частиц по размерам проводили седиментацией.

Оптимальное содержание нанокристаллов оксидных бронз в качестве пигмента лакокрасочного покрытия (автоэмали Vika) выявляли по результатам испытаний на укрывистость (ГОСТ 8784 – 75), испытаний на время высыхания (ГОСТ 19007 – 73), испытаний на степень перетира (ГОСТ Р 52753 – 2007) (таблица 21)

Таблица 21 – Время высыхания при различном содержании пигмента

Содержание пигмента, %	Время высыхания				
	I степень, с	II степень, с	III степень, мин	IV степень, ч	V степень, ч
0,0	7,5 (2)	10,1 (2)	9,1 (1)	1,1 (1)	3,4 (1)
1,0	7,4 (2)	8,5 (2)	10,0 (1)	1,0 (1)	3,4 (1)
5,0	7,4 (2)	8,4 (2)	11,2 (1)	1,0 (1)	3,3 (1)
10,0	7,3 (2)	7,5 (2)	11,1 (1)	1,0 (1)	3,2 (1)
15,0	8,3 (2)	12,3 (2)	18,4 (1)	1,5 (1)	4,1 (1)

Эксперимент показал, что при содержании нанокристаллов в качестве пигмента автоэмали 10% сокращается время высыхания лакокрасочного покрытия, при этом не увеличивается степень перетира (7 мкм) и практически не увеличивается укрывистость (84 г/м²).

Были определены основные механические характеристики лакокрасочного покрытия с введенным пигментом. Подготовку поверхности, способ нанесения лакокрасочного покрытия производился согласно ГОСТ 9.402 – 2004.

Адгезию покрытия определяли по ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. Использовали метод №2 – Метод решётчатых надрезов. 4-х бальная шкала. По результатам

исследования введение пигмента не изменила степень адгезии, она составила 1.

Прочность покрытия на изгиб определяли по ГОСТ Р 52740-2007 Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня. Условия анализа: прибор типа 1; окрашиваемая поверхность – 3-х мм сталь; покрытия однослойные, толщина покрытия автоэмали 20 мкм, покрытие исследуемого образца 23 мкм; сушка в нормальных условиях в течение 16 ч; испытания проводились при нормальных условиях.

В результате испытания при изгибе вокруг стержня диаметром 2 мм не наблюдалось ни растрескивания, ни отслаивания, как в случае автоэмали, так и в случае испытуемого образца.

Прочность при ударе определяли по ГОСТ 4765-73 Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности при ударе. Использовался прибор типа У-1.

При падении груза с высоты 190 см не наблюдалось ни трещин, ни отслаивания, как покрытия автоэмали, так и покрытия исследуемого образца.

Испытание на истирание проводили по ГОСТ 20811-75 Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на истирание. Определение проводилось по методу А. Введение пигмента не оказало влияние на степень истирания, она составила 0,40 кг/мкм.

Стойкость к статическому воздействию жидкостей проводилась по ГОСТ 9.403-80 Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. Испытания проводились по методу А, результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Испытания на стойкость к статическому воздействию жидкостей

Жидкость	Изменение блеска, % *	Изменение оттенка, %*	Побеление плёнки, %*	Появление пузырей, %*
Автоэмаль без добавки пигмента				
HNO ₃ 25%	100	0	Пластина разрушена на 50 %	4 (покрытие полностью слезло)
H ₂ SO ₄ 25%	0	0	5	4
Бензин	0	0	0	3. Быстро исчезли
NaCl 5%	0	0	1	3
HCl 25%	25	0	0	4
NaOH 40%	100	0	100	4
Автоэмаль с добавкой пигмента				
HNO ₃ 25%	100	100	0	0
H ₂ SO ₄ 25%	100	100	0	20
Бензин	0	0	0	1. Быстро исчезли
NaCl 5%	0	0	0	0
HCl 25%	100	100	0	0
NaOH 40%	100	100	0	0

*Процент от площади металлической пластины

Во всех случаях изменение цвета – потемнение покрытия (это имеет лишь эстетическое значение).

Кроме того, были определены светостойкость, водопоглощение и воздействие переменных температур на полученное покрытие. Результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Эксплуатационные характеристики антикоррозионного покрытия при различном содержании пигмента

Показатель	Лакокрасочное покрытие	
	Без пигмента	С пигментом
Светостойкость, ч	30,0 (1)	30,0 (1)
Водопоглощение, %	28,57 (1)	0,00 (1)
Воздействие переменных температур	Нет видимых изменений	Нет видимых изменений

Введение наноразмерных оксидных бронз в качестве пигмента в автоэмаль приводит к уменьшению водопоглощения, а так же уменьшает коррозию при статическом воздействии агрессивных сред.

5.6 Выводы к Главе 5

1 Изучена химическая и термическая стойкость оксидных бронз. Все полученные оксидные бронзы устойчивы к действию агрессивных сред. В интервале температур 570–750 °С имеет место термическое разложение, которое сопровождается их окислением до соответствующих оксидов. Различий в стойкости нанодисперсных и крупнодисперсных образцов не выявлено. Значения удельной электропроводности нанопорошков оксидных бронз в 1,5 раза превышают таковые для крупнодисперсных образцов. Показано, что оксидные бронзы титана, молибдена и вольфрама имеют смешанный тип электропроводности. Исследование температурной зависимости электропроводности образцов показало, что с ростом температуры происходит увеличение вклада ионной составляющей.

2 Для наноразмерных образцов оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама выявлен высокий фототермический эффект при воздействии специфического лазерного излучения, что дает возможность использовать нанопорошки оксидных бронз в составе биогелей в качестве поглотителей излучения в лазерной медицине.

3 На основе калий-титановых бронз получены защитные покрытия для стали, повышающие коррозионную стойкость при статическом воздействии агрессивных сред на 40-50%. Установлено, что для получения защитных покрытий необходимо использовать частицы с размером ~ 50 нм.

ОБЩИЕ ВЫВОодЫ ПО РАБОТЕ

1 Впервые проведен СВС оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама. В качестве экзотермической добавки используется оксид меди (II), что позволяет провести синтез в режиме горения. Состав шихты рассчитывается согласно стехиометрии реакции. Синтез в среде аргона позволил получить поликристаллические вещества: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), $K_{0,1}WO_3$, $K_{0,5}WO_3$. Продукты СВС не являются индивидуальными веществами, в качестве второго компонента в каждом случае содержится TiO_2 и WO_3 соответственно.

2 В работе предложен и впервые реализован механохимический синтез нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Механохимическое взаимодействие оксидов титана, молибдена, вольфрама с иодидами щелочных металлов протекает в режиме механообработки в планетарной мельнице типа АГО-3 с рабочим объемом камеры не менее 2,5 литров. Оптимальное время синтеза 400 с, степень заполнения барабанов 30%, обороты 1700, размеряя мелющих тел 7,5 мм. Получены нанокристаллы следующих составов: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), K_xMoO_3 ($0,1 \leq x \leq 0,40$), Na_xMoO_3 ($0,33 \leq x \leq 0,48$).

3 Изучена химическая и термическая стойкость оксидных бронз. Все полученные оксидные бронзы устойчивы к действию агрессивных сред. В интервале температур 570–750 °C имеет место термическое разложение, которое сопровождается их окислением до соответствующих оксидов. Различий в стойкости нанодисперсных и крупнодисперсных образцов не выявлено. Значения удельной электропроводности нанопорошков оксидных бронз в 1,5 раза превышают таковые для крупнодисперсных образцов. Показано, что оксидные бронзы титана, молибдена и вольфрама имеют смешанный тип электропроводности. Исследование температурной

зависимости электропроводности образцов показало, что с ростом температуры происходит увеличение вклада ионной составляющей.

4 Для наноразмерных образцов оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама выявлен высокий фототермический эффект, что дает возможность использовать нанопорошки оксидных бронз в составе биогелей в качестве поглотителей излучения в лазерной медицине.

5 На основе калий-титановых бронз получены защитные покрытия для стали, повышающие коррозионную стойкость при статическом воздействии агрессивных сред на 40-50%. Установлено, что для получения защитных покрытий необходимо использовать частицы с размером ~ 50 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Уэллс А. Структурная неорганическая химия : в 3 т. / А. Уэллс ; пер с англ. ; под. ред. Н.Н. Суворова. – М. : Мир, 1987. – Т.2. – 349 с.
- 2 Hagemuller P. Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compound / Comprehensive Inorg. Chem. Oxford, Pergamon Press. – 1973. – V. 4. – P. 543-605.
- 3 Волков В. Л. Синтез и свойства оксидных вольфрамовых бронз / В.Л. Волков // 6 Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама, Нальчик, 13–15 сентября. 1988. Тез. Докл. – Нальчик. 1988. – С. 105.
- 4 Озеров Р. П. Вольфрамовые бронзы / Р. П. Озеров // Успехи химии. – 1955. – Т. 24, № 8. – С. 951-984.
- 5 Кочергин В. П., Ханжина, Т. А., Злодеев А. К. Физико-химические свойства расплавов, систем $(MePO_3)_n Me_4P_2O_7$ (Me – Li, Na, K) // Тез. докл: Всесоюзн. конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов, Киев, –1976. –Ч.1. – С. 37-39.
- 6 Капустин Д. В. [и др.]. Поверхностно-ионизационные свойства оксидной бронзы щелочного металла // Письма в ЖТФ. 2012. –Т.38, –вып. 4. – С. 83-88.
- 7 Дробашева Т. И., Расторопов С. Б. Термостойкость кислородных щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз // Инженерный вестник Дона. 2013. – Т.24. – №. 1 (24).– С. 168-172
- 8 Etacheri V, Yourey J. E., Bartlett B. M. Chemically bonded TiO_2 –bronze nanosheet/reduced graphene oxide hybrid for high-power lithium ion batteries //Acs Nano. – 2014. – Т.8. – №. 2. – С. 1491-1499.
- 9 Дробашева Т. И., Снежков В. И., Расторопов С. Б. Ионные расплавы поливольфрамов – молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – №. 5. – С. 69-70.

10 Байсангурова А. А., Гаматаева Б. Ю., Маглаев Д. З. Состояние, проблемы и перспективы изучения систем с изоструктурными компонентами // ФГБОУ ВПО Чеченский государственный университет. – 2015. – С. 81.

11 Adachi K., Asahi T. Activation of plasmons and polarons in solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide nanoparticles // Journal of Materials Research. – 2012. – Т.27. – №. 06. – С. 965-970.

12 Кузнецов В. В., Баталов Р. С., Подловченко Б. И. Композиты $\text{NPD0} \cdot (\text{H}_x - 2\text{NMoO}_3)$ как катализаторы электроокисления метанола и муравьиной кислоты // Электрохимия. – 2016. – Т.52. – №. 5. – С. 463-474.

13 Liu B. et al. A facile one-step solvothermal synthesis and electrical properties of reduced graphene oxide/red-shaped potassium tungsten bronze nanocomposite // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2015. – Т.15. – №. 9. – С. 7305-7310.

14 Azough F. et al. $\text{Ba}_6 - 3x \text{Nd}_8 + 2x \text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ Tungsten Bronze: A New High-Temperature n-Type Oxide Thermoelectric // Journal of Electronic Materials. – 2016. – Т.45. – №. 3. – С. 1894-1899.

15 Mattox T.M. et al. Conductive transition metal oxide nanostructured electrochromic material and optical switching devices constructed thereof : заяв. пат. 14/671,061 США. – 2015.

16 Vakarin S. V. et al. Electrochemical deposition of nanocrystalline tungsten bronze films on platinum // International Journal. – 2015. – Т. 3. – №. 8. – С. 691-700.

17 Tyler M. S., Walker M., Hatton R. A. High-performance silver window electrodes for top-illuminated organic photovoltaics using an organo-molybdenum oxide bronze interlayer // ACS applied materials & interfaces. – 2016. – Т.8. – №. 19. – С. 12316-12323.

18 Вакарин С. В. и др. Нанокристаллические оксидные вольфрамовые бронзы, полученные электролизом расплавов, в каталитических процессах

обессеривания нефтепродуктов // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – №. 11. – С. 68-69.

19 Шурдумов А. Б. и др. Фазовые равновесия и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах системы Na, K/Cl, PO₃, WO₄ // ББК 31.21 М 33. – С. 34.

20 Шурдумов Г. К., Черкесов З. А., Шурдумов Г. К. Поверхность кристаллизации системы K, CS//CL, W₂O₇ // В мире научных открытий. – 2015. – №. 12.2. – С. 829-832.

21 Шурдумов Г. К., Черкесов З. А., Хакулов З. Л., Кодзоков Х. А. Синтез в ионных расплавах порошков двущелочных, щелочных металлов и таллия оксидных вольфрамовых (молибденовых) бронз (ОВ(М)Б) с нанометрическими размерами зёрен и изучение их каталитических свойств // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. V Международная конференция. Тез. докл. – Нальчик,– 2005. – С. 368.

22 Внукова Н. Г. Нанотехнологии и Наноматериалы. Нанопорошки и методы их получения. // Федеральный интернет портал. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.portalnano.ru/read/prop/pro/materials/functional/4cosmos/nanoporoshki>

23 Базуев Г. В., Спицын В. И. Оксидные ниобиевые и титановые бронзы // В кн.: Оксидные бронзы. – М.: Наука, – 1982. – С. 104-121.

24 Котванова М. К., Ларионова Т. В., Митьковская Н. Н. Структура и физико-химические свойства оксидных молибденовых бронз // Известия Алтайского государственного университета. Химия. – 2000. – № 3. – С. 22-24.

25 Дробашева Т. И., Спицын В. И. Вольфрамовые и молибденовые бронзы с двумя щелочными элементами // В кн.: Оксидные бронзы. – М.: Наука, – 1982. – С. 44-59.

26 Колонг Р. Нестехиометрия. Неорганические материалы переменного состава – М. «Мир», –1974, –С. 89-106

27 Девликанова Р. У. Кристаллохимические критерии существования структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы и наличие сегнетоэлектрических свойств // Неорганические материалы. – 1994. – Т.30. – № 8-9. – С. 1303-1307.

28 Dickens P. G., Murphy D. J., Halstead T. K. Pulsed NMR study of proton mobility in a hydrogen tungsten bronze // J. Solid State Chem. – 1973.– V. 6. – P. 370-373.

29 Hoppmann G., Salje E. Optical and electrical properties of H⁺ doped WO₃ single crystals // J. Phys. Stat. Sol.–1976 (A).–V.37.–P. 187-191

30 Crandall R. S., Woitowiez P. J., Faughnan B. W. Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous H_xWO₃ as a function of the stoichiometric parameter x. // Solid State Comm. – 1976. – V. 18.–P. 1409-1411.

31 Wittwer V., Schirmer O. F., Schlotter P. Disorder dependence and optical detection of the Anderson transition in amorphous H_xWO₃ bronzes // Solid State Comm. – 1978. –V.29, № 12. – P. 977-980.

32 Randin J. P. Kinetics of the electrochemical deposition and dissolution of sodium tungsten bronzes // Electrochim Acta. – 1974. – V.19. – P. 87-98.

33 Sienko M. J. Rare Earth Tungsten Bronzes // J. Am. Chem. Soc.– 1966, – V5 (5), –P. 758-760.

34 Kopp L., Harmon B. N., Liu S. H. Band structure of cubic Na_xWO₃ // Solid State Commun. – 1977. – V.22. – P. 677-679

35 Takusagawa F., Jacobson R. A. Crystal Structure studies of tetragonal sodium tungsten bronzes, Na_xWO₃. I. Na_{0,33}WO₃ and Na_{0,48}WO₃ // J. Sol. State Chem. – 1976. – V. 18. – P. 163-174.

36. Dickens P. G., Quilliam R. M., Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // Mat. Res. Bull. – 1968. – V.3. – №12. – P. 941-950.

37 Озеров Р. П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама и молибдена // Успехи химии. – 1995. – Т. 24. – № 8. – С. 951-984.

38 Raub C. J. Swedler A. R., Jensen M. A. et al. Superconductivity of Sodium Tungsten Bronzes Physical Review Letters 13 25: 746
Bibcode:1964PhRvL13746R doi:10.1103/PhysRevLett13746

39 Fujieda S. Optical constants of sodium tungsten bronzes in visible region // Sci. Of Light. – 1969. – V. 18, № 1. – P. 1-32.

40 Sienko M. J. Studies of the tungsten bronzes // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V.81. – P. 5556-5559.

41 Дробашева Т. И., Снежков В. И. Электрокристаллизация и свойства щелочных бронз молибдена и вольфрама // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34, – № 11. – С. 1377-1381.

42 Гарифьянов Н. Н., Марамзин В. Ю., Хариуллин Г. Г., Гарифуллин И. А. Исследование электронных свойств натрий-вольфрамовых бронз // ЖЭТ. – 1995. – Т.107, – вып. 2. – С. 556-567.

43 Дробашева Т. И., Спицын В. И. Вольфрамовые и молибденовые бронзы с двумя щелочными элементами // В кн.: Оксидные бронзы. – М.: Наука, – 1982. – С. 44-59.

44 Reid A. F., Sienko M. J. Some characteristics of sodium titanium bronze and related compounds // Inorg. Chem. – 1967. – V.6. – P. 321-324.

45 Wadsley A. D., Andersson S. Multiple phase formation in the binary system Nb₂O₅–WO₃. VI. Electron microscopic observation and evaluation of non-periodic shear structures // Nature. – 1961. – V.192. – P. 551-552.

46 Andersson S., Wadsley A. D. The structures of Na₂Ti₆O₁₃ and Rb₂Ti₆O₁₃ and the alkali metal titanates // Acta cryst. – 1962. – V.15. – P. 201-206.

47 Lundberg M., Andersson S. X-Ray Studies on Some Alkali Titanates, $\text{Li}_x\text{Ti}_{4-x/4}\text{O}_8$, Rb_xTiO_2 and Cs_xTiO_2 . // Acta chem. scand. – 1964. – V.18. – P. 817.

48 Гаврилов А. И., Гаршев А. В., Ковнир К. А. Гидротермальный синтез одномерных (1D) наноструктур Na_xTiO_2 // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 1. – С. 71-73.

49 Shi F. et al. Hydrothermal synthesis of Cs_xWO_3 and the effects of N_2 annealing on its microstructure and heat shielding properties // Journal of Materials Science & Technology. – 2014. – Т.30. – №. 4. – P. 342-346.

50 Дробашева Т. И., Снежков В. И. Электрокристаллизация и свойства щелочных бронз молибдена и вольфрама // Неорганические материалы. – 1998. – № 11. – С. 1377-1381.

51 Reid A. F., Watts J.A. Single crystal syntheses by the electrolyses of molten titanates, molybdates and vanadates // J. Solid State Chem. – 1970. – V.1. – P. 310-318.

52 Дробашева Т. И., Зуева В. П., Спицын В.И. Электролитическое получение щелочных бронз молибдена // Журнал неорганической химии. – 1980. – Т.25. – № 6. – С. 1694-1697.

53 Guo J., Dong C., Yang L., Fu G. A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – № 178. – P. 58-63.

54 Lawrence S. A., Stevenson S., Mavadia K., Sermon P. A. Solid-state propitiates as some polycristalline alkal-metal tungsten bronzes // Proc. R. Soc. London, – 1987 – V.1 – 411, № 1840. – V. 95-121

55 Шурдумов Б. К. О механизме процесса образования порошков оксидных вольфрамовых бронз щелочных металлов при электролизе высоковязких расплавов вольфрамат-фосфатных систем // Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44. – № 6. – С. 152-155.

56 Пат. 2138445 Российская Федерация, МПК7 С 01 G 41/00. Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз / Б. К. Шурдумов, Г. К. Шурдумов, М. А. Кучукова; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский гос. ун-т. – № 97109146/12; заявл. 27.05.97; опубл. 27.09.99, – 4 с.

57 Ворожбит В. У., Шурдумов Г. К., Калиев К. А. Получение высокодисперсных порошков оксидных литий-вольфрамовых бронз // Цветные металлы. – 1995. – № 12. – С. 39-41.

58 Шурдумов Г. К., Черкесов З. А., Хакулов З. Л., Кодзоков Х. А. Синтез в ионных расплавах порошков двущелочных, щелочных металлов и таллия оксидных вольфрамовых (молибденовых) бронз (ОВ(М)Б) с нанометрическими размерами зёрен и изучение их каталитических свойств // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. V Международная конференция. Тез. докл. – Нальчик, 2005. – С. 368.

59 Шурдумов М. Б., Шурдумов Б. К., Шурдумов Г. К. Термический анализ тройной системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ и синтез оксидных вольфрамовых бронз в ее расплавах // Журнал неорганической химии. — 2005. – Т. 50. – № 8. – С. 1367-1370.

60 Гопалакришн Дж., Бхат В. Удобный метод синтеза оксидных бронз вольфрама, молибдена и ванадия. Характерные особенности гексагональных оксидных бронз // Известия СО АН СССР. Сер. хим. Наук. – 1987. – № 19/6. – С. 30-34.

61 Slade Robert C. T., West Barbara C., Hall Gillian P. Chemical and electrochemical mixed alkali metal insertion chemistry of the hexagonal tungsten trioxide framework // Solid State Ionics. – 1989. – V.32–33, pt. 1.–P. 154-161.

62 Li X. et al. Strontium adsorption on tantalum-doped hexagonal tungsten oxide // Journal of hazardous materials. – 2014. – T.264. – С. 386-394.

63 Goriparti S. et al. Direct synthesis of carbon-doped TiO_2 -bronze nanowires as anode materials for high performance lithium-ion batteries //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – Т.7. – №. 45. – С. 25139-25146.

64 Wang Y. P., Zhou B. B., Zhang L. H. Synthesis and conductivity performance of $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ tungsten bronze with gaseous permeating of $\text{K}_7\text{MnFeW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ by Sm // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т.601. – С. 126-129.

65 Чухлеб Д. М., Богданкова Л. А., Смагин, В. П., Новоженев, В. А. Энергосберегающий синтез и характеристика сульфидов хрома, никеля и кадмия // Известия Алтайского государственного университета. – 2013. – Т. 1. – №. 3 (79). – С. 183-188

66 Мержанов А. Г., Сычев А. Е. О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [Электронный ресурс] – Электрон. текстовые дан. – Черноголовка: ИСМАН, 2011 – 2015. Режим доступа: URL. - <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm>, свободный.

67 Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. – М. Торус Пресс, –2007. –С.336

68 Akiyama T. H., Isogai and J.Yagi, Heat Loss and Heat Balance for The Moving Bed Operations // International Journal of Self - Propagating High - Temperature Synthesis, –1995. –4(1),– Р. 69 - 77

69 Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007. – С. 471.

70 Барзыкин В. В., Стовбун В. П. Исследование закономерностей зажигания систем с тугоплавкими продуктами реакции // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР,– 1975. – С. 274-283.

71 Видавский Л. М., Хильченко Г. В., Короткевич И. И., Полунина Г. П., Спицын В. И. Термическое инициирование некоторых химических реакций мощными световыми импульсами // Докл. АН СССР, 1974. – Т.219. – № 6. – С. 1157-1160.

72 Короткевич И. И., Хильченко Г. В., Полунина Г. П., Видавский Л. М. Инициирование реакций СВ-синтез импульсным излучением лазера // ФГВ, 1981. – Т. 17. – № 5. – С. 61-67.

73 Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальное исследование процесса зажигания безгазовых систем волной горения // ФГВ, 1976. – Т. 12. – № 2. – С. 211-217.

74 Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальное исследование влияния теплотерь на процесс зажигания безгазовых систем волной горения // ФГВ, 1976. – Т. 14. – № 6. – С. 36-44.

75 Костин С. В., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальные исследования переходных режимов горения малогазовых гетерогенных систем // ФГВ, 1982. – Т.18. – № 5. – С. 32-39.

76 Rhein P. A. Ignition of metals with ClF_3 and ClF_5 for use as spacecraft chemical heaters // J.Spacecraft and Rockets, 1969. – V.6. – P.1328.

77 Zhigarev V. D. Some aspects of intensification of SHS technology of production of refractory powder compounds // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synt., 1999. – V. 8. – No. 4. – P. 459-472.

78 Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, –1983. – С. 5-44.

79 Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // Экспериментальное определение максимальных температур в СВ-процессах, ФГВ, –1978. – Т. 14. – №5. – С. 79-85.

80 Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Неединственность стационарных режимов при горении смесей порошков циркония и сажи в водороде // ФГВ, – 1983. – №5. – С. 39-42.

81 Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями // ФГВ, –1983. – №6. – С. 22-24.

82 Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВ-синтез // Докл. АН СССР, – 1981. – Т. 250. – № 4. – С. 880-884.

83 Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов вблизи критических условий погасания // Химическая физика, –1982. – №3. – С. 411-418.

84 Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. Л. Зоны горения самораспространяющейся волны синтеза // ФГВ, –1974. – Т. 10. – № 3. – С. 445-446.

85 Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. Л. Исследование излучательной способности самораспространяющейся волны высокотемпературного синтеза // ФГВ, – 1978. – №6. – С. 88-91.

86 Зенин А. А., Нерсисян Г. А., Нерсисян М. Д. К механизму образования гидридов титана и циркония в волне СВ-синтез // Проблемы технологического горения. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, – 1981. – Т. 1. – С. 55-60.

87 Болдырев В. В., Александров В. В., Корчагин М. А., Толочко Е. П., Гусенко С. Н., Соколов А. С., Шеромов М. А., Ляхов Н. З. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминиды никеля в режиме горения // Докл. АН СССР, –1981. – Т.259. – №5. – С. 1124-1129.

88 Хоменко И. О. Мукасьян А. С., Пономарев В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Динамика фазообразования при горении в системах металл – газ // Докл. РАН, – 1992. – Т. 326. – №4. – С. 673-677.

89 Мержанов А. Г. Боровинская И. П., Володин Ю. Е., О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР, –1972. – Т. 206. – №4. – С. 905-908.

90 Mukas'yan A. S. Borovinskaya I. P., Structure formation in SHS nitrides // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synt., – 1992. – V.1. – No.1. – P. 55-63.

91 Мержанов А. Г. Новые проблемы в теории и практике процессов горения // Проблемы химической кинетики (к 80-летию академика Н. Н. Семёнова). – М.: Наука, –1979. – С. 92-100.

92 Мержанов А. Г. Новые проблемы в теории и практике горения // Проблемы химической кинетики. – М.: Наука, –1974. – С. 36-68.

93 Šepelák V. Heitjans P., Becker K. D. One-step mechanosynthesis of nanocrystalline oxides //Acta Montanistica Slovaca. –2014. – Т. 19. – №. 3. – P. 107-110.

94 Бутягин П. Ю. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных системах. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е. Г. Аввакумова. – Новосибирск, Наука, – 1991 – С. 32-52

95 Зырянов В. В. Модель реакционной зоны при механическом нагружении порошков планетарной мельнице // Неорганические материалы. 2000. – Т. 36. – № 1. – С. 83-89.

96 Moriche R. et al. Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis //Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 252. – P. 43-50.

97 Schaffer G., MacCormick P. G. Combustion synthesis by mechanical alloying // Scripta Metall, – 1989. – V. 23, – P. 835-842.

98 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №. 3. – С. 203-216

99 Кузнецова, Л. И., Кузнецов, П. Н., Казбанова, А. В., Жижаев, А. М., Аввакумов, Е. Г., Болдырев, В. В. Влияние механохимической обработки смесей MoO_3 (WO_3)-гидроксид циркония на их фазовый состав // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – №. 11. – С. 33-36.

100 Fernández-Posada C. M. et al. Mechano-synthesis and multiferroic properties of the BiFeO_3 – BiMnO_3 – PbTiO_3 ternary system along its morphotropic phase boundary // Journal of Materials Chemistry. – 2015. – Т. 3. – №. 10. – P. 2255-2265.

101 Preishuber-Pflügl F., Wilkening M. Evidence of low dimensional ion transport in mechano-synthesized nanocrystalline BaMgF_4 // Dalton Transactions. 2014. – Vol. 43. – №. 26. – P. 9901-9908.

102 Adhami T., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Nasiri-Tabrizi B. Mechano-synthesis of nanocomposites in TiO_2 – B_2O_3 – Mg – Al quaternary system // Ceramics International. –2014. – Т. 40. – №. 5. – P. 7133-7142.

103 Fang X. et al. One-Step, Solventless, and Scalable Mechano-synthesis of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ultrathin Narrow Nanosheets with Superior UV–Vis-Light-Driven Photocatalytic Activity // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. –2017. – Т. 5. – №.11. – P. 10735-10743.

104 Adhami T., Nasiri-Tabrizi B., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Characterization of mechanically alloyed nanocomposites in TiO_2 – B_2O_3 – Mg – C quaternary system // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Т. 43. – P. 227-235.

105 Bahrami-Karkevandi M., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Nasiri-Tabrizi B. Formation and stability of tungsten boride nanocomposites in WO_3 – B_2O_3 – Mg

ternary system: Mechanochemical effects // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Т. 46. – P. 117-124.

106 Sivkov A. A., Gerasimov D. Y., Evdokimov A. A. Ceramics based on titanium nitride and silicon nitride sintered by SPS-method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, – 2015. – Т. 93. – №. 1. – P. 12-30.

107 Сенатов, Ф. С., Кузнецов, Д. В., Калошкин, С. Д., Чердынцев, В. В. Получение нанопорошков оксидов металлов из солей методом механохимического синтеза // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – №. 6. – С. 641-646.

108 Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Математическая модель механохимического синтеза в макроскопическом приближении // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – №. 1. – С. 57-62.

109 Планетарная мельница. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.equipnet.ru/equip/equip_15461.html. – 17bf.12.2014 г. – Оборудование для бизнеса.

110 Düvel A. et al. Mechanochemical synthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$: From the Fluorite to the Tysonite Structure // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 13. – P. 7117-7129

111 Yazovskikh K. A., Lomayeva S. F. Mechanochemical synthesis of Fe–NbC nanocomposite // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. – P. S65-S67.

112 Ahmad M. M., Yamada K. Grain size effect on the giant dielectric constant of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ nanoceramics prepared by mechanochemical synthesis and spark plasma sintering // Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 115. – №. 15. – P. 154103.

113 Fernández-Posada C. M. et al. Mechano-synthesis and multiferroic properties of the BiFeO₃–BiMnO₃–PbTiO₃ ternary system along its morphotropic phase boundary // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Т. 3. – №. 10. – P. 2255-2265.

114 Fabián M. et al. Mechano-synthesis and structural characterization of nanocrystalline Ce_{1-x}Y_xO_{2-δ} (x= 0.1–0.35) solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Т. 230. – P. 42-48.

115 Widatallah H. M. et al. Mechano-synthesis, magnetic and Mössbauer characterization of pure and Ti⁴⁺-doped cubic phase BiFeO₃ nanocrystalline particles // Hyperfine Interactions. – 2014. – Т. 226. – №.1-3. – P. 143-151.

116 Nobrega J. et al. Synthesis, Structural and Electrical Properties of Mg_xOPb_{1-x}TiO₃ produced by mechano-synthesis // Bulletin of the American Physical Society. – 2015. – Т. 60.– P. 647-650.

117 Каченюк М. Н. Структура и физико-механические характеристики композиционных материалов на основе Ti₃SiC₂ // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – №4. – С. 89-95.

118 Каченюк М. Н. Получение и исследование износостойкости композиционного материала на основе карбосилицида титана // Конструкции из композиционных материалов. – 2010. – № 1. – С. 23-27.

119 Киселева Т. Ю., Новакова А. А., Поляков А. О., Сысоев Н. Н. Выявление микроструктуры оксидного нанокompозита FeAl/Al₂O₃ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 10. – С. 12-17.

120. Кошкаров А. Г., Кошкарлова И. У., Докучаев Л. Я. Оксидные бронзы как электродные материалы // В кн.: Оксидные бронзы. – М.: Наука, – 1982. – С. 191

121 Podlovchenko B. I., Kuznetsov V. V., Batalov R. S. Palladium catalyst modified with molybdenum bronze as a possible alternative to platinum in the methanol oxidation reaction // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2016. – Т. 20. – №. 2. – С. 589-595.

122 Wang J. et al. Facile Preparation of Molybdenum Bronzes as an Efficient Hole Extraction Layer in Organic Photovoltaics // *ACS applied materials & interfaces*. –2015. Т. 7. – №. 24. – Р. 13590-13596.

123 Soriano M. D. et al. Promoted Hexagonal Tungsten Bronzes as Selective Catalysts in the Aerobic Transformation of Alcohols: Glycerol and Methanol // *Topics in Catalysis*. –2016.– Т. 59. – №. 2-4. – Р. 178-185.

124 Смирнова О. А., Михайлова А. М., Серянов Ю. В. Твердофазные электроды на основе оксидных бронз ванадия и вольфрама в потенциометрии // *Электрохимия*. –2003. – Т. 39.– № 10. – С. 1173-1177.

125 Капустин В. И., Петров В. С., Черноусов А. А. Параметры ионизации некоторых нитросоединений на поверхности оксидной бронзы щелочного металла // *Письма в ЖТФ*. –2004.– Т. 30. – № 17. – С. 19-22.

126 Lin Y.S. et al. Lithium electrochromic properties of atmospheric pressure plasma jet-synthesized tungsten/molybdenum-mixed oxide films for flexible electrochromic device // *Ionics*. – 2014. – Т. 20. – №. 8. – Р. 1163-1174.

127 Liu Y., Shrestha S., Mustain W.E. Synthesis of nanosize tungsten oxide and its evaluation as an electrocatalyst support for oxygen reduction in acid media // *ACS Catalysis*. 2012. – Т. 2. – №. 3. – Р. 456-463.

128 Garcia G. et al. Electrochromic device containing metal oxide nanoparticles and ultraviolet blocking material : заяв. пат. 14/882,169 США. – 2015.

129 Nakahara K. et al. Titanium oxide for electrode and method for manufacturing the same : заяв. пат. 13/903,548 США. – 2013.

130 Chen N. et al. Brannerite-type vanadium–molybdenum oxide LiVMoO_6 as a promising anode material for lithium-ion batteries with high capacity and rate capability // ACS applied materials & interfaces. –2015. – Т. 7. – №. 29. – P. 16117-16123.

131 Qin J. et al. Completely Different Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells Based on Potassium-Tungsten-Oxide and-Bronze Nanobranches // Science of Advanced Materials. – 2014. – Т. 6. – №. 1. – P. 141-150.

132 Vakarin S. V. et al. Catalase activity of coarse-grained and nanosized oxide tungsten bronzes obtained by electrolysis of molten salts // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Т. 60. – №. 10. – P. 1985-1988.

133 Petrov L. A. et al. Behavior of nanosized tungsten oxide bronzes produced by high-temperature electrolysis in model processes of desulfurization of petroleum products // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Т. 59. – №. 1. – P. 7-10.

134 Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – МГУ, –1976. – С. 232.

135 Ключникова Н. В. Рентгенофазовый анализ композиционных материалов на основе глини // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. – Т. 7. – №. 1. – С. 3-10.

136 Малыхин Д. Г., Корнеева В. В., Гуральник Т. Ю. Разделение микроструктурных эффектов дифракции по полуширине рентгеновских линий // Вісник Харківського університету. Сер. фізична: «Ядра, частинки, поля. – 2008. – №. 2. – С. 38.

137 Барсуков В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. – М. : Машиностроение-1.–2004.– 127 с.

138 Чабина Е. Б., Алексеев, А. А., Филонова, Е. В., Лукина, Е. А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов // Труды ВИАМ. – 2013. – №. 5. – С. 32

139 Vega3 LM [электронный ресурс] // Режим доступа: <http://tescan.ru/products/vega-sem/vega-3-lm/>

140 Котванова М. К., Павлова С. С., Стась И. Е., Гуляев П. Ю., Милюкова И. В. Физико-химические методы исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксидных титановых бронз // Ползуновский альманах. – 2010. – № 2. – С. 62-65.

141 Павлова С. С., Котванова М. К., Сологубова И. А., Блинова Н. Н. Технологии получения химически стойких покрытий из наночастиц оксида титана // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 3 (38). – С. 7-9.

142 Штанский Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. ж.(Ж. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева). – 2002. – Т. 46. – №. 5. – С. 81.

143 Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, – 2007. – С. 368.

144 Матвеев А. Н. Оптика. М.: Высш. шк., 1985. – С. 351.

145 Gulyaev P. Y., Kotvanova M. K., Pavlova S. S., Sobol E. N., Omelchenko A.I. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues // Nanotechnologies in Russia. –2012. Т. 7. – № 3-4. – С. 127-131.

146 Лазерная дифракция [электронный ресурс] // Режим доступа: <https://www.mybeckman.ru/resources/technologies/laser-diffraction>

147 Поклонский Н. А. Белявский, С. С., Вырко, С. А., Лапчук, Т. М. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов // Под редакцией Н.А. Поклонского,—Минск: Белгосуниверситет.—1998.—46с.

148 Анциферов А. А. Синякова С. В. Электрохимические методы анализа материалов. М.: Metallurgia, — 1972. — С. 115-129

149 Reed R. P. Absolute Seebeck thermoelectric characteristics – principles, significance, and applications // In:Proceedings «Temperature, its measurement and control in science and industry» , v.6, part 1, – 1992. –Р.503-508.

150 Дмитриенко А. О., Макушова Г. Н., Пожаров М.В. Термический и термогравиметрический методы анализа. Учебно-методическое пособие. – Электронный ресурс. – 2015 – 50 с.

151 Долматов А. В. и др. Комплекс автоматизированной калибровки тепловизионной системы на базе MATLAB // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – №. 2 (25).

152 Перов Э. И., Новоженев В. А. Калориметрическое исследование взаимодействия титана с органическими веществами // Химия растительного сырья. – 1997. – №. 1.

153 Котванова М.К., Павлова С.С. Синтез и электронно-микроскопическое исследование мелкодисперсных порошков оксидных бронз переходных металлов // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований-2011», 15-28 марта 2011. – Т.28. Химия. – С. 128-133.

154 Мержанов А. Г., Мукасян А. С., Рогачев А. С., Сычев А. Е., Хванг С., Варма А. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых системах (на примере горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$) // ФГВ, 1996. Т. 32. – №6. – С. 68-81.

155 Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Mercedes M. Microstructural correlations between reaction medium and combustion wave propagation in heterogeneous systems // Chem. Eng. Sci., 2004. – Vol. 59. – P. 5099-5105.

156 Бересток Г. М., Гуляев П. Ю., Долматов А. В., Милюкова И. В. Система оптического контроля тепловых и структурных параметров процесса СВ-синтеза [Электронный научно-технический журнал] // Наука и образование. 2015. – №14. – С. 4-12.

157 M.K. Kotvanova, S. S. Pavlova, N. N. Blinova, P. Yu. Gulyaev Polyfunctional powder SHS-materials based on oxide bronzes // XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Tbilisi, Georgia, September 25-28, 2017. – P. 120-121.

158 Гуляев П. Ю., Долматов А. В., Милюкова И. В., Трифионов А. Л., Ширяев С. А. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВ-синтез-материалов // Ползуновский альманах. 2007. – № 3. – С. 39-41.

159 Мержанов А. Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2010. – Т. 434. – №. 4. – С. 489-492.

160 Kotvanova M., Blinova N., Gulyaev P., Dolmatov A., Pavlova S. Evaluation of combustion temperature and combustion speed of the process of SH-synthesis of titanium oxide bronze // Abstract of the: International symposium on self-propagating high temperature synthesis SHS XIII. 2015. – P. 160-161.

161 Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику // М.: Физматлит. – 2012. – 400с.

162 Филимонов В. Ю. и др. Новый метод определения энергии активации и параметров кинетической функции при высокотемпературном синтезе конденсированных систем в режиме теплового взрыва // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2010. – Т. 431. – №. 6. – С. 751-754.

163 Павлова С. С., Сологубова И. А., Котванова М. К. Механохимическая активация и СВ-технология получения нанопорошков сложных оксидов переходных металлов // Вестник Югорского государственного университета. 2015. – № 2 (37). – С. 153-155.

164 Верещагин М.Н. и др. Исследование процессов структуро- и фазообразования порошковых смесей на основе отходов твердых вольфрамсодержащих сплавов при их механосинтезе и высокоскоростном механическом диспергировании для получения порошковых композиций // Литьё и металлургия. 2012. – №. 1 – С. 64.

165 Онищенко Д. В., Попович А. А. Технология получения углеродных порошков для создания анодных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. – №. 2. – С. 9-11.

166 Онищенко Д. В., Шен В. Ц., Попович А. А. Механохимическое формирование функциональных нанокompозитных систем для анодных электродов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. – №. 4. – С. 31-35.

167 Попович А. А., Цветников А. К., Курявый В. Г. Модифицирование алюминием анодных матриц для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов методом механоактивации [Электронный ресурс] Электронный научный

журнал «Исследовано в России» 518 Точка доступа:
<http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2007/048.pdf>

168 Омельченко А. И., Обрезкова М. В., Сошникова Ю. М., Павлова С.С., Соболев Э. Н. Магнитная сепарация биофункциональных наночастиц из водных дисперсий оксидов железа в аксиально-симметричном магнитном поле // Перспективные материалы. 2011. – № 10. – С. 212-216.

169 Pavlova S. S., Kotvanova M. K., Sologubova I. A. Physicochemical Properties of Nanopowders of Oxide Titanium Bronzes // International Conference on recent Trends in Engineering and Sciences. Andhra Pradesh. India. 20-21 february 2018.

170 Павлова С. С., Котванова М. К., Сологубова И. А. Физико-химические свойства нанопорошков оксидных титановых бронз // Мир современной науки №6. 2018. – С. 15-21

171 Pavlova S. S., Kotvanova M. K., Sologubova I. A., Telitsyna E. L. Promising oxide nanomaterials with regulated electrical conductivity / Journal of Physics: Conference Series. 2018. – Vol. 1134. – No 1, 012056. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012056

172 Котванова М. К., Павлова С. С., Стась И. Е. Электрохимическое поведение и структура оксидных бронз молибдена и вольфрама // Ползуновский вестник. 2010. -№ 1. – С.210-213.

173 Павлова С. С., Котванова М. К., Стась И. Е. Вольтамперометрическое изучение оксидных бронз переходных металлов // Доклады Десятой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах, Кемерово, 10-12 октября, 2007. – С. 142-146.

174 Котванова М. К., Павлова С. С. ИК-спектры и электрохимические свойства оксидных бронз переходных металлов // Вестник Югорского государственного университета 2008. – № 3. – С. 114-117.

-
- 175 Котванова М. К., Павлова С. С., Стась И. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и свойства оксидных титановых бронз // Ползуновский вестник. 2010. – № 1. – С. 207-209.
- 176 Котванова М. К., Павлова С. С., Стась И. Е. Методы инверсионной вольтамперометрии в исследовании структуры оксидных бронз молибдена и вольфрама // Ползуновский альманах. 2010. – № 2. – С. 85-89.
- 177 Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А. М. Л.: Химия, 1981. – С. 488.
- 178 Попкова Г. Н., Федорова И. Д., Брайнина Х. З. Определение молибдена методом инверсионной вольтамперометрии. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. – Вып. 4. – С. 778-782.
- 179 Sotani N., Eda K., Kunitomo M. Characterization of Hydrated Sodium Molybdenum Bronzes // J. Solid State Chem. 1990. –V. 89. – P. 123-129.
- 180 Andersson G. On the crystal structure of tungsten trioxide // Acta Chem. Scand. 1953. –V. 7. –P. 154-158.
- 181 Magneli A. Tetragonal Tungsten Bronzes of Degenerated Perovskite Type // Acta Chem. Scand. 1988. –V. 42. –P. 20-27.
- 182 Lee K. S. Electronic Band Structure Study of the Anomalous Electrical and Superconducting Properties of Hexagonal Alkali Tungsten Bronzes $A_x\text{WO}_3$ ($A=\text{K, Rb, Cs}$) / K. S. Lee, D. K. Seo, M. H. Whangbo // J. Am. Chem. Soc. 1997. –V.119. –P. 4043-4049.
- 183 Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Под ред. Э. Н. Юрченко. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1990. – С. 244.
- 184 Kotvanova M. K., Pavlova S. S. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of oxide titanium bronzes // Abstract of the X International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Tsakhkadzor, Republic of Armenia, July 6-11, 2009. – P. 146-147.

185 Кузнецова Ю. О. Кристаллические наночастицы для ранней диагностики полости рта.. В сб. тезисов докладов Первого российского кристаллографического конгресса. Москва, 21-25 ноября 2016. – С. 128-129.

186 Добрейкин Е. А. Экспериментальное обоснование сочетанного применения наночастиц меди и низкоинтенсивного лазерного излучения при хирургическом лечении инфицированных ожоговых ран кожи. Канд. дисс. Воронеж, 2015. – С. 120.

187 Хуболов Б. М. О механизме электрохромного процесса в сложных оксидах вольфрама // Журнал «Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы» – [электронный журнал], 2015, №4 URL: <http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/161-elektronnaya-struktura-monokristallov-i-tonkih-plenok-slojnyh-oksidov-volframa>

188 Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer, 2007. – P. 201

189 Haus J.. et al. Enhanced optical properties of metal-coated nanoparticles // Journal of applied physics. 1993. – T. 73. – №. 3. – С. 1043-1048.

190 Zhang W. E. I. et al. Enhancement of perovskite-based solar cells employing core-shell metal nanoparticles // Nano letters. 2013. – T. 13. – №. 9. – P. 4505-4510.

191 Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices // Nature Photonics. 2014. – T. 8. – №. 2. – P. 95.

192 Olson J. et al. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles // Chemical Society Reviews. 2015. – T. 44. – №. 1. – P. 40-57.

193 Morris W. et al. Nucleic acid-metal organic framework (MOF) nanoparticle conjugates // Journal of the American Chemical Society. 2014. – T. 136. – №. 20. – P. 7261-7264.

194 Шевцова В. И., Гайдук П. И. Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота // Вестник БГУ . Сер. 1.– №2. – 2012. – С. 15-18

195 Павлова С. С. Антикоррозионные покрытия на основе сложных оксидов титана // Северный регион: наука, образование, культура. 2015. Т. 2. – № 2 (32). – С. 181-186.

196 Павлова С. С., Котванова М. К., Сологубова И. А., Ефремова Н. Н. Защитные покрытия из сложных оксидов титана // Тезисы докладов Новые технологии защиты от коррозии в промышленности, Москва, 2015. – С. 15.

197 Собачкин, А. В., Назаров, И. В., Яковлев, В. И., Ситников, А. А., Ярцев, П. С. Морфология покрытий из многокомпонентных предварительно механоактивированных порошков СВС-композитов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – №. 3. – С. 141-144.

198 Павлова С. С., Котванова М. К., Ефремова Н. Н. Наноматериалы на основе оксидных бронз переходных металлов как компоненты антикоррозионных покрытий // Вестник Югорского государственного университета. 2012. – № 2 (25). – С. 46-53.

199 Котванова М. К., Павлова С. С., Ефремова Н. Н. Наноразмерные кристаллы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама как компоненты антикоррозионных покрытий // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. – № 9. – С. 88-91.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ПРАЙС»
Адрес: 628010, Россия, ХМАО-ЮГРА, г.Ханты-Мансийск, ул. Самаровская, 1
тел. 8-902-819-73-81
Email: maksim.savinov.85@mail.ru

ИНН/КПП-8601065247/8603101001
Банк- Западно-Сибирский банк ПАО Сбербанк г.Тюмень
р/счет-40702810367460001775
БИК-047102651
ОГРН- 1178617016060; 06.09.2017
ОКАТО- 71871000
ОКВЭД- 45.20;43.29;43.32.1.
Корр.счет- 30101810800000000651

Акт**об использовании нанодисперсных порошковых материалов на
основе оксидной калий титановой бронзы**

Настоящим актом удостоверяем, что в компании ООО «Прайс» после тщательного изучения практических результатов по свойствам лакокрасочных материалов, полученных Павловой С.С. в рамках ее диссертационного исследования, руководством компании было принято решение об использовании усовершенствованного состава лакокрасочного материала при ремонте автомобилей.

В 2016 году лакокрасочный материал Vika с нанодисперсными добавками оксидной бронзы был применен для защиты кузовной стали восьми автомобилей, поступивших на ремонт.

В настоящее время ни в одном из восьми случаев не зафиксировано фактов появления коррозии или отслаивания лакокрасочного покрытия на обработанных деталях.

Генеральный директор ООО «Прайс»



М.В.Савинов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2683150

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ОКСИДНОЙ КАЛИЙ-ТИТАНОВОЙ БРОНЗЫ**Патентообладатель: *Котванова Маргарита Кондратьевна (RU)*Авторы: *Павлова Светлана Станиславовна (RU), Котванова
Маргарита Кондратьевна (RU), Сологубова Ирина
Александровна (RU), Ефанов Максим Викторович (RU)*

Заявка № 2018125620

Приоритет изобретения 12 июля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 марта 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 июля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

