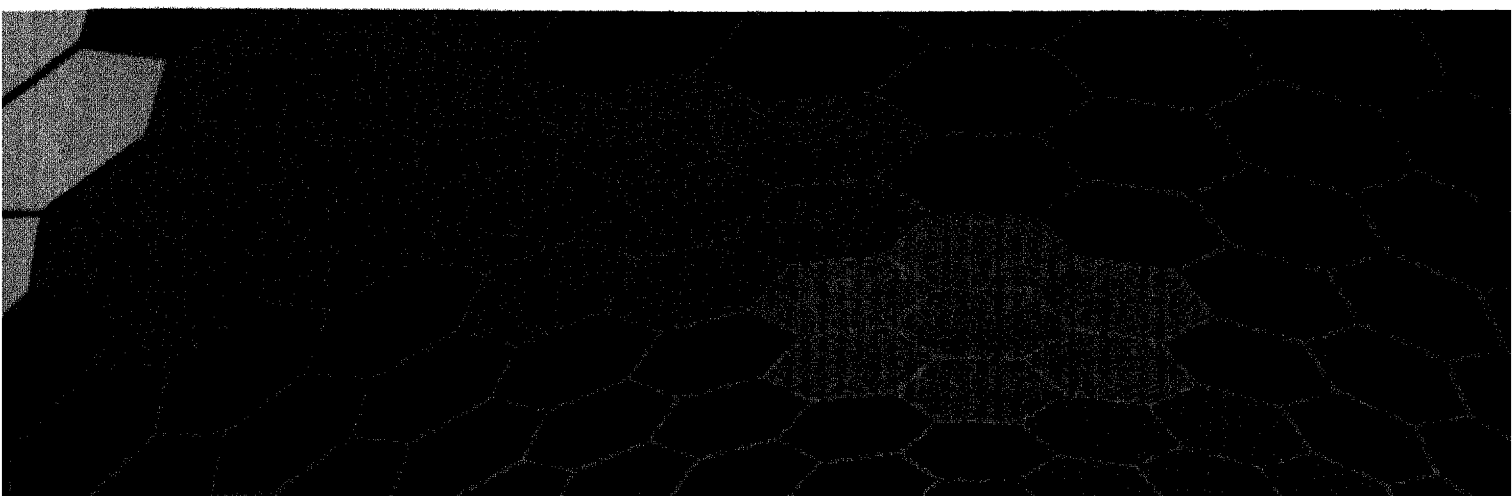


Rusnanotech

NANOTECHNOLOGY
INTERNATIONAL FORUM
OCTOBER 6-8

09



Сборник тезисов
докладов участников
Второго международного
конкурса научных работ
молодых ученых
в области нанотехнологий

Реакционная способность гуминовых нанопокровов была продемонстрирована на примере сорбции актинидов в высших степенях окисления — $Np(V)$ и $Pu(V)$. Данные формы актинидов обладают самой высокой миграционной способностью в окружающей среде и представляют серьезную проблему при разработке мероприятий по очистке водоносных горизонтов глубокого залегания. В то же время наличие адгезионных гуминовых производных предлагает экономичный способ одностадийной технологии установки гуминовых проницаемых реакционных барьеров в водоносных горизонтах, который не мог быть реализован до проведения данного исследования.

Кинетические зависимости сорбции $Pu(V)$ на чистом силикагеле и на гуминовых покрытиях, иммобилизованных на силикагеле, при различных pH представлены на рис. 3. Видно, что сорбция $Pu(V)$ на чистом силикагеле не превышает 20%. В то же время сорбция $Pu(V)$ на гуминовых покрытиях близка к количественной (80%). Длительное время установления сорбционного равновесия может указывать на то, что в системе, помимо сорбции $Pu(V)$, происходит его восстановление.

Уникальные свойства полученных в работе высокоадгезионных гуминовых производных открывают целый ряд новых применений гуминовых нанопокровов и гибридных наноматериалов в природоохраных и биомедицинских технологиях. Так, алкоксисилильные производные могут быть использованы в качестве реагентов при установке проницаемых реакционных барьеров с целью очистки грунтовых вод от загрязнений. Тот же принцип может быть использован для получения биосовместимых и/или стабилизирующих гуминовых покрытий на поверхностях наночастиц, что позволит получать наноструктурированные гуминовые материалы. Полученные результаты указывают на перспективность создания зеленых химикатов и биосовместимых наноматериалов на основе гуминовых веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (KR-964), DOE (RUC2-20006), РФФИ (№06-04-49017) и NATO CLG 983197.

Литература

1. Ragauskas, A. J. et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. Science 2006, 311, 484
2. Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. Coll. And Surf. 2004. V. 242. P. 137–143
3. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J. // Coll. Surf. 141 (1998) 385–395.
4. PCT application RU2006/000102. Humic derivatives, methods of preparation and use. Filed on March 7, 2006

ПОЛУЧЕНИЕ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ α -Fe И КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.М. Решетников

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

А.В. Сюгаев, С.Ф. Ломаева

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

Нанокристаллические (НК) материалы на основе α -Fe и карбидов переходных металлов могут обладать высокими механическими свойствами, повышенной коррозионной стойкостью, электрокаталитическими свойствами. Целью данной работы является изучение электрохимических характеристик НК композитов на основе α -Fe+ Fe_3C (TiC) в средах разного состава и pH.

НК композиты α -Fe+ Fe_3C получены механоактивацией карбонильного Fe с графитом в соотношении Fe(100-x)C_x (x=5, 10, 15, 20, 25 ат. %) и в кремнийорганических средах — 0,3 и 3 масс.% растворах винилтриэтоксисилана в гептане (ВТЭС/Г) и

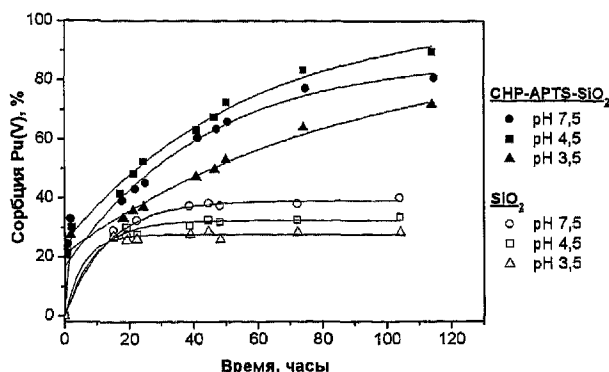


Рис. 3. pH-зависимость кинетики сорбции $Pu(V)$ на чистом SiO_2 и SiO_2 , модифицированном гуминовым покрытием ($CHP-APTS-100-SiO_2$); $C_{общ}(Pu) = 2,2 \cdot 10^{-9}$ М, $C(SiO_2) = 2,5$ г/л $C(CHP-APTS-100-SiO_2) = 0,18$ г/л

толуоле (ВТЭС/Т) соответственно. Измельчением элементных смесей порошков получен индивидуальный карбид Fe_3SiC и НК композит Fe70Ti15C15 , композит Fe(70)TiC(30) получен механоактивацией $\alpha\text{-Fe}$ с TiC . Высокодисперсные порошки динамически прессовались при 500°C . Рентгенофазовый анализ НК композитов показал, что образуются двухфазные $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ (Fe_3C : 9–92 масс. %) и трехфазные системы $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{TiC}$ (TiC ~ 15 масс. %). Для выявления роли НК состояния в качестве эталонных образцов использовались крупнокристаллические образцы литой стали У13 с содержанием углерода, близким к НК Fe95C5 , армо-железа, а также композиты после отжига при 800°C в течение 1 ч.

Поляризационные кривые образцов в сернокислом электролите представлены на рис.1. Рассмотрим влияние структурно-фазового состояния на анодные процессы НК композитов. Наибольшими токами в области активного анодного растворения ферритной фазы ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$; ~ -350 – -200 мВ) характеризуются НК композиты Fe95C5 и Fe90C10 . Следовательно, именно границы зерен являются активными центрами ионизации железа.

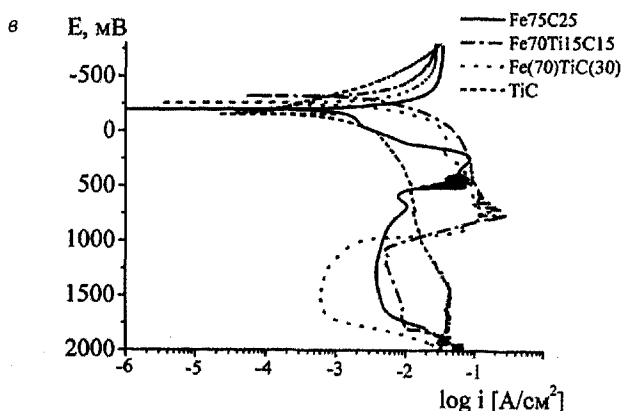
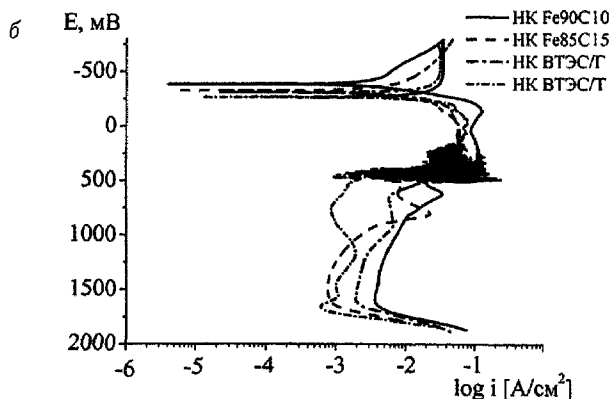
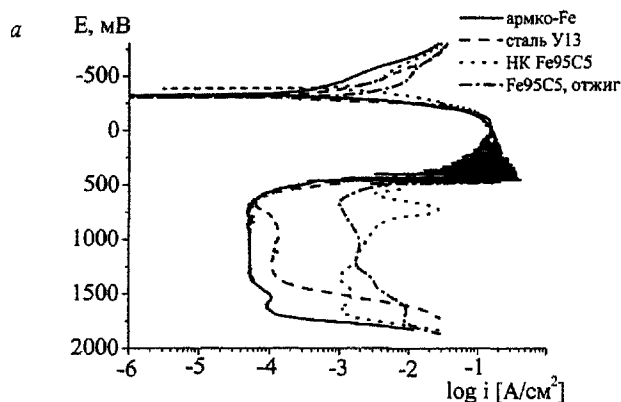


Рис. 1. Поляризационные кривые армо-Fe, стали У13, НК композитов $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$, Fe70Ti15C15 и Fe(70)TiC(30) в растворе $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Интенсивное растворение цементитной фазы идет при потенциалах на 300 мВ положительнее, чем у феррита, и сопровождается накоплением на поверхности углерода ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + \text{C} + 6\text{e}$). Переход в пассивное состояние НК композитов $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ наблюдается при тех же потенциалах (~ 500 мВ), что и у крупнокристаллического армо-Fe, близких к равновесному потенциалу $E^0(\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 470$ мВ в условиях опыта при $\text{pH} = 1,8$.

Защитные свойства пассивной пленки на композитах $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ хуже, чем на железе и стали, наблюдается дополнительный пик окисления. Ток растворения и величина дополнительного пика пропорциональны количеству углерода, накопленному на поверхности образца при растворении в активной области. Накопленный углерод повышает дефектность оксидных пленок и их внутренние слои, содержащие соединения Fe(II) , подвергаются окислению до $\gamma\text{-FeOOH}$ или гидратированных форм оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По потенциалу спада тока ~ 1200 мВ определено, что $n = 1,4$. Таким образом, углерод способствует сильнейшей гидратации пассивной пленки на НК композитах $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$, что значительно повышает ее растворимость в кислоте и снижает защитные свойства. Включения фазы TiC также негативно влияют на пассивную пленку.

Катодные кривые (-800 мВ + $E_{\text{кор}}$) преимущественно отвечают процессу выделения водорода: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Для образцов НК Fe95C5 , Fe95C5 после отжига и стали У13 катодные токи близки, следовательно, границы зерен не повышают скорость выделения водорода. Влияние карбидных фаз на выделение водорода можно оценить по величине ка-

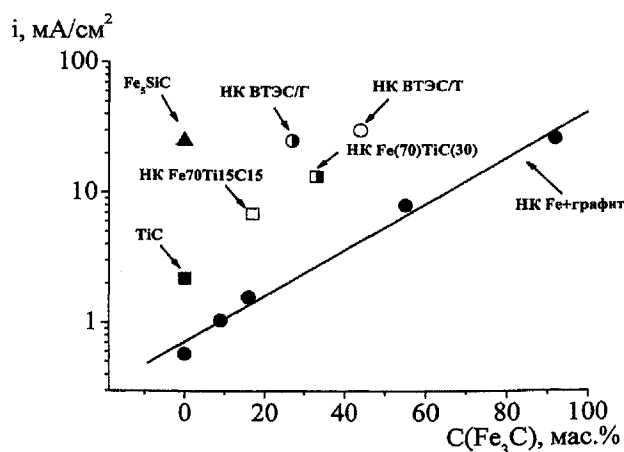


Рис. 2. Величина катодного тока для образцов TiC , Fe_3SiC , НК композитов $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$, Fe70Ti15C15 и Fe(70)TiC(30) при потенциале -400 мВ в растворе $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

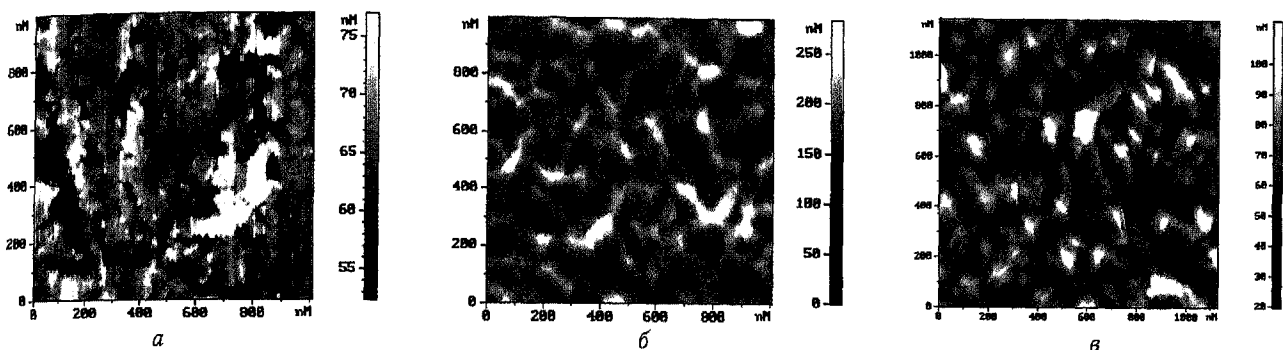


Рис.3. АСМ-изображения НК композитов Fe85C15(а), VTЭС/Г (б) и VTЭС/Т (в) после травления ферритной фазы в 3% растворе HNO_3 в спирте

тодного тока при одном и том же потенциале (рис. 2). Рост катодного тока от содержания цементита для НК композитов, полученных в графите, со сферической формой цементитных включений (рис. 3, а) имеет экспоненциальный характер. В случае НК композитов VTЭС/Г и VTЭС/Т с сеткообразной структурой цементита (рис. 3, б, в) выделение водорода намного интенсивнее. Причиной этого может быть более развитая поверхность включений Fe_3C , которая формируется при селективном растворении ферритной фазы и напоминает скелетный катализатор. Аналогичный результат был получен и в 0,5 М H_2SO_4 и солянокислых растворах.

По каталитической активности в реакции выделения водорода фазы можно расположить в ряд: $\alpha\text{-Fe}(1) < \text{TiC}(4) \ll \text{Fe}_3\text{C} \sim \text{Fe}_5\text{SiC}(50)$. Карбиды с низким перенапряжением выделения водорода и композиты с наноразмерными сеткообразными карбидами в проводящих матрицах являются перспективными катализаторами для электрохимического получения водорода. В щелочных средах (0,01–0,5М NaOH) скорость выделения водорода при переходе от железа к цементиту возрастает всего в 1,5–3 раза, более низкая каталитическая активность карбидов в щелочных средах связана с тем, что водород образуется при разряде не H_3O^+ ионов, а молекул воды.

В азрируемых растворах с $\text{pH} > 6,65$ велика вероятность самопассивации железа и сплавов $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$, но возникает опасность образования локальных коррозионных поражений (питтингов) под действием ионов депассиваторов, например Cl^- . Питтингостойкость образцов можно оценить по величине потенциала локальной активации ($E_{\text{ла}}$), при котором наблюдается рост анодного тока связанного с формированием питтингов. Чем выше $E_{\text{ла}}$, тем ниже риск возникновения питтингов. На рис. 4 представлены потенциалы локальной активации для систем $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ в боратном буферном растворе с $\text{pH} \approx 7,4$ с добавкой 10^{-2}M NaCl . Из сравнения $E_{\text{ла}}$ НК Fe95C5 исходного и после отжига следует, что НК состояние незначительно влияет на питтингостойкость. При повышении содержания цементита наблюдается скачкообразное повышение питтингостойкости, что можно связать со сменой фазы, выступающей в качестве основы материала. В низкоуглеродистых образцах (Fe95C5, Fe90C10, Y13) матрицей является феррит, а в высокоуглеродистых (Fe85C15, Fe80C20, Fe75C25) — цементит. В образце НК VTЭС/Г цементита всего 27 масс. %, и этого количества казалось бы недостаточно для формирования матрицы, но его включения образуют сеткообразную структуру (рис. 3, б).

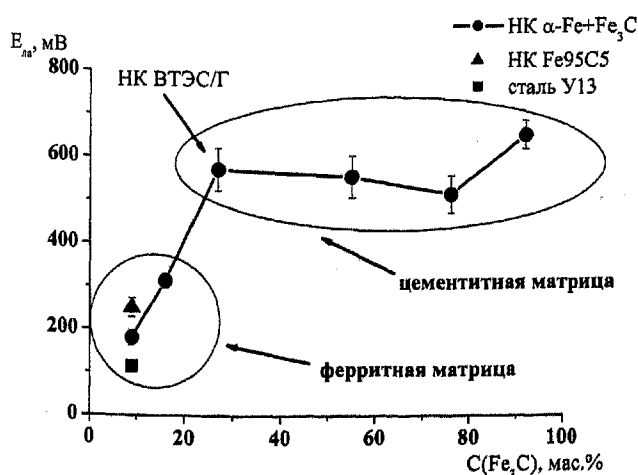


Рис. 4. Зависимость потенциала локальной активации от содержания цементита в образцах

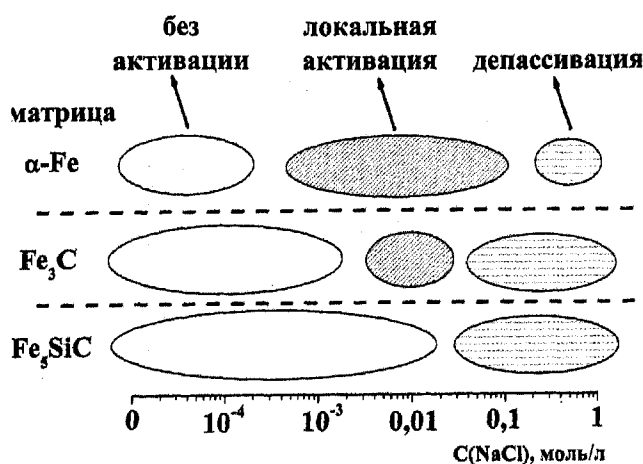


Рис. 5. Зависимость характера коррозионного процесса от концентрации депассиватора (Cl^-) для материалов с основой $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C и Fe_5SiC

При увеличении содержания цементита также снижается интервал концентрации ионов-депассиваторов возможного протекания локальной коррозии (рис. 5). Образцы с цементитной матрицей не активируются при $5 \cdot 10^{-3}$ М NaCl, в то время как для ферритной матрицы наблюдалось питтингование. Со стороны высоких концентраций полное удаление пассивной пленки и переход к менее опасной равномерной коррозии для цементитной матрицы происходит уже при 0,1 М NaCl, для ферритной только при 0,5 М NaCl.

Таким образом, карбиды Fe_3C , Fe_5SiC , TiC , а также их композиты с $\alpha\text{-Fe}$ характеризуются повышенной стойкостью к локальной коррозии. Данные материалы перспективны для электрохимической технологии, поскольку обладают высокой каталитической активностью в процессе выделения водорода в кислых средах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-03-96006.

CALS-ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.А. Алякин, Р.А. Санду, А.Л. Кочетыгов, А.М. Бессарабов
ГНЦ ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», ФГУП «ИРЕА»

В последние годы особую привлекательность представляют собой нанопорошки идущие на производство керамических изделий. К классу таких веществ следует отнести: карбиды вольфрама, тантала, ниобия, гафния, молибдена, кремния; нитриды кремния титана алюминия; оксиды кремния, железа, алюминия, циркония, титана и олова. В наших работах особое внимание уделялось получению оксидных нанопорошков.

Для получения нанодисперсных оксидов особой чистоты разработана универсальная плазмохимическая установка [1], которая позволяет получать на ней нанодисперсные оксиды металлов II, III и IV групп периодической системы элементов. В зависимости от расхода исходного вещества, расхода плазмообразующего газа и вкладываемой мощности можно получать нанопорошки различных размерных рядов.

Разработка плазмохимического процесса проведена в рамках наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки — CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support). В рамках конструкторского CALS-проекта была создана типовая схема (протокол применения) — «Исходные данные на проектирование» (рис. 1).

Конструкторское электронное описание в соответствии со стандартом STEP (рис. 1) содержит структуру и варианты конфигурации изделия, геометрические модели и чертежи, свойства и характеристики составных частей. На элементе этой схемы приведена универсальная плазмохимическая установка, которая позволяет подавать в реактор (рис. 1, а) не только исходный твердофазный продукт посредством порошкового питателя, но и жидкофазные реагенты (хлориды и алкоксиды) с помощью специальной форсунки (рис. 1, б). Для этого CALS-проект установки (рис. 1) включает в себя дозатор для подачи порошков исходных материалов, распылитель для подачи плазмообразующего газа, фильтр для улавливания продукта (рис. 1, в) и плазмотрон. Универсальность установки позволила получать на ней нанодисперсные соединения олова, железа, кремния, титана, вольфрама и др.

В работу и CALS-проект вошли исследования, связанные с влиянием на нанодисперсность двух параметрических комплексов: агрегатное состояние исходного вещества; соотношение скоростных напоров плазменной струи (ПС) и струи вводимого газа (СВГ). Исследование влияния агрегатного состояния проводилось при плазмохимическом синтезе нанопорошков оксида кремния (требуемый грансостав: $d = 10$ нм). В соответствующую подкатегорию информационного CALS-проекта помещена таблица с полученными результатами (рис. 2, а). Показано, что для получения требуемого грансостава при использовании газообразного исходного вещества (тетраэтоксисилан — ТЭОС) достаточно соотношения СВГ/ПС равного 1. При вводе через форсунку жидкофазного ТЭОС требуется соотношение СВГ/ПС равное 12. При вводе через питатель кварцевого порошка ($d_0 = 10$ мкм) для получения нанодисперсного оксида кремния (10 нм) требуется высокое соотношение СВГ/ПС равное 50.

В CALS-проекте приведены исследования влияния соотношения СВГ/ПС на дисперсность готового продукта (рис. 2, б). В качестве исходного продукта использовался кварцевый порошок ($d_0 = 10$ мкм). Соотношение СВГ/ПС (β) варьировалось от 20 до 50. В результате получались нанопорошки диаметром от 60 до 10 нм. Данная зависимость аппроксимируется следующей экспоненциальной зависимостью: $\ln(d) = a_0 + a_1 \beta$. В модель входит также линейное уравнение связи соотношения СВГ/ПС и вводимой мощности (W): $W = W_0 + b_1 \beta$. Применение в CALS-проекте методов компьютерного моделирования и прогнозирования позволяют создать оптимальную гибкую структуру наукоемкого плазмохимического производства и обеспечить полное послепродажное сопровождение, включая документацию в электронном виде.