

18. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ, НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (Координатор академик Ф. А. Кузнецов)

Программа 18.1. Химия высокодисперсных и наноматериалов

В Институте химии твердого тела и механохимии с целью получения сложнооксидных соединений с высокой кислородной проницаемостью на основе соединения $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_z$ синтезированы замещенные перовскиты $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{M}_x\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$. Показано, что частичное замещение кобальта на катионы с устойчивой степенью окисления ($\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ и Mo) подавляет фазовые переходы при изменении стехиометрии в оксидах и существенно увеличивает химическую стабильность материалов в восстановительной атмосфере (рис. 1, *a*) при одновременном сохранении высокой кислородной подвижности (рис. 1, *б*), что важно для создания материала, обладающего достаточной механической прочностью.

Полученные наноструктурированные перовскиты являются перспективными матери-

лами для изготовления кислородпроницаемых мембран топливных элементов, каталитических реакторов для получения синтез-газа — важных прорывных областей техники на современном этапе.

В Байкальском институте природопользования совместно с Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева выращены монокристаллы новых двойных молибдатов и всесторонне охарактеризована группа состава $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$). В частности, показано, что соединения состава $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) принадлежат к структурному типу $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$, обладающему смешанным каркасом из спаренных октаэдров AO_6 и тетраэдров MoO_4 с пустотами, образующими вытянутые каналы вдоль оси *a* (рис. 2) и катионами серебра в них. Кристаллы

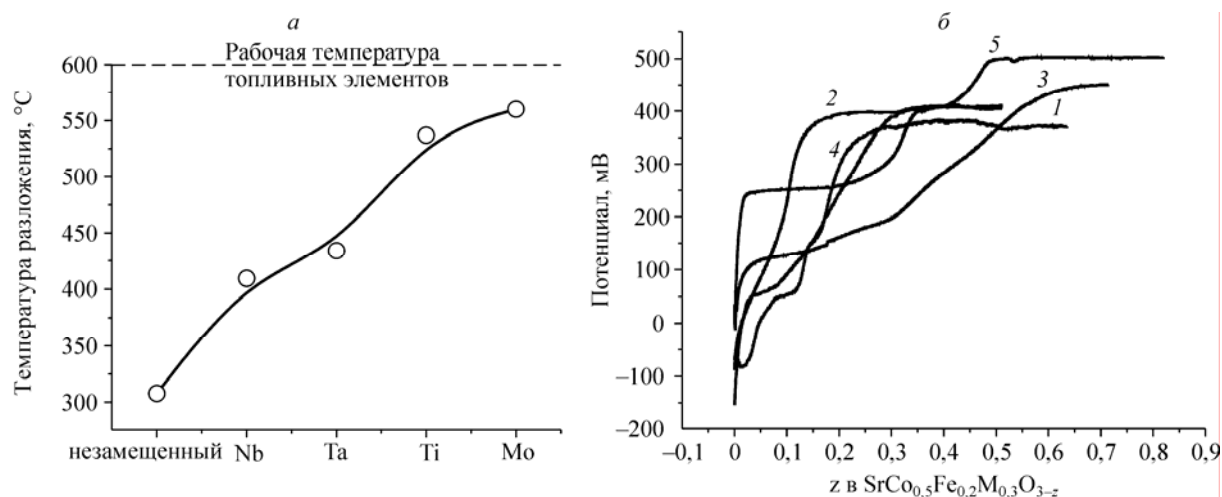


Рис. 1. Увеличение устойчивости перовскитов в восстановительной атмосфере (5 % H_2 в аргоне) при замещении кобальта. *a* — фазовые изменения в перовскитах при электрохимическом окислении ($T_{\text{комн.}}$), свидетельствующие о высокой подвижности кислорода (*б*).

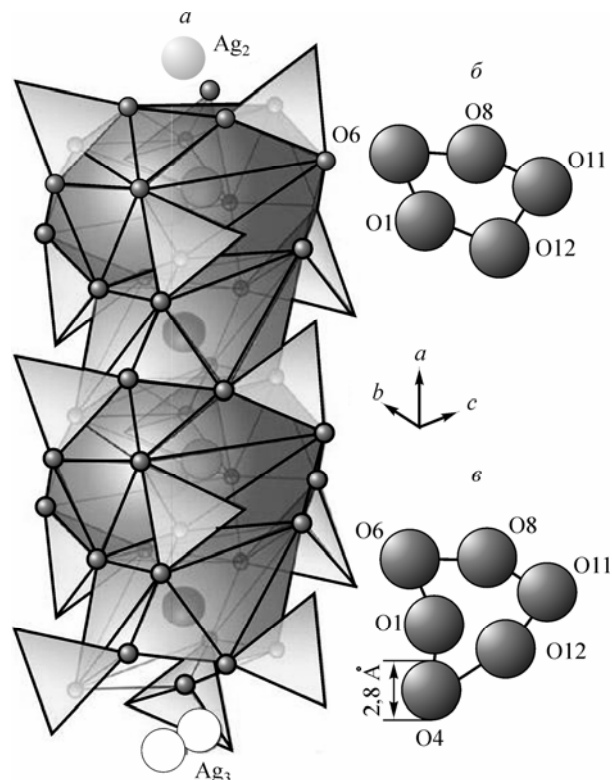
1 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 2 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 3 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 4 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 5 — $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$.

Fig. 1. (a) Increase of stability of substituted perovskites in reducing atmosphere (5 % H_2 in argon). (b) Phase transitions in perovskites in the course of electrochemical oxidation at room temperature evidenced of high oxygen mobility.

1 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 2 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 3 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 4 — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{3-z}$, 5 — $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$.

Рис. 2. Канал в кристаллической структуре $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}$): полиэдрическое окружение катионов серебра вдоль оси a (a) и проекции поперечного сечения его наиболее узких мест (b , b).

Fig. 2. Canal at the crystalline structure of $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}$): polyhedral neighborhood of silver cations along a -axis direction (a), projection of cross section of main bottle-necks (b and b).



подобного типа могут обладать высокой ионной проводимостью, обусловленной миграцией ионов серебра. Изучением электрофизических свойств соединений установлено, что величина проводимости $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ достигает значений порядка 10^{-3} — 10^{-2} См/см при температурах ≥ 290 — 300 °С, что позволяет отнести изученные объекты к классу суперионных проводников.

Программа 18.2. Химия композитных материалов, в том числе на основе высокомолекулярных соединений, армирующих волокон и керамических матриц

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработаны способы получения низкоокисленных фторидов графита — перспективных компонентов новых композиционных материалов. Структурная сшивка наноблоков sp^2 -слоев графита и sp^3 -гибридных слоев фторуглерода позволила создать новое поколение высокопористых катодных материалов для литиевых источников тока с графитовым химическим токосъемным интерфейсом (рис. 3). Плотность тока разряда новых элементов в 10—50 раз превышает аналоги и достигает 2—5 мА/см², а удельная емкость на 30—50 % превышает известные аналоги. Принципы структурного дизайна, использованные при создании новых нанокompозитов, применены также при создании нового поколения синтетических углеродных материалов для промышленных сорбционных технологий и экологии.

В целях создания новых композиционных авиационных материалов с керамической матрицей, армированной углеродными волокнами, в Институте химии твердого тела и механохимии отработана методика и получены многослойные покрытия HfC/SiC на углеродных волокнах с регулируемой толщиной до 500—700 нм.

При варьировании параметров процесса (концентрации раствора полимера, числа пропиток) найдены условия получения качественных покрытий HfC/SiC (рис. 4), при этом снижено число трещин в нем, а также количество связанных между собой филаментов. Полученные покрытия характеризуются удовлетворительной однородностью по длине и диаметру.

Исследование окислительной устойчивости углеродных волокон с покрытиями при температуре 700 °С на воздухе показало, что скорости окисления исходного волокна и во-

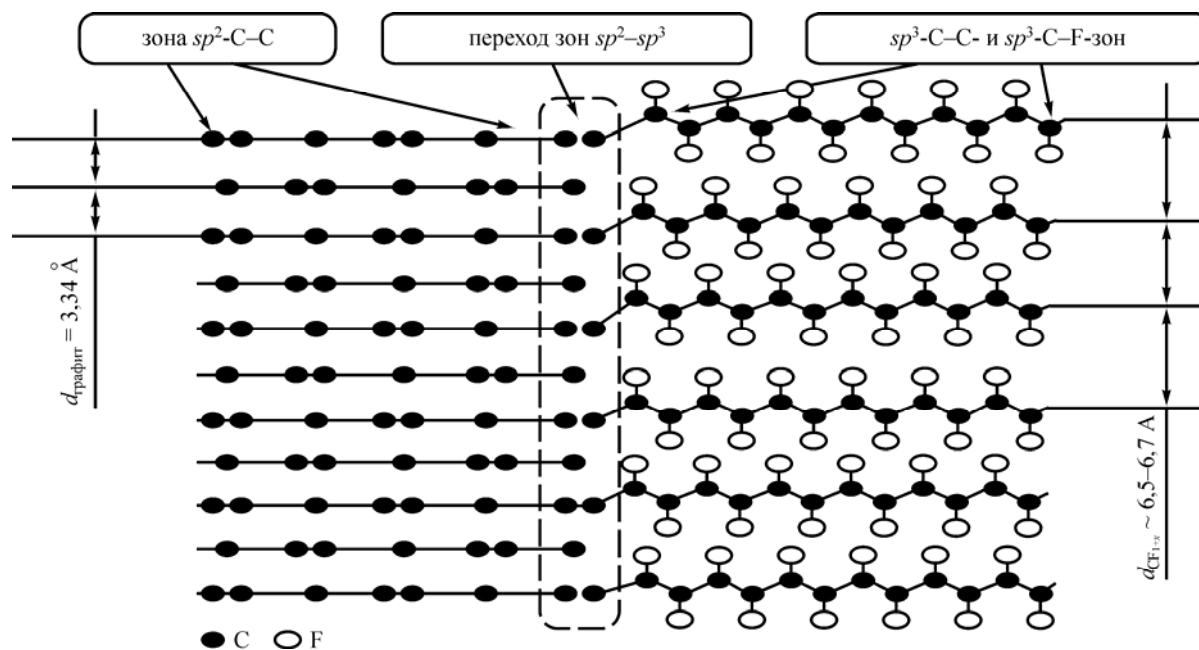


Рис. 3. Нанокompозитный токопроводящий материал, основанный на сшивке слоев sp^2 -C и sp^3 -CF_{1+x}.

Fig. 3. Nanocomposition conductive material based on « sp^2 -C — sp^3 -CF_{1+x}» interface.

локна с покрытием из карбида гафния практически не отличаются. Вместе с тем нанесение дополнительного слоя из карбида кремния

придает углеродному волокну большую по сравнению с исходным окислительную устойчивость.

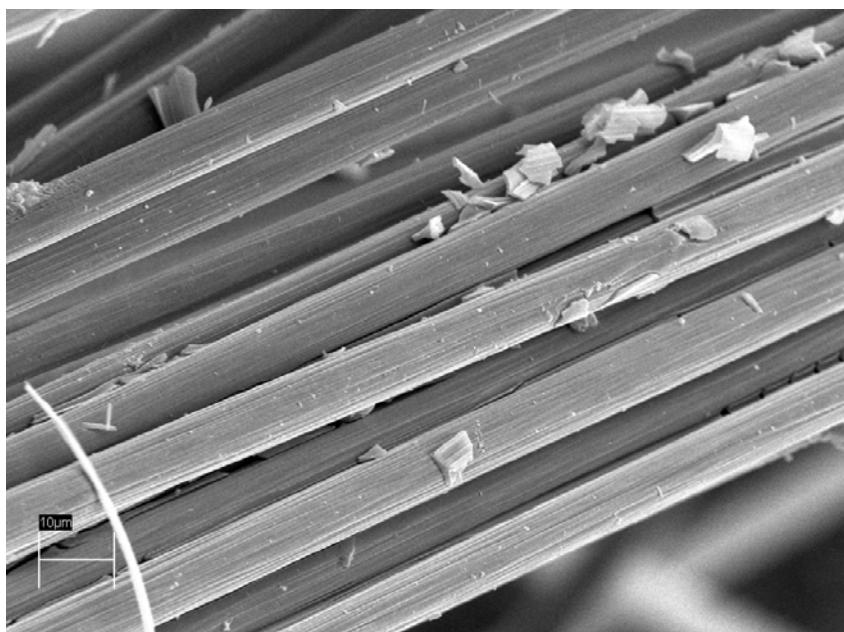


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки углеродных волокон с покрытиями HfC/SiC, полученными пиролизом полимера.

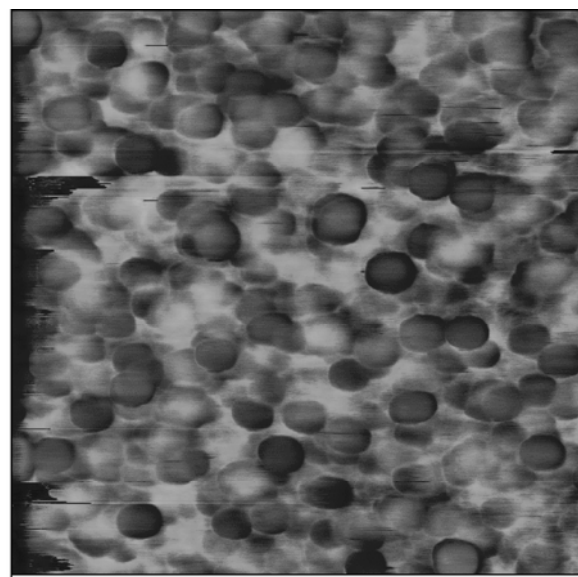
Fig. 4. SEM images of the HfC/polymer-derived SiC coated carbon fiber.

Программа 18.3. Научные основы создания однородных и содержащих низкоразмерные элементы функциональных материалов с прецизионным контролем их структуры, состава и свойств

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработаны методики синтеза и получены нанокристаллические слои карбонитридов бора на основе фаз тройной системы В—С—N с использованием термического и плазмохимического разложения сложных элементоорганических соединений бора в смесях с азотом и гелием (рис. 5). Потенциальные области применения этих слоев определяются их уникальными оптическими и механическими свойствами: пленки BC_xN_y прозрачны в широкой области спектра 450—2200 нм с максимальным коэффициентом пропускания 93—98 % и характеризуются высокими значениями микротвердости, достигающей 32—40 ГПа, и модуля Юнга 200—250 ГПа.

В том же Институте синтезированы бифталаты переходных металлов Co и Ni и получены твердые растворы бифталатов Ni и Co во всем диапазоне концентраций. Изучено их термическое разложение, происходящее в несколько стадий — отщепления кристаллогидратной воды, отщепления половины содержащейся фталевой кислоты и разложения получившегося нейтрального фталата. Полученные при разложении солей композиты металл—полимер использованы как катализаторы при синтезе азотсодержащих углеродных нанотрубок — перспективных материалов для нано-

электроники, модели которых представлены на рис. 6.



0 5,00 нм

Рис. 5. Изображение поверхности пленок BC_xN_y , полученное методом атомно-силовой микроскопии.

Fig. 5. Images of surface of BC_xN_y films by the AFS method.

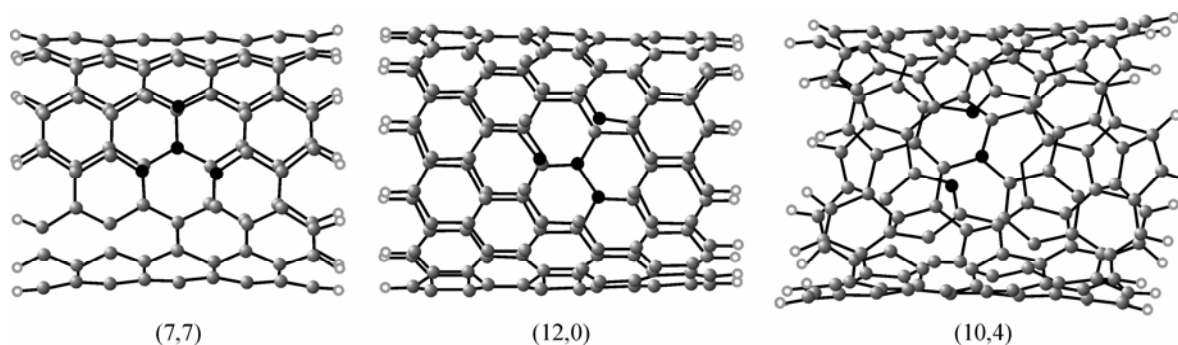


Рис. 6. Модели кластеров углеродных нанотрубок со встроенными пиридиноподобными и трехкоординированными атомами азота (обозначены темным цветом).

Fig. 6. Cluster models of carbon nanotubes with built-in pyridine like and tercoordinated nitrogen atoms.