

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Факультет химический
Кафедра физической химии

**Получение сложнооксидных нано- и микроматериалов методом
пиролиза полимерно-солевых композиций**

Методические указания к изучению дисциплины

(Стандарт СД)

Екатеринбург
2008

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к изучению дисциплины **“Получение сложнооксидных нано- и микроматериалов методом пиролиза полимерно-солевых композиций”**
Подготовил д.х.н., проф. кафедры физической химии Остроушко А.А.

Настоящие указания направлены на то, чтобы показать изучающим дисциплину “Физико-химические основы получения наноматериалов. Получение сложнооксидных нано- и микроматериалов методом пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК)” методику и рациональные приемы получения сложнооксидных материалов одним из наиболее перспективных методов, а также некоторые методы изучения свойств полученных материалов. Вышеназванный метод позволяет получать сложнооксидные материалы широкого диапазона составов и структурных типов, он является гибким, универсальным, легко перестраиваемым, экологически безопасным. Необходимость раскрытия некоторых методик синтеза связана с тем, что дисциплина имеет во многом практическую направленность. Практические рекомендации основаны на опыте исследований, проводимых на кафедре физической химии, и могут быть использованы для освоения студентами практических навыков проведения лабораторных работ по получению и изучению сложнооксидных материалов, а также некоторых родственных соединений, например, полиоксометаллатов, состоящих из нанокластеров.

Изучающим дисциплину следует обратить внимание на то, что по опыту предыдущих лет, возникают некоторые трудности с освоением и запоминанием специальной терминологии, относящейся к вопросам получения микро- и наноматериалов, изучению их свойств. По этой причине рекомендуется по ходу изучения дисциплины выписывать для себя новые термины и их краткую расшифровку. Это поможет при подготовке к итоговому мероприятию. Часть терминов можно найти при помощи поисковых систем в Интернете или соответствующих энциклопедиях и энциклопедических словарях.

В приведенных ниже таблице и схеме приведены некоторые основные физико-химические проблемы, которые необходимо решить для успешного целенаправленного синтеза сложнооксидных материалов, а также методы, при помощи которых возможно решение этих проблем.

Физико химические проблемы, решаемые на каждом из этапов синтеза:

1	Íáíáðíäèííñòü ïíëó÷áíëý íííäíëííííáíòíúð ðàñòàíðíâ çàäàíííâí ñíñòààà, àíäëëç ðàñòàíðíâ
2	Ðàøáíëà áíðííâ ñííáíñòèííòè ïíëèáðíúð è ñíëááúð èííííáíòíâ, áçàèííäáéñòáëý íäæäó íèìè íáñíâ÷áíëà çàäàííúð ðèçèëí-ðèìè÷áíëèð ðàðàèòàðèñòèè ðàáí÷èð ðàñòàíðíâ
3	Âçàèííäáéñòáëà ðàñòàíðíâ ñ ííáððííñòýì, íáñíâ÷áíëà ðàáííáðííâí ðàñòáëáíëý
4	Ííëó÷áíëà çàäàííúð ðèçèëí-ðèìè÷áíëèð, íáðáíë÷áíëèð ðàðàèòàðèñòèè ïíëèáðíí-ñíëááúð íëáííè, èçó÷áíëà èð áçàèííäáéñòáëý ñ ííáððííñòýì (äääáçëý), áçàèííäáéñòáëý ïíëèáð-ñíëü á íëáíëð, èðèñòàëëëçàðèè ñíëáé, èð òàðíë÷áíëíâ ðàçèíæáíëý, óíðàáëáíëà ýòèìè ïðíòáñíàìè
5	Íáñíâ÷áíëà ïíííâí ñèíòàçà ñèíæííâí íèñèàà, èçó÷áíëà èëíàðèèè ñèíòàçà, áíçííæííñòáé íáðàçíááíëý ïðèáñíúð òàç, áçàèííäáéñòáëý ñ íäëíæèàìè (äëý íëáííè è ïíëðòèè)
6	Óíðàáëáíëà èðèñòàëëëçàðèáé ñèíæííèñèáíúð òàç, ïðèáíèððòèè äáéñòáëà ñóáñòàðíâ-ííèòáëáé (â ñíëó÷áíëý íëáííè)

Методология исследования процессов получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций



Рассмотрим практические вопросы синтеза некоторых сложнооксидных фаз.

На первом этапе синтеза сложнооксидных материалов необходимо получение стабильных полимерно-солевых растворов.

Приготовление растворов

Растворы полимерно-солевых композиций можно приготовить несколькими способами:

- смешение готовых растворов полимера и соли
- растворение полимера в готовом растворе соли
- растворение соли в готовом растворе полимера
- совместное растворение полимера и соли

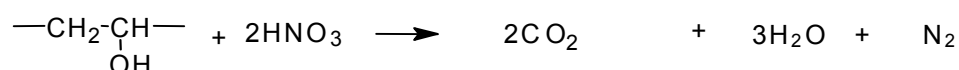
Синтез образцов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}(\text{Pr})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0 - 0,3$)

Синтез сложных оксидов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}(\text{Pr})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15; 0,20; 0,30$) проводится методом пиролиза ПСК. Метод получения сложных оксидов пиролизом ПСК основан на введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов водорастворимого неионогенного полимера. В качестве солей обычно используют нитраты или ацетаты, а в качестве полимеров наиболее часто ПВС (поливиниловый спирт) или ПВП (поливинилпирролидон).

Так как исходными реактивами служат карбонат церия и оксид самария, то они предварительно растворяются в концентрированной азотной кислоте в требуемом соотношении. Для приготовления пятипроцентного водного раствора поливинилового спирта, порошок ПВС растворяют в воде в определенном соотношении. Нагревание на водяной бане проводится до полного растворения ПВС. Затем к раствору солей добавляется уже готовый раствор ПВС.

Раствор, содержащий нитраты церия и самария, а так же водорастворимый полимер (ПВС), нагревали в фарфоровой чашке. Сначала происходит удаление растворителя и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция пиролиза (разложения), образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору. Далее проводится окончательная термообработка образцов в течении не менее чем 48 часов при температуре 650°C . Однофазность полученных образцов контролируется при помощи РФА.

Окислительно-восстановительное взаимодействие нитрат-ионов с поливиниловым спиртом (или поливинилпирролидоном) дает экзотермический эффект, что приводит к саморазогреву смеси. Дополнительное каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные реакции оказывает возникающий сложный оксид. В общем виде для ПВС подобное взаимодействие описывается реакцией, где окислитель условно обозначен как азотная кислота:



Синтез сложных оксидов со структурой типа перовскита $\text{ABO}_{3\pm y}$ (где $\text{A}=\text{La, Sr, Ag}$; $\text{B}=\text{Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V}$), феррогранатов $\text{Y}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$, купрата иттрия-бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Процессы синтеза осуществляются, например, следующим образом. Готовится водный раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт (ПВС). Используется ПВС марок 6/1 и 11/2. Дальнейший синтез проводится по одному из способов. По первому - раствор выливается на ровную поверхность и высушивается при комнатной температуре до состояния пленки. Пленку поджигают, и полученные продукты пиролиза подвергают окончательной термообработке. Второй способ заключается в нагревании раствора в фарфоровой чашке. При этом происходит удаление воды и последующий пиролиз ПСК. Для обозначения соотношения полимер/соль применялась условная величина k (см. выше). За $k=1$ было принято стехиометрическое количество полимера в окислительно-восстановительной реакции с участием полимера, нитратов и кислорода воздуха, продуктами которой считаются целевой сложный оксид, азот, углекислый газ и вода. Состав промежуточных и окончательных продуктов определяется с помощью рентгенофазового анализа в $\text{Cr}(K_\alpha)$ или $\text{Cu}(K_\alpha)$ излучениях.

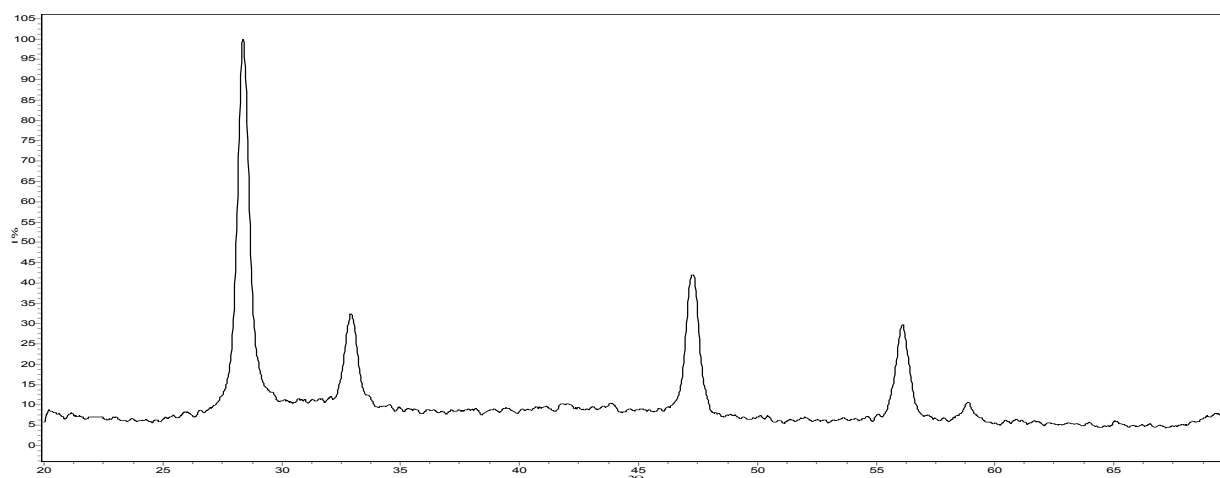
Для получения образцов сложнооксидных катализаторов в качестве исходных веществ используются нитраты следующих металлов: лантана(III) гексагидрат, серебра, марганца(II) гексагидрат, кобальта(II) гексагидрат, стронция(II), железа(III) нонагидрат, меди(II) тригидрат, а также гептамолибдат-тетрагидрат и метаванадат аммония квалификации не ниже ч.д.а. Введение в рабочие растворы титана(IV) осуществляется в виде нитрата или сульфата, в последнем случае после растворения металлического порошка Ti в серной кислоте. Смесь солей заданного состава растворяется в дистиллированной воде или непосредственно в растворе полимеров: поливинилового спирта (ПВС) марок 6/1, 16/1 или PVA с $M_r=31\ 000\div 50\ 000$ (Aldrich Chemical), а также поливинилпирролидона (ПВПД) K30 (Fluka Chemica).

Рабочие растворы, содержащие соли и полимер (максимально до 60 и 15 мас % соответственно), высушиваются в тонком слое на воздухе при комнатной температуре или под инфракрасной лампой. Затем их подвергают пиролизу, в ходе которого происходит самопроизвольная деструкция компонентов по типу СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) за счет экзотермического окислительно-восстановительного взаимодействия между нитратными солями и полимером. Далее проводится окончательную термообработку порошков при заданной температуре на воздухе, прессуются из них таблетки, после дробления которых и отсева фракций измеряется каталитическая активность. Каталитические покрытия получают методом пропитки, сушки и обжига на сотовых керамических носителях (например, кордиеритовых), имеющих, в частности, 200-400 ячеек на квадратный дюйм. Пленки сложнооксидных материалов на подложках получают, например, путем капания полимерно-солевых растворов на вращающуюся подложку с циклическим высушиванием и дальнейшей термообработкой. Также возможно использование метода спрей-пиролиза с распылением раствора на разогретую подложку.

Методы изучения полученных продуктов.

Метод рентгенофазового анализа (РФА).

Для определения однофазности полученных образцов используется РФА. Съемку проводят, например, на дифрактометрах типа ДРОН в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Расчет кристаллографических параметров и анализ фазового состава может быть осуществлен с использованием программ Treor или Peak Find.



Типичная рентгенограмма полученного образца ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$).

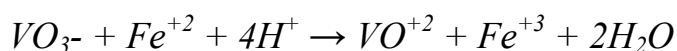
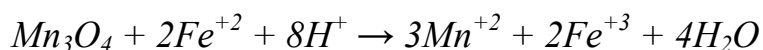
Потенциометрическое титрование для определения суммы окислителей (кислородной нестехиометрии) сложных оксидов

Важным аспектом использования функциональных материалов на основе сложных оксидов является прогнозирование и экспрессная оценка их свойств. Один из методов, который может быть использован для этого, - титриметрический анализ с растворением твердофазных образцов. С помощью данного метода можно определить валентное состояние элементов, меняющих свою степень окисления, тем самым можно определить содержание кислорода в сложном оксиде.

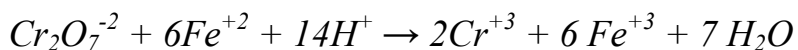
Потенциометрическое титрование полученных образцов производят, например, методом безиндикаторного (потенциометрического) фиксирования

конечной точки титрования, а в качестве реагента-растворителя используется кислый раствор соли Мора, вместо менее стабильного на воздухе сульфата железа (II), который использовался обычно ранее. В качестве электрода сравнения используется хлоридсеребряный электрод, платиновый – в качестве индикаторного электрода. Измерения потенциала проводят при помощи вольтметра В7-38.

Навеску исследуемого образца растворяют в избытке соли Мора в присутствии серной кислоты, растворение проходит без нагревания в течение не более 10-15 минут. После чего проводят безиндикаторное потенциометрическое титрование избытка Fe^{+2} стандартным раствором 0,1н $K_2Cr_2O_7$. Методика аттестована на образцах гаусманита (Mn_3O_4), которые могут служить стандартными образцами. В качестве холостых проб берут подкисленный серной кислотой раствор соли Мора. Взаимодействия можно описать следующими химическими реакциями:



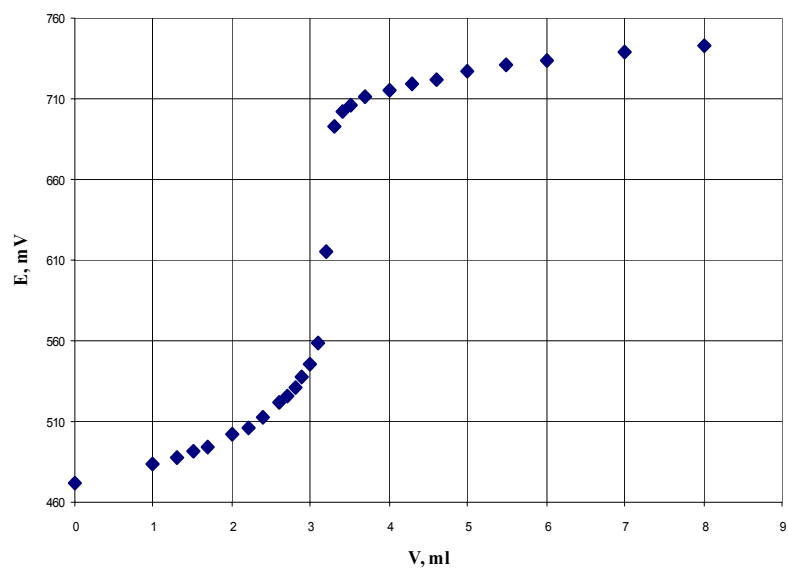
Затем избыток соли Мора титруется 0,1н раствором бихромата калия:



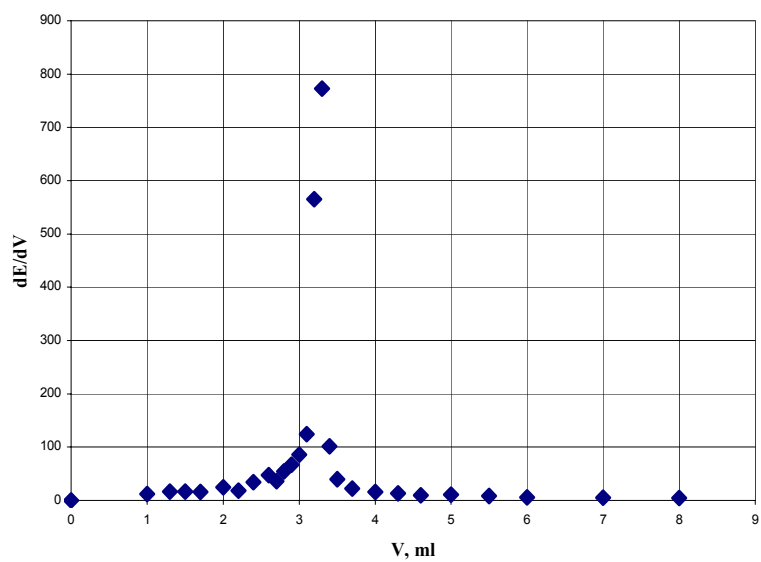
Установлено, что безиндикаторное титрование дает воспроизводимые достоверные результаты, оно может быть использовано как удобный метод в меньшей степени связанный с субъективной ошибкой исполнителя при определении точки эквивалентности.

Помимо этого, данный метод опробован на образцах $La_{1-x}Ag_xMnO_{3\pm\delta}$ ($x=0; 0,1$). Данная методика применена для определения валентного состояния Се и V в структуре полученных сложных оксидов: $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ и катализаторов на основе ванадата лантана-цезия $La_{1-x}Cs_xVO_{4-y}$.

Ниже приведены типичные кривые потенциометрического титрования и зависимость рассчитанной кислородной нестехиометрии от состава, полученная по данным настоящего метода.

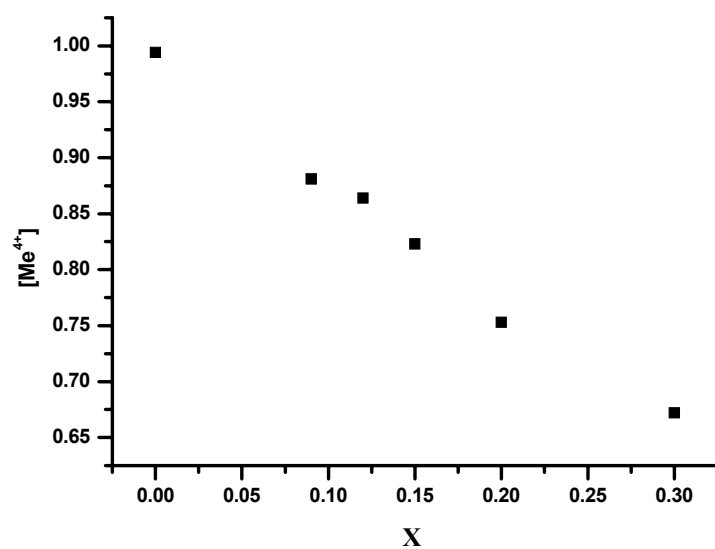


а

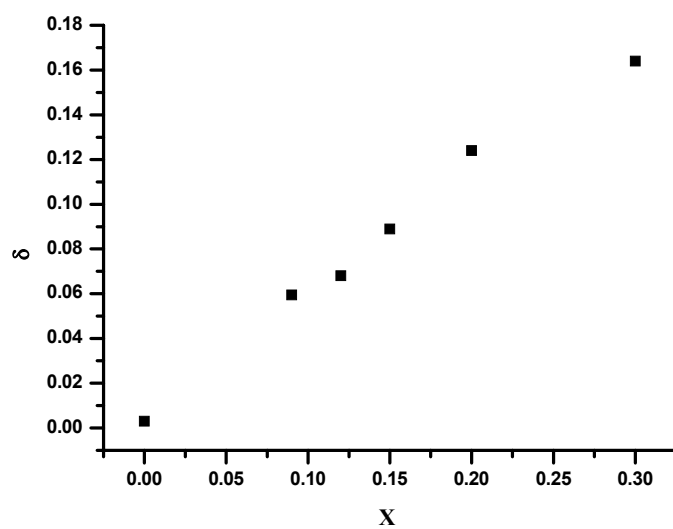


б

Кривая потенциметрического титрования образца $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ – а, дифференциальная кривая – б.



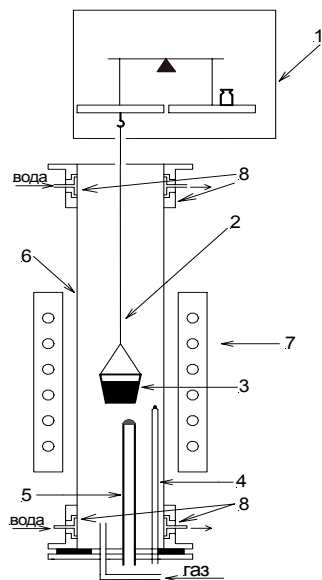
Зависимость $[\text{Me}^{4+}]$ от состава сложного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$.



Зависимость δ от состава сложного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$

Термогравиметрическое определение каталитической активности образцов

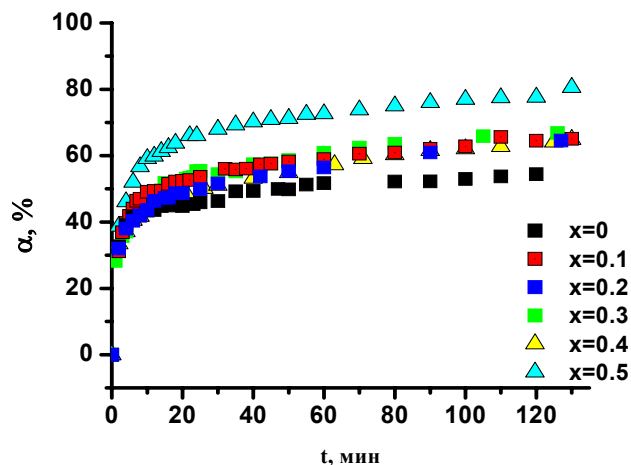
Определение проводится, например, для изучения каталитической активности катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ в зависимости от содержания цезия. Измерения проводятся на воздухе в изотермическом режиме на термогравиметрической установке (рис.).



1. Аналитические весы ВЛР-200;
2. Подвес;
3. Платиновый тигель с образцом;
4. Термопара;
5. Кислородный датчик;
6. Реактор;
7. Высокотемпературная печь;
8. Фланцы с водяным охлаждением;
9. Огнеупорный вкладыш.

Термогравиметрическая установка.

В качестве образцов используют образцы порошка активированного угля или сажу, в частности, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Образование сажи может происходить при неблагоприятных условиях работы двигателя, например в пусковом режиме. Навеску сажи предварительно смешивают с 4-кратным количеством катализатора.



Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора
 $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ (250°C).

Дилатометрия

Для изучения процессов спекания сложнооксидных материалов и измерения коэффициента термического расширения используют дилатометр ДКВ-4А или DIL 402С с алундовой ячейкой. Схема прибора первого типа представлена на рис.

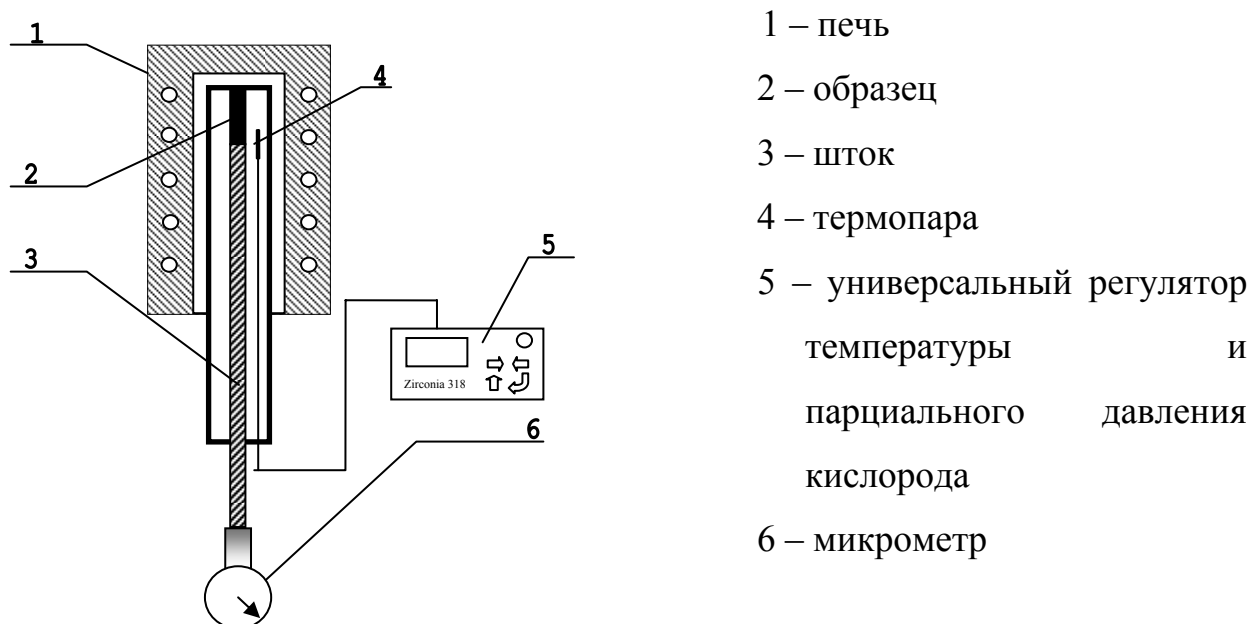
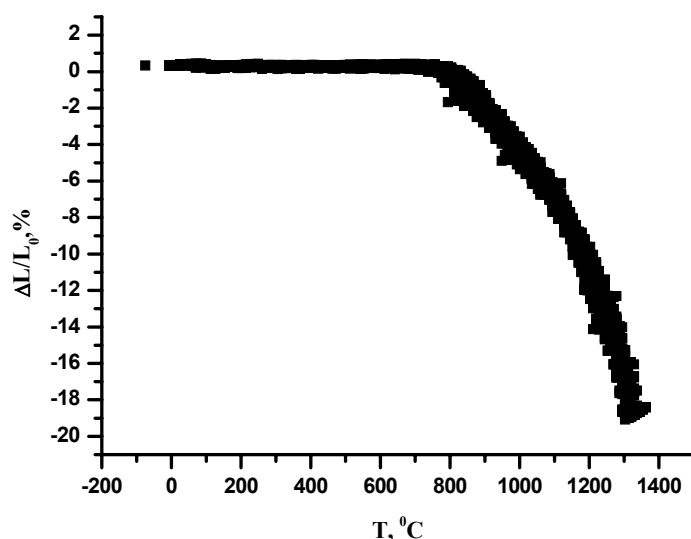


Схема дилатометра ДКВ-4А.



Типичная политерма спекания без учета КТР ($\text{Ce}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_{2-\delta}$).

Исследуемые образцы в форме бруска с известными линейными размерами помещают в печь. Измерения проводят на воздухе в температурном интервале $200 \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 200 градусов в час. Изменение линейных размеров может фиксироваться как с помощью стрелочного микрометра, так и автоматически с помощью механотрона 6MX5C и ЭВМ.

В измеренное значение изменения линейных размеров Δl вносят вклад изменение размеров образца $\Delta l_{\text{обр.}}$, самой ячейки $\Delta l_{\text{яч.}}$ (т.е. коэффициент термического расширения Al_2O_3) и свободный ход прибора $\Delta l_{\text{св.х.}}$:

$$\Delta l = \Delta l_{\text{обр.}} - \Delta l_{\text{св.х.}} + \Delta l_{\text{яч.}}$$

Таким образом, чтобы найти непосредственно изменение линейных размеров образца, необходимо знать $\Delta l_{\text{яч.}}$ и $\Delta l_{\text{св.х.}}$. Если коэффициент термического расширения Al_2O_3 является табулированной величиной, то для нахождения свободного хода прибора проводится дополнительное измерение. Зависимость изменения размеров, которая вносится самим прибором, оценивалась по следующему принципу. В ячейку помещался стержень, изготовленный из Al_2O_3 . В температурном интервале от 200 до 1550°C фиксировалось изменение размеров алундового стержня. Так как, ячейка и стержень изготовлены из

одного материала, то $\Delta l_{\text{яч}} = \Delta l_{\text{обр}}$, а измеряемая величина Δl соответствует свободному ходу прибора.

Измерение толщины полученных сложнооксидных пленок пленок

Определение толщины пленок высокого оптического качества с небольшим светорассеянием проводят оптическими методами, например по глубине экстремумов спектров отражения, снятых с применением соответствующих приставок к спектрофотометрам типа **Hitachi-340** и т.п.

Толщину пленки рассчитывают по формуле $d = \frac{\lambda}{4 \cdot n}$, где λ - длина волны экстремума, n - показатель преломления пленки, который может быть найден из уравнения глубины экстремумов: $R = \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2$, здесь n_2 - показатель

преломления подложки. Толщину пленок порядка 0.1-1 мкм позволяет оценить метод ступеньки с измерением на интерференционном микроскопе (типа **МИИ-4** или его аналог). Для измерений используют поверхность подложки с удаленной механическим или химическим путем пленкой. Расчет толщины проводят по формуле $d = 0.27 \cdot \Delta N$ [мкм], где ΔN - величина смещения интерференционных полос в долях интервала (для белого света). Соотношение толщин пленок, составляющих слоистую композицию, как было установлено экспериментально, можно оценивать по спектральным кривым в координатах

$\frac{dT}{d\lambda} = f(\lambda)$, где T - светопропускание. Зависимость отношения площадей указанных пиков и толщины пленок линеаризуется в координатах

$\lg\left(\frac{d_1}{d_2}\right) = f\left(\frac{S_1}{S_2}\right)$. Дифференциальные пики различных оксидных фаз обычно

неплохо разрешаются относительно друг друга. Для измерения толщины пленок более 1 мкм применяют метод непосредственного микроскопического измерения на сколе или шлифе. Электронный сканирующий микроскоп

позволяет проводить аналогичные измерения и для более тонких пленок, порядка 0.1 мкм.

Помимо оптических методов используют определение толщины пленок непосредственно гравиметрически, если подложка не дает потери массы при термообработке (или с контрольным образцом). Толщина измеряемых пленок на подложках размером 20-30 мм должна составлять не менее 0.2-0.3 мкм:

$$d = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho},$$
 где Δm - чистый вес полученной оксидной пленки, S - ее площадь, ρ -

плотность. Косвенный гравиметрический метод позволяет измерить и более тонкие пленки. Для этого требуется предварительно определить фактор пересчета, т.е. соотношение масс образующейся сложнооксидной пленки и пленки исходной, содержащей полимер и соли. Масса последней существенно больше, что повышает чувствительность метода.

Применяется также метод химического анализа компонентов после растворения пленки с подложки известной площади. По количеству компонентов в растворе рассчитывают толщину.

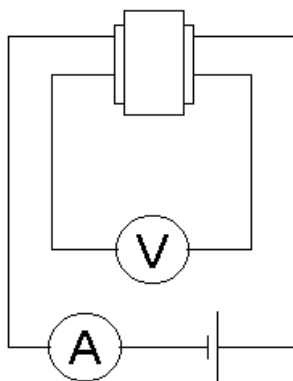
Удобен профилографический способ измерения пленок, для чего необходимо иметь, аналогично методу ступеньки, участок подложки без пленки.

Все описанные методы условно можно разделить на локальные и интегральные. К первым относятся измерения методом ступеньки, профилографический, наблюдения на сколах и шлифах. Спектральные, гравиметрический, химический пути анализа дают усредненные значения по всей поверхности подложки, либо по световому пятну измерительного прибора.

Измерения электропроводности

Измерение электропроводности проводится на таблетированных образцах или пленочных покрытиях, например, двухконтактным методом на

постоянном токе при атмосферном давлении (изобарические условия) в температурном интервале $300 \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$. Скорость нагрева и охлаждения составляет, например, 100 градусов в час. Схема установки для измерения электропроводности приведена на рис. Данный метод хорошо применим к высокоомным образцам ($R \geq 10^2 \text{ Ом}$), так как в этом случае сопротивлением токопроводов и контактов можно пренебречь.



Электрическая схема двухконтактного метода измерения электропроводности

Исследуемые объемные образцы представляют собой плоско-параллельные таблетки с симметрично нанесенными на обе стороны электродами из мелкодисперсной платины. Электроды припекают при температуре 1100°C в течение 2 часов, после нанесения на таблетки пасты гексахлорплатината аммония с органической связкой и высушивания их на воздухе. Для измерения электропроводности пленочных покрытий на носителях планарные электроды наносятся в виде параллельных полосок. При этом соответствующим образом изменяется геометрия расположения токоподводов.

При протекании в цепи постоянного тока происходит падение напряжения между двумя электродами. В ходе эксперимента электросопротивление измеряют при помощи дополнительного модуля

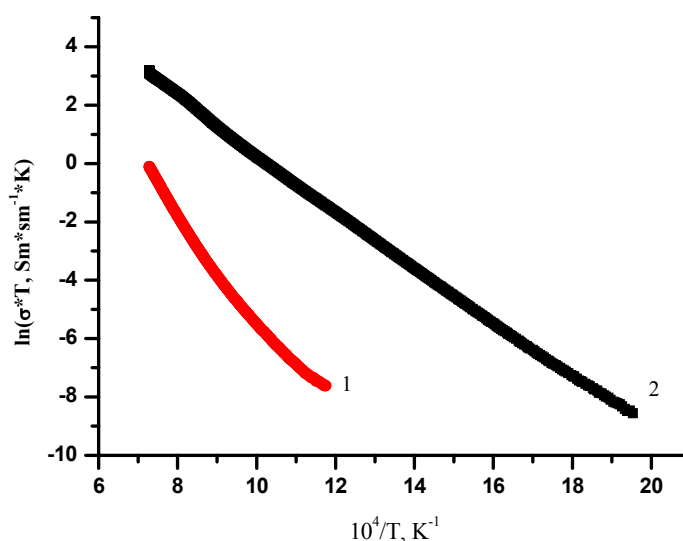
расширения R-318, встроенного в регулятор Zirconiya-318. Величина сопротивления образца зависит от его геометрии:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где ρ - удельное сопротивление, Ом*см; l - длина образца, см; S - площадь поперечного сечения образца, см².

Удельная электропроводность обратно пропорциональна удельному сопротивлению. Значение удельной электропроводности σ_0 (См*см⁻¹) определяют по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{l}{R * S}$$

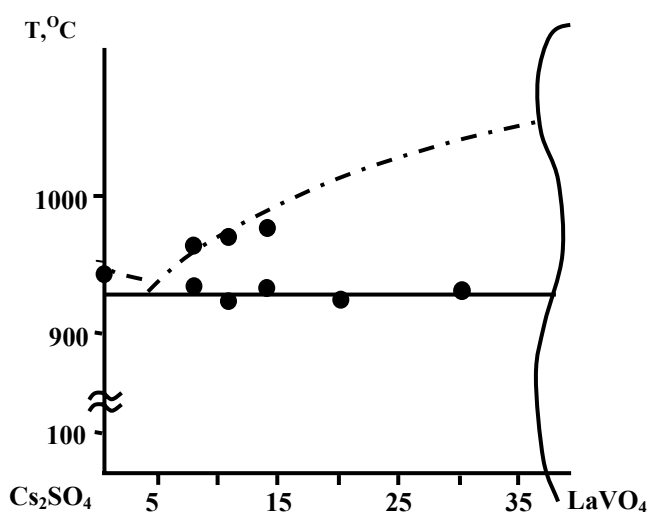


Зависимость общей удельной электропроводности CeO_2 (1); $\text{Ce}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ (2) в аррениусовских координатах

Метод визуального политермического анализа

Метод используется для определения температуры плавления сложнооксидных соединений, их смесей, построения фазовых диаграмм. Петельку из платиновой фольги закрепляют на керамическом стержне и вносят

на нее небольшое количество исследуемого вещества. Петельку помещают в печь с силитовыми нагревателями рядом с термопарой типа ПП. Печь разогревают со скоростью около 100 градусов в час. И затем следят за состоянием исследуемого вещества, при нагревании, через отверстие в печи с помощью микрокатетометра В-630, фиксируя температуру начала и конца плавления (если это происходит в пределах рабочего температурного диапазона печи).



Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$
(сечение $\text{LaVO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$).

● - экспериментальные точки

Измерение электропроводности пленочных образцов

Для измерений электрофизических характеристик полимерно-солевых композиций в виде пленок без носителей, включающих полиоксометаллаты и другие солевые компоненты применяется двухконтактный метод, т.к. сопротивление пленок обычно больше сопротивления токоподводов на 6-8 порядков, а контактное сопротивление незначительно, учитывая площадь образцов. Для измерения используется установка, позволяющая задавать и удерживать значение влажности с точностью до пяти процентов. Принципиальная схема установки приведена на рис. Влажность воздушного пространства эксикатора задается с помощью насыщенного раствора нитрата

магния, давление паров воды внутри установки при этом составляет $18,94 \cdot 10^2$ Па. Температура раствора контролируется термопарой, помещенной непосредственно вблизи поверхности раствора. Изменение влажности воздуха над насыщенным раствором нитрата магния с ростом температуры приведено в таблице.

Таблица. Относительная влажность (%) воздуха над насыщенным раствором нитрата магния при различных температурах.

t, °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45
	58	57	56	55	53	52	50	49	46

Измерения проводятся с использованием RCL-измерителя Р5030, контроль температуры проводится с помощью термопар типа ХА-68, частота подаваемого сигнала - 1 kHz. Для нагрева применяется электронагреватель пробирок и источник постоянного тока Б5-44А. В экспериментах используются пленочные образцы толщиной от 10 до 20 микрон, диаметром 14 мм.

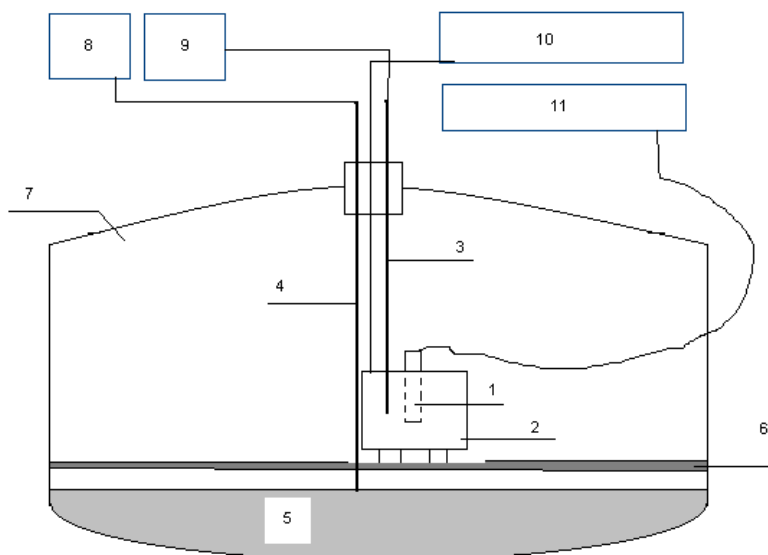


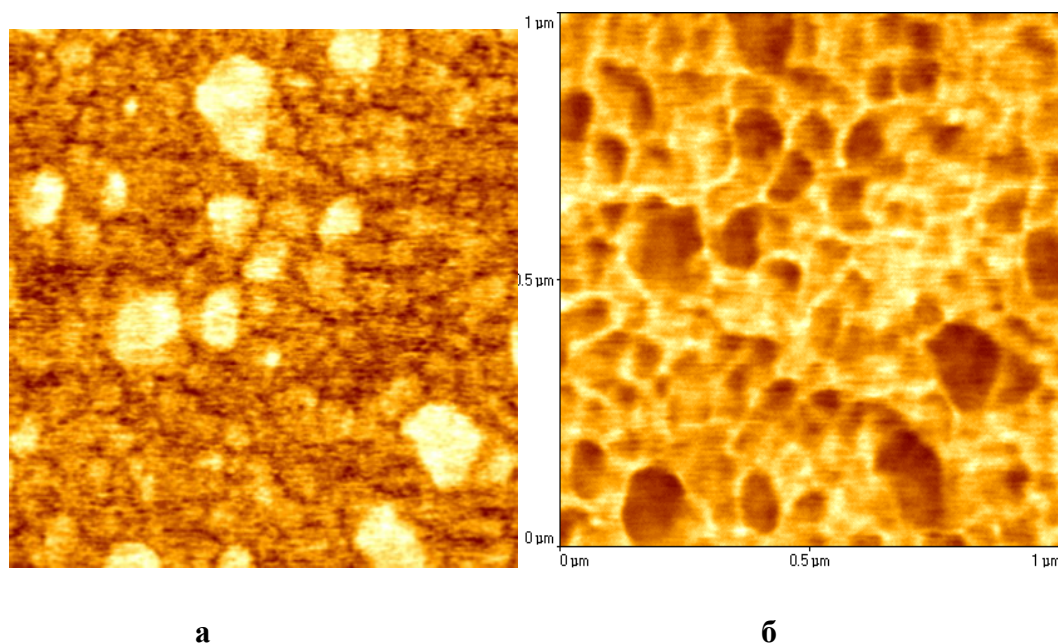
Схема установки для измерения электрофизических свойств полимерных пленок с использованием сетчатых электродов.

1. образец, зажатый электродами
2. электронагреватель пробирок

3. термопара типа ХА-68
4. термопара типа ХА-68
5. раствор соли
6. керамическая подставка
7. стеклянный корпус
8. измеритель температуры ОВЕН ТРМ10
9. измеритель температуры ОВЕН ТРМ10
10. источник постоянного тока Б5-44А
11. RCL-измеритель Р5030.

Метод сканирующей зондовой спектроскопии

Для изучения состояния пленочных полимерно-солевых композиций в настоящей используется метод сканирующей зондовой микроскопии (микроскоп Explorer – ThermoMicroscopes, CA, USA). Данный метод обладает высокой разрешающей способностью, позволяющей выявить особенности состояния поверхности материалов различной природы. Использование модификаций метода, основанных на измерениях разных физических свойств поверхности, расширяет его возможности. Например, для анализа морфологии пленок, содержащих поливиниловый спирт и полиоксиметаллат $\text{Mo}_{132}(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]\text{30H}_3\text{CCOONH}_4 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:20, применяется измерение величины изгиба кантилевера (зондового устройства) при контактном сканировании поверхности пленок. Измеряемая величина пропорциональна коэффициенту трения и позволяет воссоздать соответствующую картину поверхности пленки. Для проверки воспроизводимости полученных результатов сканирование проводят в двух противоположных направлениях. Кроме того, может быть исследовано распределение микротвердости пленок по их поверхности. Для проведения анализа используют пленочные образцы, полученные путем разливки полимерно-солевых растворов на полированных стеклянных подложках и их сушки на воздухе.



Изображение участка полимерно-солевой пленки, полученное на сканирующем зондовом микроскопе Explorer–ThermoMicroscopes, CA, USA (мода поверхностного трения – а, и микротвердости б).

Методика измерения каталитической активности образцов полиоксометаллатов

Исследование каталитической активности образцов в реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом проводят в стеклянном термостатируемом реакторе (каталитическая утка) с двумя отделениями, позволяющими сохранять отдельные компоненты реакционной среды (субстрат и катализатор) без смешения вплоть до окончания подготовительных операций. Утку герметизируют, пять раз продувают кислородом, начинают реакцию смешиванием компонентов и проводят ее с непрерывным встряхиванием при температуре 50°C. В процессе реакции измеряется количество поглощенного кислорода и проводится отбор проб оксидата. Анализ проб осуществляется на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8мд с детектором по теплопроводности и металлической хроматографической колонкой 3 м / 1,5 мм, заполненной твердой фазой: "Chromaton N–AW" 0,16–0,20 мм, отмытый кислотой, пропитанный 15% Apiezon L.