

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

Факультет химический
Кафедра физической химии

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

Учебное пособие

(Стандарт СД)

Екатеринбург

2008

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	13
2. Общая характеристика полимерно-солевых композиций	16
2.1. Свойства полимерно-солевых композиций на основе неионогенных водорастворимых полимеров	28
2.1.1. Взаимодействия между полимерными и солевыми компонентами	28
2.1.2. Соли с катионными формами металлов	30
2.1.3. Взаимодействие полимеров с анионными формами. Строение полимерно-солевых комплексов	57
3.1. Диаграммы фазового состояния полимерно-солевых систем	69
3.2. Термическое разложение полимерных и солевых компонентов композиций	92
3.2.1. Композиции, включающие катионные формы металлических компонентов	92
3.2.2. Композиции с анионными формами металлических компонентов	127
3.3. Каталитическое воздействие неорганических ионов на окислительно-восстановительные процессы в ходе синтеза сложных оксидов	155
3.4. Термохимическое генерирование зарядов в полимерно-солевых пленках	167
3.5. Процессы агрегации и текстурирования частиц в ходе синтеза сложнооксидных материалов	177
3.6. Механизм образования примесных фаз при синтезе сложных оксидов	196
4. Перспективы в области исследования полимерно-солевых композиций и синтеза из них оксидных материалов	208

Аннотация.

Учебное пособие посвящено проблемам синтеза функциональных сложнооксидных материалов, состоящих из микро- и наночастиц методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Пособие включает рассмотрение общих характеристик полимерно-солевых композиций, взаимодействия водорастворимых неионогенных полимеров с катионными и анионными формами ионов металлов. Рассмотрены процессы, сопровождающие синтез сложных оксидов на разных этапах, включая фазовые превращения,

формирование, агрегацию и текстурирование частиц, влияние каталитических свойств материалов на ход синтеза.

Предназначено для студентов химического факультета, может быть полезно студентам физического факультета, обучающимся по смежным специальностям, а также для аспирантов, научных, инженерных работников и преподавателей. Илл. 73, табл. 26, список литературы 312 наименований.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

В качестве предисловия к настоящему учебному пособию автору представилось возможным использовать часть статьи, написанной для «Вестника Уральского университета», где в доступной форме показаны некоторые из важнейших направлений развития нанотехнологий, а далее перейти к более детальному рассмотрению одного из аспектов – получения сложнооксидных материалов.

Можно не сомневаясь сказать, что каждый современный человек хотя бы раз примеривал к своему мировоззрению новые слова: нанотехнологии, наноматериалы. Все мы, так или иначе, задаем себе вопрос (прямой или завуалированный) о месте нанотехнологий в нашей жизни или о своем месте в новом “наномире”. Мы пытаемся понять, какие перемены несут нам эти ставшие вдруг модными “наноштучки”. А между тем реальные нанотехнологии уже не на пороге, они уже здесь и сейчас. Они работают не для небожителей будущего, а для простых обитателей Земли. Ведь нанотехнологии - это не только фантастические глобальные проекты, но и препараты для обработки автомобильных стекол, после которых грязь легко смывается струйкой воды. Это, в конце концов, новые средства ухода за обувью и другие прозаические вещи. Прозаические? Да! Но делающие нашу жизнь легче, удобней и проще.

Нанотехнологии вторгаются в нашу жизнь, и от этого никуда не денешься. Новые понятия начинают влиять на формирование общечеловеческой культуры. И уже представители духовенства разных

конфессий вполне целенаправленно интересуются понятиями "нано", чтобы увязать мировоззрение верующих людей с новыми понятиями. Вторжение нанотехнологий в жизнь активно изменяет нашу языковую среду. Мой компьютер еще подчеркивает упорно красным цветом все слова с приставкой нано-: он их не знает. Но наши аспиранты уже ехидно клеят мне ярлык "нанодоктора нанохимических нанонаук". Ну, а раз так, то придется выполнить свою миссию, и ознакомить читателей с некоторыми направлениями деятельности ученых и инженеров по нанотехнологиям, обозначить место университетских химиков в этой области.

Нанотехнологии и наноматериалы не свалились на нас с неба, переход к ним был подготовлен всем предыдущим научно-техническим развитием человечества. Довольно большое число исследований было посвящено, например, изучению ультрадисперсных металлических и оксидных порошков. Но главными достижениями на этом пути были следующие. Создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Binnig, G. Rohrer - 1982 г.), – прибора, позволяющего осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне (Нобелевская премия 1985 г.). Создание сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Binnig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986 г.), который позволяет осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими (Нобелевская премия 1992 г.). Открытие новой формы существования углерода в природе - фуллеренов (H. Kroto, R. Curl, R. Smalley - 1985 г., Нобелевская премия 1996 г.). Открытие фуллеренов (букиболов), - структур, близких к шарообразным, дало толчок для синтеза более сложных образований: углеродных нанотрубок (УНТ). Фуллерены и УНТ являются одним из важнейших типов наноматериалов. Большой вклад в разработку методов управления строением и свойствами органических молекул, создание нанопереключаемых молекулярных устройств внес еще один нобелевский лауреат 1987 года Жан-Мари Лен (совместно с Д.Крамом и Ч.Педерсоном). Ж.-М. Лен – частый гость в России, с которой его связывают научные интересы. Эти открытия позволили перейти к пониманию и осознанному

управлению процессами в пространственных областях нанометровых размеров с участием отдельных атомов, молекул и их систем с целью создания материалов с заданными физическим, химическими, биологическими характеристиками.

Собственно УНТ – это целый мир причудливых образований, в основе которых лежат графитовые слои, свернутые определенным образом. Многослойные УНТ существуют в форме ”свитка”, “русской матрешки” или даже телескопической удочки. Конфигурация углеродных образований может быть похожей на спирали, луковицы и т.д. С углеродными нанотрубками связаны надежды на создание сверхпрочных и легких материалов. Предполагается, что трос на основе УНТ будет способен связать напрямую космические станции или даже Луну с Землей посредством передвижения по нему своеобразных заатмосферных лифтов. Из УНТ можно будет изготавливать легкую суперпрочную и самовосстанавливающуюся броню. Здесь, как часто бывает в нашем мире, пересекаются интересы военных кругов и гражданских отраслей. УНТ могут служить надежными контейнерами для хранения и доставки в нужное место микроколичеств различных веществ, селективными сорбентами и катализаторами. Понятно, что вышеназванные вещества могут быть биологически активными, а их применение медицинским. Микрокапсулированные антибиотики могут сделать одежду бактерицидной в случае получения травм или ранений. За счет наночастиц, обладающих магнетокалорическим эффектом, при их заданной локализации может быть реализована так называемая кратковременная гипертермия больного участка тела. При этом известно, что чаще всего раковые клетки гибнут в ходе нагрева на несколько десятых долей градуса раньше, чем здоровые. Важнейшим направлением биомедицинского применения нанотехнологий является ранняя диагностика различных заболеваний, в том числе, опухолей.

Удивительным образом могут изменять УНТ свои электрические свойства при введении внутрь различных допантов (например, атомов

металлов или ионов) или при изменении их геометрии с использованием нанозондовых манипуляторов. На основе УНТ и других наноматериалов могут быть созданы полупроводниковые, люминесцентные материалы для телевизионных экранов нового поколения, элементы памяти ЭВМ с невиданной плотностью записи. Исследователи научились в принципе сортировать УНТ по длине или подравнивать их, выстраивать на поверхности стоймя пачки из УНТ и т.д. А кристаллы, образованные фуллеренами (фуллериты) вообще преподнесли ряд сюрпризов исследователям. При введении в них ионов щелочных металлов был достигнут эффект сверхпроводимости, а допирование таких кристаллов молекулами этилена впервые позволило создать “органические” магниты.

В основе получения наноматериалов лежат с одной стороны процессы физического диспергирования: например, с использованием энергии взрыва исходных металлических заготовок заданного состава. Это может быть реализовано, в частности, за счет пропуска через них электрического тока большой силы. С другой стороны синтез наноматериалов осуществляется в ходе различных химических реакций, включая превращения в плазме или лазерном пучке (фуллерены, УНТ), превращения в термохимических реакторах (синтез сложнооксидных наноматериалов путем распыления растворов термически нестабильных солей) и т.д. Вопросами синтеза и изучения свойств наноматериалов занимаемся и мы, химики Уральского госуниверситета.

Порошки сложных оксидов с наноразмерными частицами мы получаем, как сказано выше, пиролизом солевых растворов, при этом в них вводятся добавки органических веществ, например полимеров, способные существенно облегчить процесс разложения солей. Промежуточным состоянием при таком методе синтеза сложнооксидных фаз может быть уже не кристаллическое (как обычно), а аморфное состояние вещества. Сложнооксидным фазам остается только закристаллизоваться, а поскольку это происходит при относительно невысоких температурах, формируются наночастицы. Полученные

нанопорошки (на основе допированных оксидов церия, циркония, манганитов со структурой перовскита и пр.) мы успешно использовали для создания электродов действующего водородного топливного элемента. Преимущества нанопорошков здесь очевидны: они позволяют получить тонкие газоплотные покрытия, сформировать керамику с заданными свойствами, которые необходимы для оптимального функционирования источника тока. Температуры спекания керамики и формирования пленок существенно ниже, чем при традиционных методах получения, т.к. наночастицы обладают высокой активностью за счет большой поверхностной энергии. Указанные факторы повышают экономичность процессов изготовления топливных элементов, повышают их эксплуатационные свойства.

Еще одной актуальной областью использования ультрадисперсных сложнооксидных материалов является создание наноструктурированных катализаторов. Здесь может быть использовано явление селективности гетерогенных реакций на разных кристаллографических гранях твердого вещества. На этих поверхностях скорость каталитических превращений может весьма существенно отличаться, что позволяет избирательно ускорить нужные реакции. Задача при получении катализаторов названного типа состоит, в частности, в создании на поверхности носителя слоя наночастиц с нужной ориентацией. Такой эффект достигается, например, на носителях, у которых предварительно задана текстура поверхности или нанесен соответствующий промежуточный слой поддерживающих частиц.

Наночастицы можно получать реакциями в растворах. Одним из крестных отцов подобных конструкций является немецкий ученый из Билефельда профессор А.Мюллер. Так в водной среде синтезируются замечательные своим изящным строением неорганические букиболы (молибденсодержащие полиоксометаллаты). Каждый такой букибол объединяет 132 и более атома молибдена или близких по свойству ионов других металлов. Они имеют слоисто-каркасную структуру, внутренние полости и окна, через которые возможен обмен небольшими молекулами с

окружающей средой. Нанокластерные полианионы такого вещества, например, размером около 2,5 нм не только плавают в растворе, но и образуют кристаллы. Ну, а мы научились совмещать в одной композиции полианионы и макромолекулярные цепи полимеров. Свойства таких композиций существенно отличаются от физико-химических характеристик исходных компонентов, в частности, нанокластеры могут модифицировать полимерную матрицу. А способ образования комплексов между полимером и полиоксометаллатом довольно оригинальный: полимер способен образовать практически монослойную "шубу" вокруг нанокластера за счет водородных связей. При проникновении длинных цепочек полимерного гостя в кристалл из букиболов цепи "накручиваются" на "шарики" и те вынуждены раздвигаться. Уже обнаружены интересные свойства изучаемых композиций: полимер в присутствии полиоксометаллата теряет способность к деструкции под воздействием ультрафиолетового облучения и даже рентгеновского пучка. Следует полагать, что и дальше будут обнаружены новые интересные и полезные параметры композиций с ионными нанокластерами. Немецкие ученые смогли заставить сорбироваться на поверхности неорганических водорастворимых букиболов молекулы поверхностно-активных веществ с длинной органической цепью. Эти цепи за счет своих неполярных углеводородных хвостов образовали "ёжик" на букиболах, и букиболы стали растворимыми уже в органических средах.

Интересным является получение наноматериалов путем так называемого темплатного синтеза, когда на жидкокристаллическую матрицу (вещество с вытянутыми молекулами, способными к упорядочению в жидкой среде) сорбируются неорганические вещества. Затем проводится удаление растворителя и выжигание органической основы. Возникают, в частности, неорганические нанотрубки с заданными размерами. Они могут служить как молекулярные сита для разделения компонентов жидких и газообразных сред. Нанодобавки можно использовать при получении композитных строительных материалов повышенной механической и термической прочности, заданным

коэффициентом трения (бетонов, армированных конструкционных сплавов и т.д.).

Одним из перспективных направлений нанотехнологий является пленочное. Например, пленки поверхностно-активных веществ можно перенести с поверхности жидкости на твердую подложку, используя метод Ленгмюра-Блоджетта. Если подвести к таким пленкам электроды, то можно управлять оптическими свойствами пленок под действием электрического поля. Можно использовать их как прецизионные датчики и биосенсоры: пленки изменяют свои характеристики при взаимодействии с окружающей средой и биогенными молекулами. Крейзинг полимерных материалов – это еще одно из направлений нанотехнологии. Данное явление связано с образованием наноструктур в полимерных материалах под действием механических напряжений (например, при растяжении в жидкой среде, проникающей внутрь образующихся участков с пониженной плотностью). Полученные крейзы необходимо стабилизировать каким-либо образом, ведь они в принципе могут быть недостаточно устойчивы как многие наноструктуры, и стремятся к достижению равновесного состояния, т.е. превращаются в исходные компактные фазы. Далее крейзированные полимеры можно применять для получения композитных материалов с новыми оптическими, механическими свойствами, сорбентов, мембран. Химики УрГУ внесли вклад в изучение механического воздействия на системы полимер-растворитель, в изучение механизмов формирования сложнооксидных пленок.

Важное место в современных нанотехнологических разработках занимает идея создания и использования структур с так называемыми квантовыми точками. В качестве квантовых точек могут выступать островки полупроводниковых фаз на поверхности твердых носителей, размер островков настолько мал, что в их свойства существенный вклад вносят квантовые эффекты. Изменяя размеры кристаллических островков, можно влиять на их электронные свойства, например, управлять частотами

электронных переходов или цветом люминесценции материалов. Это прямое проявление размерного эффекта – влияния размера частиц на свойства материала. Квантовые точки могут быть использованы для преобразования частот лазерного излучения, в медицине для визуализации патологических участков тканей, к которым квантовые точки могут присоединяться при помощи специальных пептидных молекул. Они перспективны также для создания компьютеров, основанных на новых квантовых принципах.

В фантастических предсказаниях футурологов рассматриваются и вообще заманчивые перспективы, связанные с нанотехнологиями (Эрик Дрекслер “Машины созидания”). Так называемые наноассемблеры, молекулярные машины, действующие по заданной программе, должны по их замыслу уметь создавать из “кирпичиков” (атомов и молекул) любые необходимые вещества, а далее и структурировать их в изделия. Такой принцип, конечно же, подсмотрен у нашего главного учителя – живой природы. В природе легко и изящно осуществляется синтез белков в рибосомах. Созданные человеком наноустройства уже, по крайней мере, умеют при помощи своих манипуляторов избирательно захватывать нужные молекулы и переносить их в заданное место, формируя, например, из этих молекул картинку на поверхности носителя. Комбинируя различные молекулярные фрагменты, ученые синтезировали моторизованный наномобиль с колесами из фуллеренов, который, как они утверждают, уже способен сам перемещаться по твердой наполированной поверхности, например, под воздействием освещения. Главное при этом не чихнуть... Развивая идею наноассемблеров, некоторые футурологи приходят к мысли, что такие устройства могут выйти из-под контроля человека и начать тиражировать себе подобные устройства, захватывая строительные вещества и пространство. Видения “серой слизи”, конечно, не из приятных для людей, обладающих развитой фантазией. С другой стороны проекты “умная пыль”, “искусственный нос”, “искусственный язык” имеют элементы практической реализации. Так “умная пыль” – это громадное количество нанороботов,

действующих по программе, они должны например обволакивать танк или самолет противника и далее создавать эффект объемного взрыва. К реальным опасениям и угрозам некоторые исследователи относят возможность самопроизвольной утечки наноматериалов в окружающую среду, призывая осуществлять контроль за их производством и использованием. Понятно, что использование наноматериалов должно быть максимально разумным. Существует необходимость изучения воздействия веществ, находящихся в наносостоянии на живые организмы и окружающую среду. Но это не повод отказываться от многообещающих выгод от использования нанотехнологий.

Как и все революционные технологии, радикально влияющие на ход развития человечества, формирующие новую среду обитания, нанотехнологический поток несет на своих волнах определенную долю информационного мусора, вольных или невольных спекуляций, мифологии, в конце концов. Поэтому одной из главных задач университетского обучения сейчас становится вооружение выпускников методологией получения знаний в области нанотехнологий. Это должна быть не рыба, которой можно накормить страждущих, а именно удочка, дающая возможность ловить рыбу самим. На химическом факультете, по крайней мере, на кафедрах физической и неорганической химии введены новые спецкурсы по нанотехнологиям. Преподаватели активно обмениваются опытом со своими коллегами из ведущих ВУЗов страны, в частности, трое из них побывали на Факультете наук о материалах МГУ. Планируются зарубежные поездки. Такой обмен стал возможным во многом благодаря финансовой поддержке по инновационному проекту нашего университета. На химическом факультете проводится планомерное освоение нового научного оборудования, приобретенного по этому проекту. Следующей ступенью обязательно будет использование самого современного оборудования химического, физического, биологического факультетов в учебном процессе для ознакомления с ним студентов и приобретения ими новых навыков и знаний. Будем надеяться, что все это в сочетании с создаваемым учебно-методическим обеспечением

позволит выпускникам УрГУ самим отличать нановымысел от наноправды и генерировать свои первоначально фантастические, но реализуемые замыслы. Сочетание хорошей фундаментальной подготовки со способностью мыслить практически тем более важно в современных условиях, когда на нанотехнологии делаются серьезные ставки, как на один из путей повышения уровня жизни всего населения.

Глоссарий.

Нанотехнологии - междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров (не более 10 или по крайней мере 100 нанометров (нм); $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Фуллерены (букиболы) - молекулы, состоящих например из атомов углерода, которые образуют замкнутый каркас из 12 пятиугольников и нескольких шестиугольников. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Р.Бакминстеру Фуллеру (Fuller, Richard Buckminster), чьи геодезические конструкции построены по этому принципу.

Допант - легирующая примесь, присадка, добавка, вводимая в относительно небольших количествах, и изменяющая свойства основного вещества.

Пиролиз - термическое разложение различных соединений, чаще органических; способен протекать в отсутствие воздуха, протекать с появлением газообразных продуктов, в нашем случае может сопровождаться выделением значительного количества тепла.

Полианионы – в данном случае сложные ионы, содержащие несколько атомов переходного металла, например Mo, W, V, находящихся в кислородном окружении определенной конфигурации. Такие координационные полиэдры (в частности, тетраэдры, октаэдры и др.) служат

в качестве строительных кирпичиков в структуре полианионов (полиоксометаллатов), соединяясь общими ребрами или вершинами.

Темплатный синтез - процесс комплексообразования, в котором ион металла или молекулы поверхностно-активного вещества с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступают еще и в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов или пространственных конфигураций, синтез которых в других условиях либо затруднен, либо вообще не может быть реализован.

Крейзинг – процесс самопроизвольного возникновения и развития в полимерном материале, который деформируется в жидкой среде, системы взаимосвязанных пор нанометрового размера (1-10 нм), пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью.

Наноассемблер — это устройство наноразмеров, способное собирать из отдельных атомов или молекул сколь угодно сложные конструкции по вводимому плану. Наноассемблер является частным случаем *нанофабрики* – более крупного устройства, предназначенного для сборки объектов из отдельных атомов. Наноассемблер можно будет запрограммировать как *репликатор*: устройство, способное производить свои собственные копии. Более простым, чем наноассемблер, устройством может быть *фабрикатор*, способный создавать наноконструкции под внешним управлением.

1. ВВЕДЕНИЕ.

Сложнооксидные материалы, благодаря их разнообразным и уникальным свойствам, играют важнейшую роль в развитии современной техники (СВЧ, радиоэлектроники, оптики, лазерной техники, криоэлектроники, катализа и т.д.). Сложные оксиды используются в виде керамики и монокристаллов, все возрастающее значение имеет применение различных пленок и покрытий.

Свойства получаемых сложных оксидов определяются их предисторией, методами получения, особенностями процессов их синтеза и формирования структуры. В связи с этим актуальной задачей на современном этапе является совершенствование и расширение существующей базы различных способов получения сложнооксидных материалов. Необходимо углубленное изучение процессов, протекающих в ходе синтеза, и поиск оптимальных путей направленного влияния физико-химических параметров на целевые свойства сложных оксидов.

Методы получения сложнооксидных материалов с использованием термически разлагающихся солей применяются на практике довольно широко, например, для синтеза ферритов со структурой шпинели, граната. Указанные методы применялись и к такому классу соединений, как кобальтаты или манганиты лантана-стронция, обладающие перовскитной структурой, а также к сверхпроводящим купратам. Растворы алкоксидов и карбоксилатов нашли применение при синтезе пленок и порошков титаната бария, свинца, других сегнетоэлектриков, ферритов. Существуют методы получения полимерных покрытий из растворов. В настоящем учебном пособии рассмотрен один из вариантов солевых методов, когда в качестве исходного материала для синтеза сложных оксидов служат растворы, содержащие одновременно с солями полимерную часть.

Основное внимание уделено рассмотрению методов получения в виде керамики, пленок, покрытий сложных оксидов из полимерно-солевых композиций, физико-химических основ таких способов, установленных на базе изучения закономерностей явлений, сопровождающих синтез. Главными сложнооксидными объектами, полученными данным методом, исторически были сверхпроводящие купраты (в первую очередь $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), кобальтаты, манганиты лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-y}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$; возможно замещение другими d-металлами), как перспективные каталитические материалы для очистки отходящих газов, в промышленности от оксида углерода и оксидов азота, а также регенерации газовой среды CO_2 -лазеров.

Большой интерес в этом плане представляют манганиты, замещенные серебром $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3-y}$. Для рассмотрения особенностей синтеза сложных оксидов представилось целесообразным использовать в качестве примера феррогранатов и некоторых других материалов. Достаточно большое внимание уделено вопросам синтеза молибдатов, ванадатов вольфраматов.

Изученные полимерно-солевые композиции, содержащие главным образом водорастворимые полимеры и нитраты, формиаты или ацетаты соответствующих металлов, представляют кроме использования для синтеза сложных оксидов и самостоятельный интерес, например, как металлокомплексные катализаторы тонкого органического синтеза. Подобные композиции находят применение также в медицине и биологии. Полимерно-солевые пленки могут быть использованы в качестве электрооптических сред, в частности, пленки ацетата целлюлозы, допированные железом. Перспективно применение литийсодержащих композиций как твердых электролитов с ионной проводимостью для химических источников тока.

Одним из важнейших аспектов успешного осуществления на практике каталитических реакций является создание катализаторов эффективно фильтрующих газовый поток и не создающих большого газодинамического сопротивления на его пути. В этом плане наиболее перспективны нанесенные катализаторы. В качестве перспективного метода синтеза сложнооксидных катализаторов представляется пиролиз полимерно-солевых композиций. Данный метод является универсальным, гибким, несложным в реализации, он позволяет получать широкий круг материалов, в т.ч. катализаторов, обладающих достаточной удельной поверхностью и адгезией. Имеются возможности обеспечения экологической безопасности при реализации метода пиролиза полимерно-солевых композиций. Этот метод обладает рядом преимуществ, таких как снижение температуры синтеза, возможность управления размером получаемых сложнооксидных частиц. С другой стороны он имеет ряд физико-химических особенностей, учет которых необходим для получения материалов с заданными целевыми свойствами.

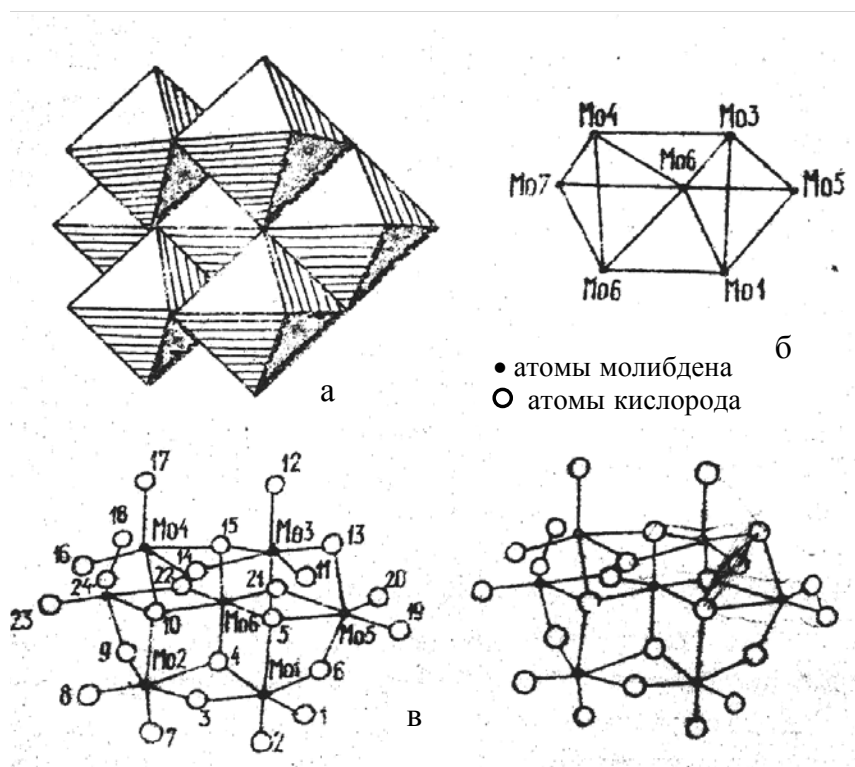
Автор признателен своим коллегам, благодаря плодотворному сотрудничеству с которыми получены данные, вошедшие в учебное пособие, их участие отражено в цитируемых работах.

2. Общая характеристика полимерно-солевых композиций

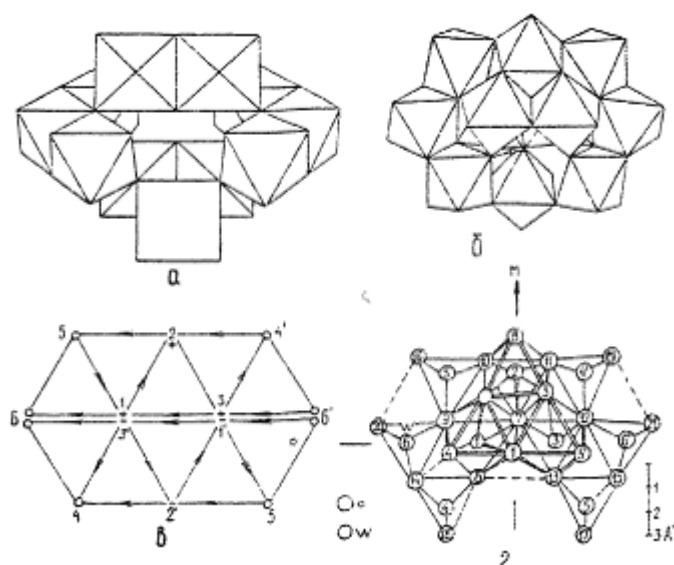
Методы получения сложных оксидов в виде покрытий, порошков, керамики с использованием солевых форм обладают рядом преимуществ, обеспечивая, например, возможность пропитки носителей, снижение температуры синтеза, формирование продуктов с высокой удельной поверхностью и т.д. Получение сложнооксидных материалов с использованием термически разлагающихся солей было применено на практике, например, для синтеза ферритов со структурой шпинели, граната [1]. Указанные методы применялись и к такому классу соединений, как кобальтаты или манганаты лантана-стронция, обладающие перовскитной структурой, а также к сверхпроводящим купратам. Растворы алкоксидов и карбоксилатов нашли применение при синтезе пленок и порошков титаната бария, свинца [2-5, 6-15], других сегнетоэлектриков, ферритов. В результате поиска путей синтеза сложных оксидов, наиболее приемлемых с технологической точки зрения, мы пришли к необходимости введения в солевые растворы полимерных добавок [25-35]. Одной из главных особенностей полимерно-солевых композиций является их пленкообразующая способность. Другие разработчики технологии получения сложных оксидов пришли к аналогичным выводам [13-24]. При этом в принципе могут быть использованы как природные высокомолекулярные вещества (крахмал, агар-агар), так и синтетические (полимерные кислоты, спирты, этилцеллюлоза и др.). Такие компоненты вводятся, во-первых, в виде готовых полимеров. Во-вторых, возможен другой путь, когда полимеризация происходит непосредственно в композиции (растворе). Такой путь реализуется, например, при длительном кипячении ацетатов, цитратов или

комплексов ЭДТА выбранных металлов с этиленгликолем [26, 27]. В частности, для этого были взяты соли иттрия, бария и меди для синтеза высокотемпературного сверхпроводящего материала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ниже мы рассмотрим особенности метода получения сложных оксидов пиролизом полимерно-солевых композиций, важнейшие свойства используемых для этого систем, остановимся на преимуществах метода и возможностях управления процессами синтеза.

В качестве солевых форм, используемых для синтеза сложнооксидных материалов, пригодны термически разлагающиеся соединения, к которым, прежде всего, относятся среди неорганических солей нитраты, в некоторых случаях могут быть использованы сульфаты и другие формы. Органические соли ряда жирных кислот (формиаты, ацетаты и пр.), цитраты, тартраты также могут быть применены при синтезе сложных оксидов. Для введения в состав сложных оксидов таких металлов как молибден, ванадий, вольфрам используются кислородсодержащие соли аммония: гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, метаванадат аммония NH_4VO_3 , додекавольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Подобные соли называют еще полиоксометаллатами, т.к. они состоят из кислородных полиэдров d-металлов (например, октаэдрической или тетраэдрической конфигурации) [36-38], соединенных между собой в блоки через общие вершины, ребра или грани. При этом разные полиэдры имеют один или больше общих атомов кислорода. Структура полиоксометаллатов приведена на рис. 2.1. Ионы, содержащие ванадий, также способны к конденсации в блоки.



1



2

Рис. 2.1. Строение полиоксометаллатов:

1. Строение гептамолибдат-аниона $Mo_7O_{24}^{6-}$: а- общий вид; б- расположение атомов молибдена; в- расположение атомов молибдена и кислорода.

2. Структура паравольфрамат-аниона: а – общий вид по Линдквисту; б – общий вид по Липскомбу; в – схема расположения атомов вольфрама; г – схема расположения атомов вольфрама и кислорода.

В качестве полимерных компонентов нами использованы водорастворимые неионогенные полимеры [39-46], которые образуют устойчивые водные растворы с солевыми формами. Строение некоторых из используемых полимеров приведено на рис. 2.2. Характеристики таких полимеров в значительной мере стандартизованы и более воспроизводимы, чем для природных полимерных сред, существует возможность выбора материалов с различной степенью полимеризации, молекулярной массой, числом замещенных функциональных групп (например, процент метильных групп в МЦ или остаточных неомыленных ацетатных групп в ПВС) и т.п.

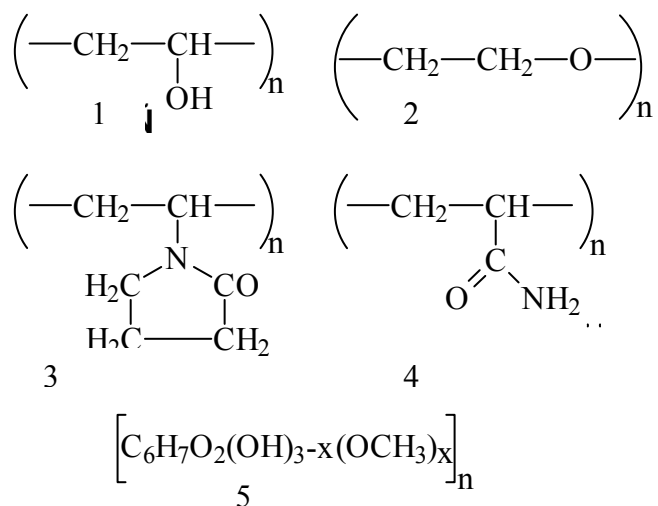


Рис. 2.2. Химическое строение полимеров, используемых для синтеза сложных оксидов в составе полимерно-солевых композиций:

- 1 – поливиниловый спирт (ПВС),
- 2 – полиэтиленгликоль (ПЭГ) или полиэтиленоксид (ПЭО),
- 3 – поливинилпирролидон (ПВП),
- 4 – полиакриламид (ПАА),
- 5 – метилцеллюлоза (МЦ).

Свойства используемых полимерных компонентов различны: так, поливинилпирролидон и полиэтиленоксид лучше растворимы в воде, но, в отличие от поливинилового спирта, не способны к гелеобразованию. Метилцеллюлоза склонна к желеобразованию растворов. Поливинилпирролидон выделяется из водных растворов в аморфном состоянии, а полиэтиленоксид — хорошо кристаллизуется. Поливиниловый спирт относится к частично

кристаллизующимся полимерам. Различие свойств полимерных компонентов позволяет варьировать характеристики полимерно-солевых композиций в зависимости от особенностей их использования при синтезе сложнооксидных материалов.

Одним из главных требований к используемым солевым формам заключается в отсутствии неорганических остатков термического разложения, которые не входят в состав сложных оксидов. Так применение галогенидных солей (хлориды, фториды) ограничено возможностью внедрения галогенов в оксидный материал, где, в частности, могут возникнуть оксигалогенидные фазы, принципиально изменяющие свойства целевого продукта. Однако, для таких соединений как хлорид или бромид меди возможен процесс пирогидролита с образованием оксидов.

Использование полимерно-солевых композиций дает возможность получения сложнооксидных материалов в различном состоянии (рис. 2.3). При этом диапазон составов с точки зрения структуры и входящих в состав материала достаточно широк, как это видно на рис. 2.4, на котором проиллюстрирована лишь часть возможностей метода.

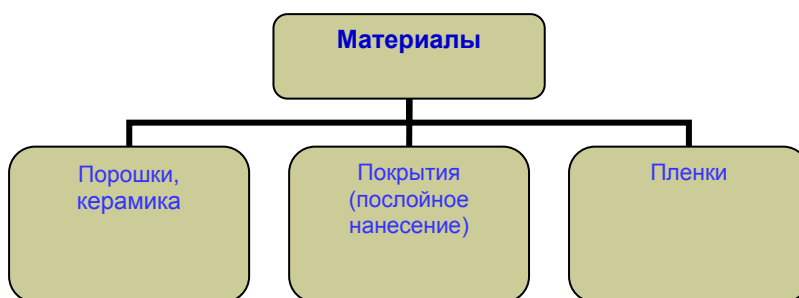


Рис. 2.3. Состояние материалов, получаемых методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

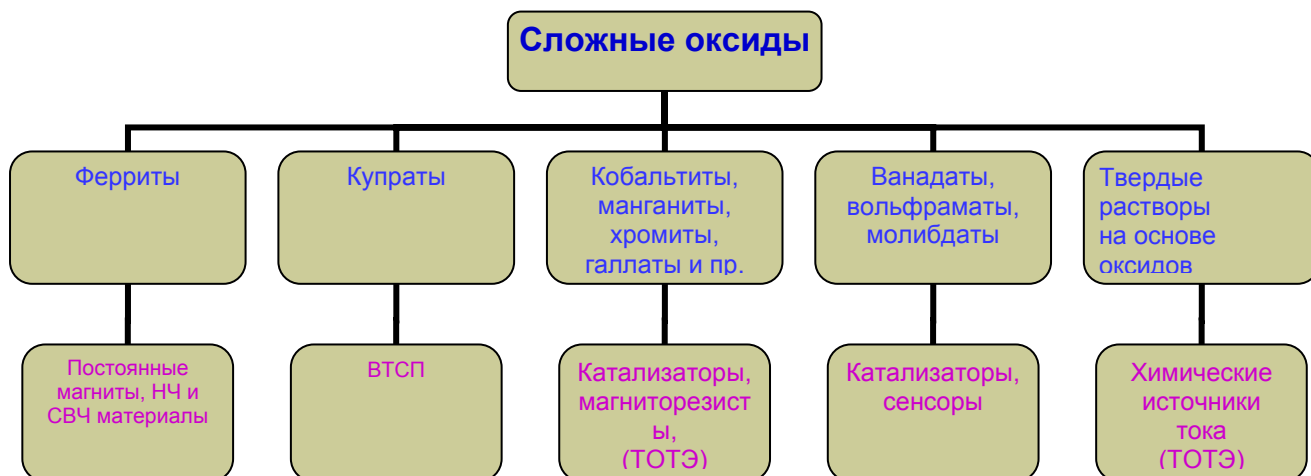


Рис. 2.4. Состав получаемых материалов и их целевое назначение:

Метод получения сложных оксидов путем пиролиза полимерно-солевых композиций предусматривает различные варианты его использования (рис. 2.5). В частности, возможна предварительная сушка рабочего раствора на воздухе или с применением вакуума или инфракрасных нагревателей, а затем пиролиз полученной пленки с последующей термообработкой полученного порошка для окончательного удаления органической части и формирования структуры сложного оксида. Таким же образом можно получать покрытия на различных носителях, проводя пиролиз полученной пленки непосредственно на их поверхности. Для получения более тонких и равномерных пленочных покрытий можно использовать методы вытягивания заготовки из раствора, нанесения на вращающуюся подложку и пр. В этих случаях полимерный компонент также играет роль пленкообразователя. Методом предварительной сушки получены каталитические покрытия различного состава на ВПЯМ, заготовку из ВПЯМ пропитывали рабочим раствором, сушили и подвергали термообработке.

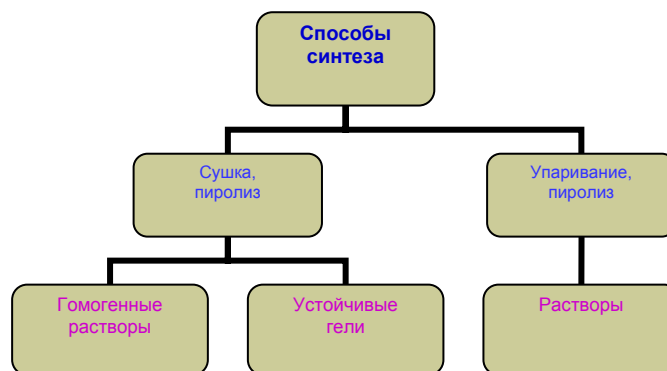
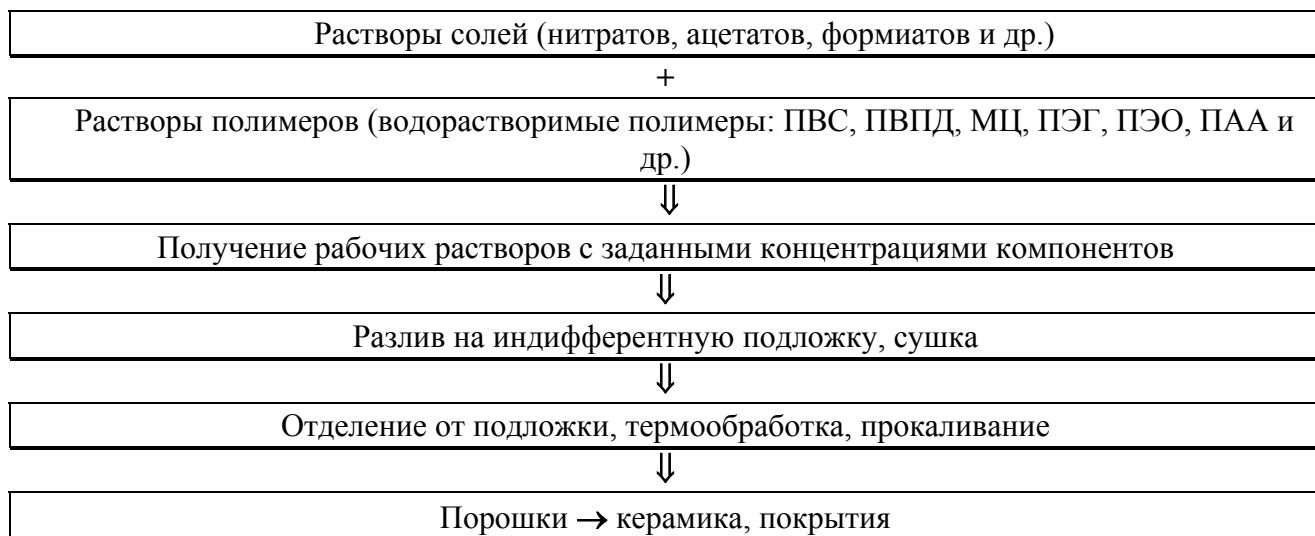


Рис. 2.5. Варианты применения метода пиролиза полимерно-солевых композиций и используемые прекурсоры.

Помимо гомогенных растворов для получения сложнооксидных порошков (керамики) и покрытий могут быть использованы устойчивые гелеобразные системы, обладающие достаточной текучестью для образования пленок. О таких системах речь пойдет ниже. Их применение целесообразно, в частности, для получения ванадатов, молибдатов, вольфраматов лантана, редкоземельных (РЗЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) металлов, т.к. названные d-металлы и РЗЭ, ЩЗЭ при совместном нахождении в растворе дают осадки малорастворимых соединений.

Другой вариант использования полимерно-солевых композиций предусматривает пиролиз в одном цикле с нагреванием рабочего раствора. После удаления основной части растворителя начинается собственно пиролитический процесс. Аналогичным образом реализуется процесс получения пленок и покрытий с нанесением рабочих растворов на разогретый носитель (спрей-пиролиз). Схемы осуществления процессов синтеза порошков и покрытий приведены на рис. 2.6 [47, 48].

Способ получения сложнооксидных материалов



Получение пленок



Рис. 2.6. Схемы получения сложнооксидных порошков и покрытий.

Использование метода пиролиза полимерно-солевых композиций дает целый ряд преимуществ, часть из которых приведена на диаграмме (рис.2.7). Достоинства метода связаны с уникальными свойствами гибридных полимерно-солевых систем, включающих одновременно органическую и неорганическую часть. Характеристики получаемых при смешении указанных компонентов не присущи им по отдельности. Кроме того, здесь же (рис. 2.7) обозначены задачи, которые необходимо решить для достижения этих преимуществ.

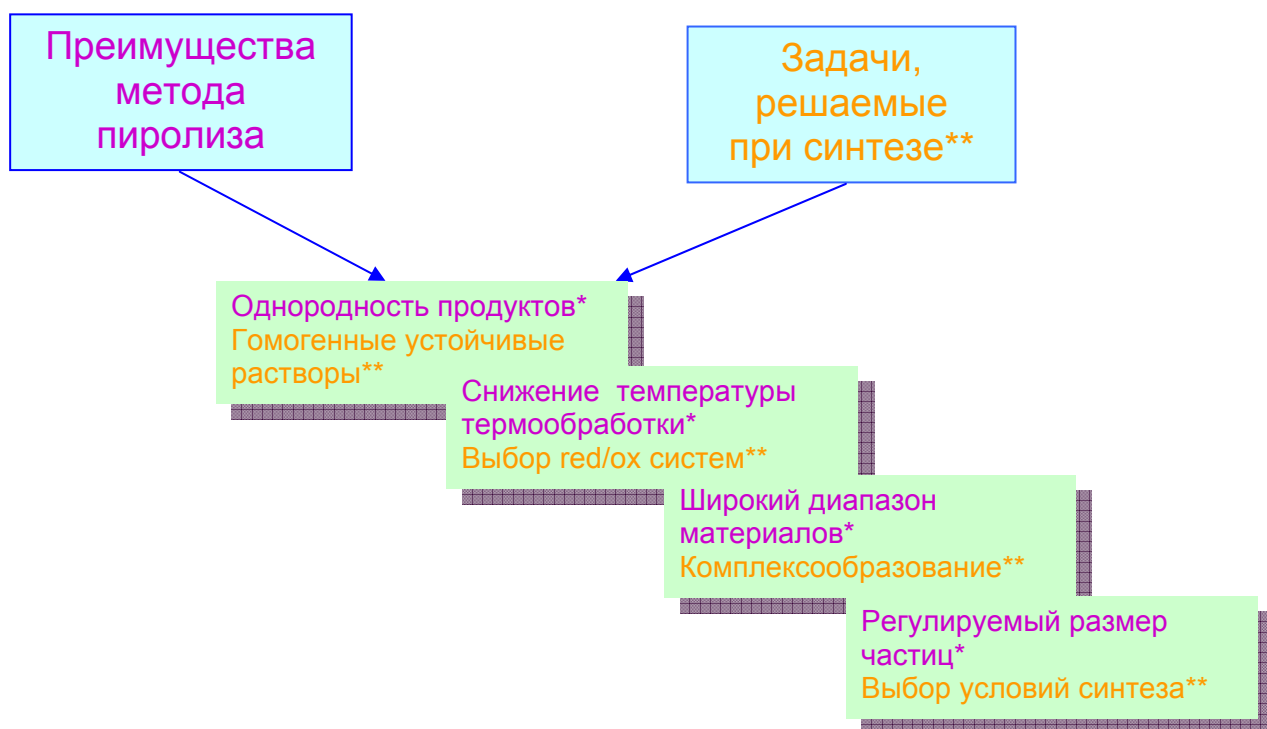


Рис. 2.7. Преимущества метода пиролиза полимерно-солевых композиций (*) и решаемые при его реализации задачи (**).

Рассмотрим решаемые при синтезе сложнооксидных материалов задачи более детально в их взаимосвязи с физико-химическими свойствами полимерно-солевых композиций.

Литература.

1. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М. 1953.
2. Энциклопедия полимеров. Т.3. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1977. С.792-797.
3. Поздняков В.М., Вольф Л.А., Меос А.И. Волокна из синтетических полимеров. М.: Химия, 1970. 97с.
4. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982. 192с.
5. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303с.
6. Nitadori T., Kurihara S., Misono M. J. Catal. 1986. 98. p.221-228.
7. Ramanujachary K.V., Swamy C.S. J. Catal. 1985. 93. p.279-287.
8. Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka A. et al. J. Catal. 1990. 121. p.432-440.

9. Зыбин Д.Н., Липатов Н.И., Пашенин П.П. и др. Письма в ЖТФ. 1986. Т.12. No.10. С.622-627.
10. Липатов Н.И., Пашенин П.П., Петров А.Н. и др. Письма в ЖТФ. 1987. Т.13. Вып.19. с.1207-1213.
11. Конончук О.Ф., Петров А.Н., Черепанов В.А. Неорган. матер. 1991. Т.27. No.9. с.1963-1968.
12. Meadowcroft D.B. Nature (London). 1970. v.226. No.5248. p.847-848.
13. Barboux P., Valente I., Tarascon J.M. et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Mat. Res. Soc. 1989. v.156. p.189-199.
14. Chien J.C.W., Gong B.M., Yang Y.S. et al. Physica C. 165. 1990. p.279-286.
15. Nasu H., Shoyama M., Nozue A. et al. Physica C. 1990. v.29. No.6. p.L933-L935.
16. Заявка Японии 1-275411. Заявл. 25.04.88. Оpubл. 02.11.89.
17. Заявка Японии 1-111713. Заявл. 23.10.87. Оpubл. 28.04.89.
18. Заявка Японии 1-111714. Заявл. 23.10.87. Оpubл. 28.04.89.
19. Заявка Японии 3-40956. Заявл. 06.07.89. Оpubл. 21.02.91.
20. Заявка Японии 1-246110. Заявл. 28.03.88. Оpubл. 02.10.89.
21. Пат. США 4897378. Заявл. 22.05.87.
22. Заявка Японии 1-179749. Заявл. 06.01.88. Оpubл. 17.07.89.
23. Старостина Т.А., Сюткина О.П., Рыбакова Л.Ф. и др. Журн. неорган. химии. 1992. Т.37. No.11. с.2402-2405.
24. Пат. ЕПВ 0341030. Заявл. 03.05.89. Оpubл. 08.11.89.
25. Imai H., Takami K., Naito M. Mat. Res. Bull. 1984. v.19. No.10. p.1293-1300.
26. Interrante L.V. et al. In: Chemistry of High-Temperature Superconductors II. Ed. Nelson D.L. Washington: Amer. Chem. Soc, 1988. Ch.14.
27. Кауль А.Р. Журн. Всес. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. Вып.4. с.492-503.
28. Остроушко А.А., Петров А.Н., Могильникова Е.А., Остроушко И.П., Гаврилова Л.Я. Получение ВТСП-порошков и пленок из растворов солей //

Труды Всес. совещ. "Физико-химия и технол. ВТСП материалов". - М.: Наука, 1989. - С.307.

29. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Конончук О.Ф., Петров А.Н. Получение пленок

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ из растворов солей методом пиролиза // Журн. Неорган. хим. - 1991. - Т.36. - No.1. - С.6-8.

30. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Портнова С.М., Красилов Ю.М. Использование формиатов для получения ВТСП пленок // [Там же]. - No.5. - С.1099-1101.

31. Остроушко А.А., Журавлева А.И., Конончук О.Ф., Степанов С.И., Большаков С.А., Петров А.Н. Изучение возможности синтеза из растворов солей и свойства пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ // Тез. докл. V Всес. конф. по физ. химии редкоземельн. полупроводников. - Саратов. ГУ, 1990. - Т.II. - С.49.

32. Остроушко А.А., Могильникова Е.А., Петров А.Н., Остроушко И.П. Особенности синтеза сложных оксидов из водных растворов, содержащих полимер // Химия тв. тела / Меж.вуз. сборн. - Свердловск: УПИ, 1989. - С.124-128.

33. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Портнова С.М., Красилов Ю.И. Формирование зерен в порошках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных из водносолевых растворов // Журн. неорган. хим. - 1991. - Т.36. - No.1. - С.3-5.

34. Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И., Остроушко И.П. Исследование процессов, сопровождающих синтез оксидных соединений из солевых полимерсодержащих растворов // [Там же]. - No.4. - С.823-827.

35. Ostroushko A., Shuravjova L.I. Osipov V.V. Some special properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ films fabricated with the spray-pyrolysis method: Mat. Science and Engineering. - 1992. - A.149. - L.17-L.19.

36. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.

37. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Отв. редактор Швейкин Г.П. / Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Вып. 24. Свердловск: Академия наук СССР, Уральский научный центр, 1971. 191с.
38. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1990. 232с.
39. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т.1-2.
40. Энциклопедия полимеров. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1977. Т.1-3.
41. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144с.
42. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150с.
43. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. М.-Л.: Химия, 1966. 318с.
44. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992. 192с.
45. Водорастворимые полимеры и их применение / Тез. докл. 3 Всес. конф. Иркутск, 1987. 248с.
46. Толмачева В.И., Найденов В.И., Бугорский П.С. В кн. Карбоцепные полимеры. М. 1977. С.121.
47. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Российск. химич. журн. (Журн. ВХО им.Д.И.Менделеева) 1998. Т.XLII. Вып.1-2. С.123-133.
48. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций. Дисс. ... докт. хим. наук. М.1996. 205с.

2.1. Свойства полимерно-солевых композиций на основе неионогенных водорастворимых полимеров

2.1.1. Взаимодействия между полимерными и солевыми компонентами

Обеспечение гомогенности исходных полимерно-солевых растворов, когда компоненты имеют равномерное распределение на ионном или молекулярном уровне, является предпосылкой получения высокоомогенных сложнооксидных продуктов. Задача обеспечения гомогенности растворов имеет, по крайней мере, 2 аспекта (схема на рис. 2.8): термодинамический (Т) и кинетический (К).

Гомогенные устойчивые растворы:

Т ♦ отсутствие кристаллизации солевых компонентов, выпадения осадков, гелей
♦ комплексообразование, сорбционные процессы

К ♦ снижение подвижности ионов
♦ подавление роста кристаллических зародышей

Рис. 2.8. Различные аспекты обеспечения гомогенности исходных полимерно-солевых растворов для синтеза сложнооксидных материалов.

Наличие или отсутствие кристаллизации солевых компонентов в полимерно-солевых композициях связано в первую очередь с термодинамическими факторами и определяется видом диаграмм фазового состояния соответствующих систем (речь об этих диаграммах будет идти ниже). Повышению растворимости солей в полимерсодержащей среде способствует комплексообразование между солевым и полимерным компонентом, которое в некоторых случаях можно рассматривать и как сорбцию одного компонента на другом [1]. Более устойчивые комплексы с водорастворимыми неионогенными полимерами образуют d-металлы, менее прочные комплексы дают лантан и РЗЭ, еще меньше устойчивость комплексов ЩЗЭ и щелочных металлов.

В тех случаях, когда термодинамически возможна кристаллизация солевых компонентов, полимерсодержащая среда, тем не менее, может

обеспечить метастабильное (например, стеклообразное) состояние прекурсора когда кристаллизация не реализуется из-за кинетических факторов. Так подвижность ионов металлов в полимерсодержащих растворах существенно ниже по сравнению с водными растворами солей (таблицы 2.1 и 2.2) [2-4]. Данные получены путем измерения электрохимических характеристик в растворах. Если происходит комплексообразование, ион металла при перемещении, например под воздействием градиента концентрации, должен преодолевать потенциальные барьеры перескока между функциональными комплексообразующими группами полимерных цепей. За счет этого его движение замедляется. Если удалить растворитель достаточно быстро, используя, скажем, вакуумную сушку кристаллизация не успеет осуществиться. Если, тем не менее, зародыши кристаллизации образовались, то рост кристаллов может быть заторможен образованием на поверхности зародышей сорбционной “шубы” полимера.

Таблица 2.1

Подвижность катионов в растворах

<i>Состав раствора</i>	<i>Предельная эквивалентная проводимость $\lambda \cdot 10^{-4}$ (См/м²)/(г·моль)</i>	<i>Числа переноса катионов</i>
Cu(NO ₃) ₂	140	-
Cu(NO ₃) ₂ +ПВС	40	0.18
Cu(NO ₃) ₂ +ПВП	42	-
CuSO ₄ [202]*	133.6	0.37 [202]

Таблица 2.2

<i>Концентрация Cu(NO₃)₂, (моль/л)</i>	<i>Содержание ПВС (мас.%)</i>	<i>Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$ (см²/с)</i>
0.009	0	6.93±0.005
0.04	0	4.90±0.005
0.04	0.12	4.76±0.005
0.009	4	4.68±0.005
0.04	5	3.12±0.005
CuSO ₄ 0.1 17°C	0	4.51

Аналогичным образом число переноса никеля составило 0.19 ± 0.01 . Вычисленные значения электрической подвижности ионов меди $U_{Cu} = \frac{\lambda_{\infty} \cdot t_{Cu}}{F}$ были в присутствии ПВС в 7.2 раза ниже, чем для чистого водного раствора нитрата этого металла. Аналогичная тенденция наблюдалась и для снижения подвижности ионов иттрия, бария.

2.1.2. Соли с катионными формами металлов

Между полимерными и солевыми компонентами в растворах возможны различные формы взаимодействий, среди которых следует выделить основные, максимальным образом влияющие на физико-химические свойства растворов, используемых для синтеза сложных оксидов. Частичная химическая, например, кислотная деструкция макромолекул (характерна для метилцеллюлозы, полиэтиленгликоля) в растворах солей приводит к снижению эффективной молекулярной массы высокомолекулярных веществ [2, 3] и вязкости растворов. Окислительная деструкция аналогичным образом воздействует на полимеры [2, 5, 6] и может наблюдаться, скажем, в растворах нитратов, в т.ч. и для поливинилового спирта. С другой стороны полимеры способны к образованию сложных полиэфиров за счет этерификации с анионами кислотных остатков солей, как это было отмечено для ПВС [2, 3, 5, 7] с возникновением поливинилформиатов, поливинилнитратов и пр. Такое взаимодействие напротив может повысить вязкость растворов. Третьим из важнейших типов реакций полимер-соль является комплексообразование, которое чаще всего также приводит к снижению вязкости растворов. Это снижение связано с комплексообразующей способностью катионов и их координационным числом. При возникновении прочных комплексов многозарядных ионов наблюдается максимальное снижение вязкости во времени, как это видно на примере солей иттрия, бария, меди (рис. 2.9). Особенно ярко это проявляется для растворов, в состав которых входят нитраты. Для растворов органических солей снижение вязкости за счет

комплексобразования нивелируется процессом возникновения сложных полиэфиров, характерное, например, для поливинилового спирта. При этом вязкость растворов становится выше первоначальной. Учет реологических характеристик полимерно-солевых растворов необходим при нанесении их на различные субстраты для получения покрытий. Еще одной важной характеристикой является краевой угол смачивания различных материалов. Введение в полимерсодержащие растворы солей указанных металлов приводит к улучшению смачиваемости поверхности неорганических оксидных носителей (таблица 2.3), которая дополнительно возрастает при повышении температуры. Улучшить смачиваемость поверхности при нанесении покрытий позволяют также добавки поверхностно-активных органических веществ, не дающих при термическом разложении неудаляемых примесей.

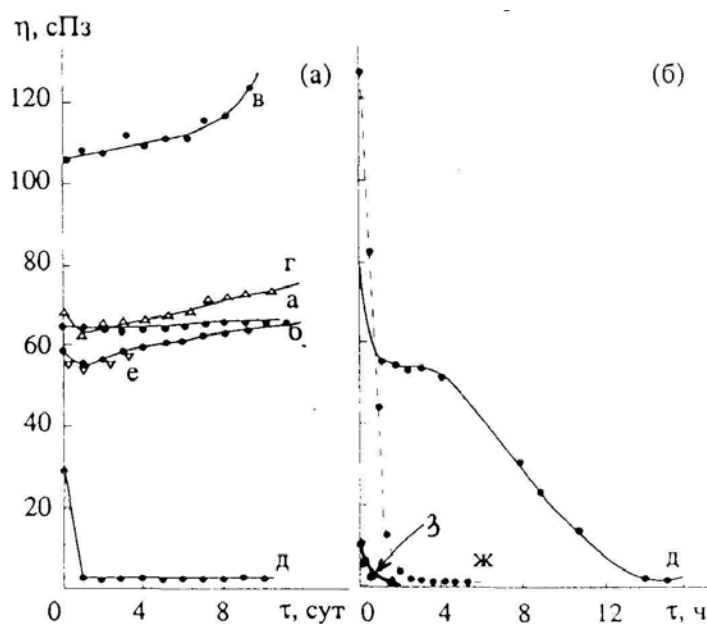


Рис. 2.9. Временные зависимости вязкости 10% растворов ПВС: а- в воде; б- в 2% HNO_3 ; в – в 2% муравьиной кислоте; г- в растворе формиатов Y, Ba, Cu; д- в растворе нитратов Y, Ba, Cu; ж- в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; з – в растворе $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

Таблица 2.3

Краевые углы смачивания различных подложек полимерсодержащими растворами

Состав раствора (мас.%)	Краевой угол смачивания, град		
	Стекло К8	Кварц	Al_2O_3
ПВС 10	33	42	54
ПВС+формиаты Y, Ba, Cu	21	31	48

<i>Состав раствора (мас.%)</i>	<i>Краевой угол смачивания, град</i>		
	<i>Стекло К8</i>	<i>Кварц</i>	<i>Al₂O₃</i>
ПВС+нитраты Y, Ba, Cu	15	32	43

Одной из важных физико-химических характеристик полимерно-солевых композиций является также адгезия получаемых пленок к поверхности носителей. В ходе формирования пленок возникают адгезионные связи с субстратом, природа таких связей может быть определена как монослойно-монослойные межмолекулярные взаимодействия [8, 9]. Величина адгезии зависит от количества связей на единицу площади границы раздела контактирующих фаз и энергетики этих связей. Микрореологический фактор (микрошероховатость подложек) увеличивает эффективную адгезию [10-13]. Для полимерных пленок межмолекулярные взаимодействия с субстратами должны определяться в первую очередь возможностью установления связей между поверхностью подложки и функциональными группами макромолекул, состоянием последних. Дополнительным фактором, увеличивающим адгезию при отрыве пленки может служить возникновение двойного электрического слоя между пленкой и субстратом [10-13]. Монослой макромолекул, прилежащий к контактирующей поверхности может быть рассмотрен как адсорбционный, поэтому возможно влияние ассоциации, конформационного состояния макромолекул, в т.ч. способа их укладки на поверхности, на адгезионные характеристики. В табл. 2.4 приведены данные по адгезии полимерных пленок. Максимальной адгезией обладали стеклообразные пленки поливинилпирролидона, однако они растрескивались при удалении растворителя из-за возникающих механических напряжений. Пленки других полимеров были более эластичными, а модифицирование их добавками ПВП позволяло в целом улучшить адгезионные характеристики.

Таблица 2.4

Адгезия полимерных пленок к полированным поверхностям

<i>Тип полимера</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Материал подложки</i>	<i>Величина эффективной адгезии, г/см²</i>
Поливиниловый спирт	55000	Стекло К8	530±50
Поливиниловый спирт	55000	Al ₂ O ₃	400±50
Поливинилпирроли дон	40000	Стекло К8	4150±750
Полиэтиленгликоль	20000	Стекло К8	575±110
Полиакриламид	5..6·10 ⁶	Стекло К8	528±90
Метилцеллюлоза*	средневязкая	Стекло К8	527±100

*- Марки Methocel MC (Fluka Chemika)

Определяющий характер во взаимодействии с подложкой функциональных групп полимера подтверждался тем, что в присутствии солей адгезия ПВС чаще всего понижалась, что наблюдалось и для других полимеров (рис. 2.10). Соли при этом блокировали наиболее активные функциональные группы. Более сильное снижение адгезии пленок давало наличие ионов, имевших максимальную склонность к комплексообразованию. Адгезия пленок была меньше к таким подложкам, как Al₂O₃, по сравнению со стеклянными (рис. 2.10). Для растворов полимеров работа адгезии и смачивания по отношению Al₂O₃ также была ниже, а краевые углы смачивания - соответственно больше. Это в свою очередь могло свидетельствовать о принципиальном сходстве молекулярных механизмов адгезии растворов и пленок. Предварительная обработка различных оксидных подложек щелочным агентом давала адсорбцию на их поверхности гидроксильных групп, что существенно увеличивало адгезию пленок (рис. 2.10). С одной стороны адгезия могла повышаться за счет образования дополнительных водородных связей с функциональными группами, с другой - за счет поверхностного гидролиза солевых и полимерно-солевых форм, находившихся в кислых растворах. Данный способ позволял повысить адгезию, термомеханическую

стабильность и равномерность получаемых сложнооксидных пленок. В качестве щелочного агента выступал раствор аммиака, не дававший при термообработке трудноудаляемых неорганических примесей.

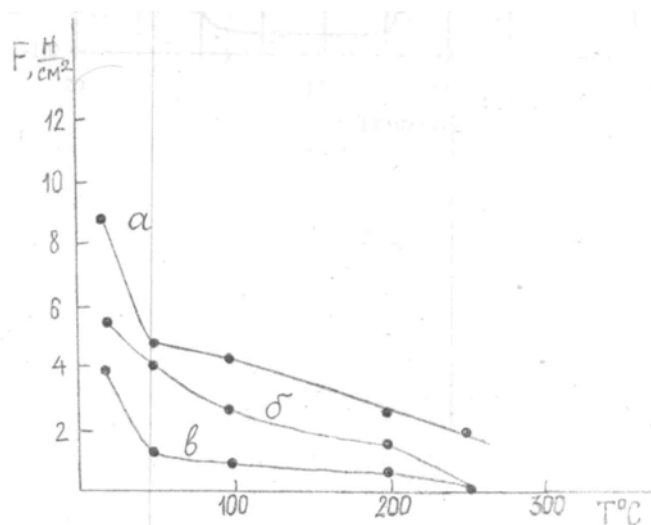


Рис. 2.10. Адгезионные кривые пленок ПВС с формиатом меди по отношению к стеклу К8 и поликору: а-стекло обработанное ацетоном; б-поликор обработан аммиаком; в-поликор обработан ацетоном.

Как было сказано выше образование комплексов между ионами металлов и полимерными цепями [3, 14-17] осуществляется за счет взаимодействия ионов с функциональными группами. Например, в случае поливинилового спирта - это ОН-группы. В научной литературе имеются сведения о том, что в водных растворах для таких полимеров, как ПВС, ПВП, ПЭГ, ПАА, также характерно образование комплексов с хлоридами, нитратами и другими солями переходных и, в частности, 3d-металлов [14-17]: меди, цинка, никеля, кобальта, железа и др. Для меди как наиболее характерное координационное число, приводится 4, хотя имеются сведения и о ее двукратной координации. Ионы никеля, кобальта способны к образованию комплексных соединений с более высокими координационными числами, например 6. Для ПВС указывается на участие в комплексообразовании только ОН-групп [16], ацетатные группы непосредственно в этих процессах участия не принимают. У ПВПД в ходе

перегруппировки в водных растворах также формируются реакционноспособные ОН-группы [16]:

Отмечено, что в соответствии с рядом Ирвинга-Уильямса с ростом числа d-электронов на внешней орбитали атома металла увеличиваются отрицательные значения ΔG и константы устойчивости комплексов [16], для меди при этом наблюдается выброс с аномально высокими значениями указанных параметров (табл. 2.5). Образование комплексов металлов с полимерами как правило наблюдали при рН, близких к рН образования гидроксидов (для меди – выше 5-7). В сильно разбавленных растворах полимеров преимущественно возникают внутримолекулярные комплексы с металлами, в более концентрированных – возможно существование межмолекулярных связей через ионы металлов. Присоединение катионов металлов сопровождается увеличением жесткости цепей полимеров. Первый акт взаимодействия участка цепи с катионом дает наибольшее уменьшение энтропии, поэтому идет взаимодействие именно с этой цепью до исчерпания ее возможностей. Здесь проявляется и так называемое “влияние соседа”, облегчающее взаимодействие катионов с участком цепи, расположенным рядом с уже прореагировавшим. Таким образом, комплексообразование осуществляется не статистически, а по принципу “все или ничего”, т.е. значительное количество функциональных групп может оставаться непрореагировавшими. В композициях могут при этом иметься в наличии одновременно комплексы различной степени насыщения координационных связей и строения.

Таблица 2.5

Константы образования комплексов и термодинамические параметры реакций $M(II)$ с ПВС

<i>M(II)</i>	<i>lg(K₁)</i>	<i>lg(K₂)</i>	<i>lg(K)</i>	<i>ΔG, ккал/моль</i>		
				<i>-ΔG₁</i>	<i>-ΔG₂</i>	<i>-ΔG_{ср.}</i>
Co	5.67	5.32	11.06	8.18	6.42	16.0
Ni	6.21	5.60	11.82	8.36	7.90	16.0
Cu	8.07	7.86	15.93	11.53	11.10	22.52

Zn	6.94	6.63	13.57	10.14	9.52	19.23
-----------	------	------	-------	-------	------	-------

Для изучения процессов комплексообразования различными авторами было использовано довольно значительное число методов исследований. К числу прямых можно отнести такие спектроскопические методы, как ЭПР, ЯМР, УФ-визуальные и ИК-спектры пропускания, спектры комбинационного рассеяния и др. [14-16, 18-26]. Физико-химические методы, дающие возможность судить о наличии комплексообразования: кондуктометрическое [27] и вискозиметрическое, потенциометрическое [18-26, 28] титрование с изменением концентраций компонентов или pH среды. Первый из них был удачно применен для изучения системы, включающей HgCl_2 [27]. Второй основан на том, что, как мы отметили выше, в ходе возникновения комплексов изменяется жесткость макромолекул, размер их клубков и соответственно могут сильно измениться реологические свойства растворов, например, динамическая вязкость. Динамическая вязкость может уменьшиться за счет уменьшения диаметра молекулярных клубков при образовании внутримолекулярных связей с ионами d-металлов. Были использованы также хроматографические методы, например, гельпроникающая хроматография, электрофорез на бумажном носителе; термография, калориметрия [29-32]. К композициям, находящимся в твердом состоянии, после удаления свободного растворителя, вполне применимы методы дифракционные исследования – рентгенографические [30] и другие.

Проведенное нами изучение физико-химических характеристик используемых полимерно-солевых растворов с довольно низкими значениями pH ($0 \div 4$) позволило сделать вывод о том, что уже при таких значениях кислотности вполне ощутимо проявляется комплексообразование между катионами d-металлов и РЗЭ с одной стороны и макромолекулами полимеров - с другой. Для ионов ЩЗЭ данное явление менее характерно и они по всей вероятности способны к второсферной координации с полимерами. В первую

очередь такой вывод был основан на результатах изучения УФ-, визуальных и ИК спектров полимерно-солевых растворов, а затем соответствующих пленок, где было обнаружено смещение линий поглощения или возникновение новых, характерных для установления связей соль-полимер. В частности, в растворах, содержавших около 5 мас.% формиатов Y, Ba, Cu в присутствии 2-10 мас.% поливинилового спирта и pH=4..5 было зафиксировано в УФ-области спектра смещение пиков поглощения, относившихся к катионам Y, Cu в среднем на 5-7 нм по сравнению с чисто водными растворами солей такой же концентрации. Для ионов Ba указанный эффект проявлялся значительно слабее или отсутствовал.

Смещение пиков в ИК-области спектра в пленках, полученных из вышеуказанных нитратных и формиатных растворов, по сравнению с пленками чистого ПВС наблюдали в области 2800-2580 см⁻¹. Это смещение было обусловлено образованием связей гидроксильных групп с ионами металлов. Кроме того, смещению подвергались пики поглощения в районе 1650-1550 см⁻¹, относящиеся к колебаниям системы сопряженных с С=О группами имеющихся в ПВС алкеновых атомов углерода [3, 5, 33-35]. Более сильное влияние наличия солей на спектральные характеристики пленок, особенно в видимой области, указывает на образование в пленках по сравнению с растворами более высокоэнергетических полимерно-солевых ассоциатов. Этому способствует удаление при сушке воды, т.к. для образования последних необходимо вытеснение ее из первой координационной сферы ионов металлов функциональными группами полимеров.

Проведенные совместно с профессором Сафроновым А.П. более детальные термодинамические исследования процессов комплексообразования полимерных компонентов и солей в растворе [1] показали, что этот процесс существенным образом зависит от природы ионов. Если для ионов кадмия взаимодействие с полимерами характеризуется небольшими отрицательными значениями энтальпии (табл. 2.6), что

энергетически выгодно, то ионы меди показывают положительные значения энтальпии. Устойчивость комплексов обеспечивается выигрышем за счет энтропийного фактора. Такой выигрыш может быть обусловлен дегидратацией ионов и функциональных групп (процессом пересольватации). Высвобождаемые молекулы воды приобретают трансляционную активность, в результате возрастает энтропия системы. Увеличение подвижности молекул воды в полимерно-солевых растворах была показана при исследованиях их методом диэлектрической релаксации [36]. Другой причиной выигрыша энтропии может быть хелатный эффект: когда один ион связывается с несколькими функциональными группами одной макромолекулы [37]. Невысокие значения энтальпии взаимодействия для кадмия указывают на возможность перескоковой миграции этих ионов между функциональными группами цепи под действием теплового движения или разности химических потенциалов (градиента концентрации в системе).

При рассмотрении в качестве модели взаимодействия между полимером и катионами процесса сорбции ионов на макромолекулах получены аналогичные данные (табл. 2.7), указывающие на существенные различия процессов комплексообразования вышеуказанных ионов. Величина $\Delta H^0_{\text{компл.}}/\Delta H^\infty$ соответствует ориентировочному числу мономолекулярных звеньев полимера, приходящихся на один ион в заполненном адсорбционном слое при условии, что все ионы образуют комплексы. Для ионов кадмия значение этого параметра 3-8 или 1-2 сорбированных иона на сегмент Куна (сегмент жесткости цепи, для виниловых полимеров - 10-12 звеньев) - это вполне разумная величина. Принципиально отличающиеся показатели для ионов меди говорят об аномальном характере сорбции, подтверждающие возможность кооперативных эффектов при их взаимодействии с макромолекулами. Выгодным является при этом неоднородное распределение ионов меди между участками макромолекулярных цепей.

Таблица 6 Термодинамические параметры комплексообразования ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} с ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	K_p	$\Delta G_{\text{компл}}^0$	$\Delta H_{\text{компл}}^0$	$T\Delta S_{\text{компл}}^0$
		кДж/моль		
Cd^{2+} –ПВС	2.3×10^4	–24.9	–0.25	24.6
Cd^{2+} –ПЭГ	2.2×10^8	–47.6	–0.46	46.9
Cd^{2+} –ПВП	9.1×10^4	–28.3	–0.75	27.5
Cu^{2+} –ПВС, ПЭГ	3.1×10^6	–37.1	24.0	61.1

Таблица 7 Параметры процесса адсорбции ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} на ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	K_a	$\Delta H_{\text{адс}}^\infty$, Дж/моль	$\frac{\Delta H_{\text{компл}}^0}{\Delta H_{\text{адс}}^\infty}$
Cd^{2+} –ПВС	11	–51	4.9
Cd^{2+} –ПЭГ	19	–62	7.4
Cd^{2+} –ПВП	8	–260	2.9
Cu^{2+} –ПВС, ПЭГ	123	44	550

K_a – эффективная константа адсорбции, ΔH^∞ – предельное значение энтальпии адсорбции.

Электрохимические свойства полимерно-солевых композиций подтверждают наличие комплексообразования между солевыми и полимерными компонентами. Зависимости эквивалентной проводимости растворов от $C^{1/2}$ (C – молярная концентрация солей) в присутствии полимеров имели так называемый аномальный тип с максимумом [38, 39], указывающий на наличие ассоциации (рис. 2.11). Оцененные из них значения коэффициентов диффузии и электрической подвижности соответствующих катионов были при наличии полимеров существенно ниже, причем это не было связано с увеличением вязкости растворов, а было обусловлено взаимодействием ионов с полимерными цепями [40]. Если между полимером и низкомолекулярным электролитом нет взаимодействия, то в этом случае

электропроводность должна соответствовать электропроводности электролита в соответствующем чистом растворителе даже для концентрированных гелей (студней) [40]. Таким образом подобные системы не подчиняются известному соотношению Вальдена $\lambda = \frac{K}{\eta}$, где λ - эквивалентная электропроводность, K - константа, η - динамическая вязкость. Ионы электролита имеют при этом достаточно места для свободного движения между фрагментами макромолекул, а величина η , учитываемая, например, в модели стоксовского сопротивления среды движению частиц, соответствует вязкости самого растворителя. Оценка соотношения количества ионов и мономерных звеньев полимера в ассоциатах по перегибам концентрационных зависимостей эквивалентной проводимости подтвердила описанный выше аномальный характер их взаимодействия, когда эффективное количество звеньев, приходящееся на один ион, достигает десятков и сотен.

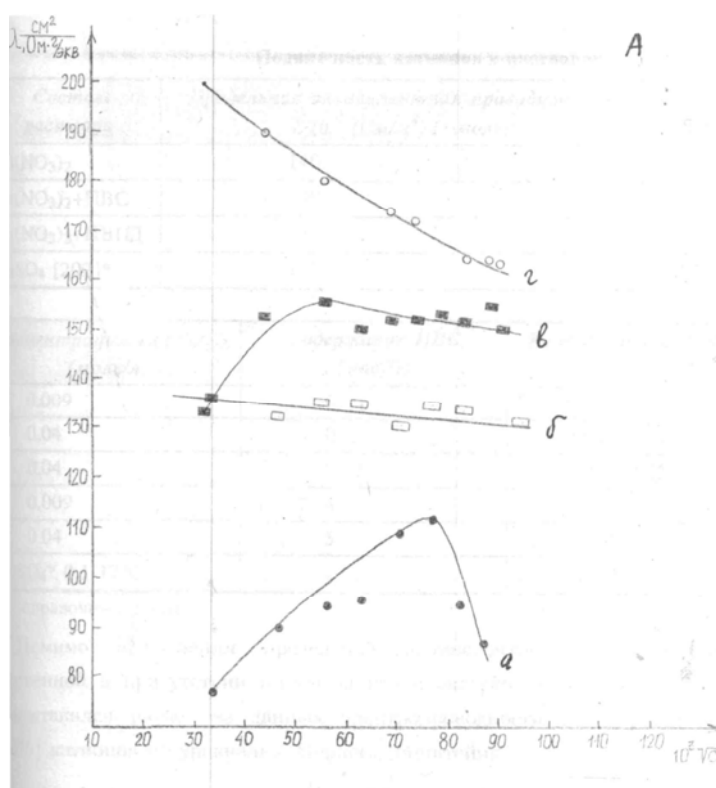


Рис. 2.11. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв}$ от $C^{1/2}$ (моль/л). Кривые: **а** - нитрат меди + ПВС; **б** - нитрат меди + H_2O ; **в** - нитрат иттрия + ПВС; **г** - нитрат иттрия + H_2O .

В рамках работы, проведенной совместно со специалистами ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН была изучена комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов формиатов иттрия, бария, меди в присутствии полимерных компонентов: ПВС, ПВП, ПЭГ [41, 42]. Измерения проводились на частотах от 7 до 25 ГГц в интервале температур 15-35°C, были определены параметры процесса дипольной релаксации растворов. В качестве растворов сравнения использовали чисто солевые либо полимерные растворы. Проведен анализ структурного состояния воды в указанных композициях. Показано, в частности, что степень связанности молекул воды в водно-электролитной сетке связей растворов с ПВС может быть ниже, чем в чистой воде, в растворах с ПВП наоборот происходит увеличение степени связанности и структурированности воды. Системы с ПЭГ занимают промежуточное положение. ПВС в данном случае способен максимальным образом выталкивать воду из гидратных оболочек ионов металлов в объем раствора. Происходящая при этом пересольватация катионов при дальнейшем удалении растворителя для получения пленок способствует сохранению гомогенности композиций с точки зрения фазового состава, т.к. становится невозможной дифференциация процессов фазового разделения солей и затрудняется их кристаллизация.

Подчеркнем еще раз, что комплексообразование самым существенным образом влияет не только на физико-химические характеристики растворов, но и на кинетику формирования из них пленок (скорость удаления растворителя), возможность кристаллизации солевых компонентов и размеры их кристаллов. Было показано, что в случаях наиболее ярко выраженного образования комплексов кристаллизация солей вообще подавлялась (например, в системах соли меди – ПВП). На кристаллизацию солей существенным образом влияет как природа полимера, так и его молекулярная масса, в частности ПВС с относительно небольшими числами полимеризации значительно сильнее подавлял этот процесс. С размером солевых кристаллов симбатно связан размер кристаллитов в получаемом сложном оксиде, что

позволяет регулировать целенаправленно последний за счет варьирования типа соли, полимера, его молекулярной массы (табл. 2.8), взаимных концентраций компонентов. Политермические кривые распределения кристаллов солей, промежуточных фаз и конечных продуктов имели ясно видимые области аморфизации на соответствующей стадии деструкции и температурные зоны их рекристаллизации. На рост солевых кристаллов мог оказывать влияние и еще один фактор, отмеченный достаточно давно в системах содержащих полимеры и галогениды серебра [43]: адсорбция полимерах на возникающих микрокристаллах.

Таблица 2.8

Размер кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от типа соли и полимера

<i>Солевая система</i>	<i>Полимер</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Средний размер кристаллов YBC, мкм</i>
Нитраты	ПВС	15000	2.8
Нитраты	ПВС	22000	2.3
Нитраты	ПВС	50000	8.3
Нитраты	ПВС	72000	9.8
Нитраты	ПВС	100000	10.0
Ацетаты	ПВС	50000	3.3
Нитраты	ПВПД	25000	7.2
Нитраты	ПВПД	360000	0.5
Ацетаты	ПВПД	25000	3.7
Нитраты	ПЭГ	20000	4.5

Изучение кристаллизации солей при комнатной температуре показало, что нитраты дают более крупные кристаллы, чем соли органических кислот (ацетаты, формиаты), в особенности нитрат бария, который в системе иттрий-барий-медь является наименее растворимой солью. Для ацетатных систем характерно образование относительно более крупных кристаллов соли меди. Размер всех солевых кристаллов в присутствии любого полимера был существенно меньше, чем для кристаллизации из чисто солевых растворов (рис. 2.12).

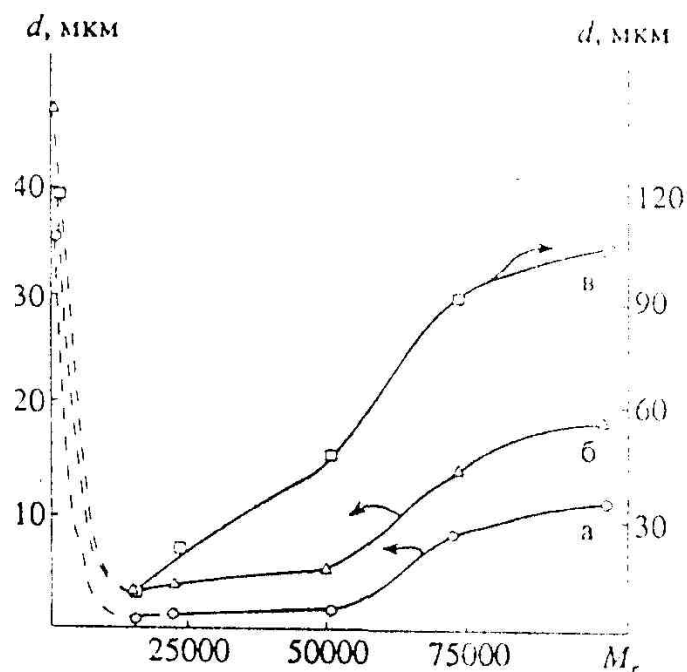


Рис. 2.12. Зависимость максимального размера кристаллов нитратов в пленках поливинилового спирта от его молекулярной массы: **а** - нитрат меди; **б** - нитрат иттрия; **в** - нитрат бария.

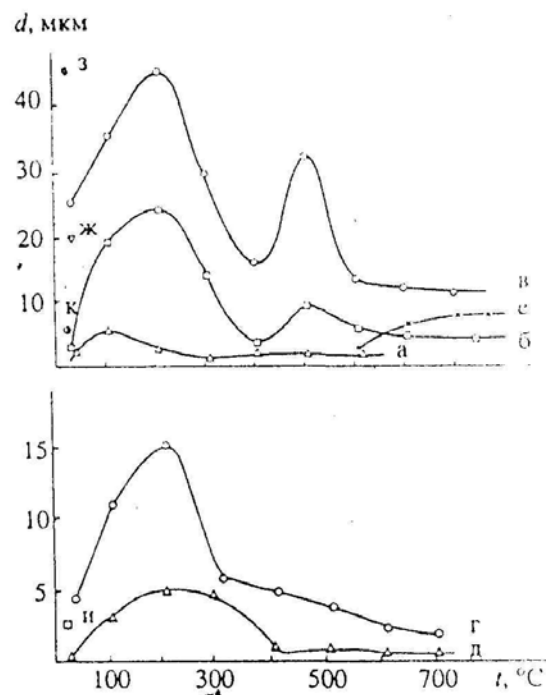


Рис. 2.13 Температурные зависимости максимальных размеров кристаллитов: **а** - нитрат меди в ПВС ($M_r=50000$); **б** - нитрат иттрия в ПВС; **в** - нитрат бария в ПВС; **г** - ацетаты иттрия, бария, меди в ПВС; **д** и **к** - нитраты иттрия, бария, меди в ПВП ($M_r=25000$), полиэтиленгликоле ($M_r=20000$), полиэтиленоксиде ($M_r=5 \cdot 10^6$); **е** - размер кристаллитов УВС; **ж**, **з** - нитрат бария в полиакриламиде ($M_r=(5-6) \cdot 10^6$) и метилцеллюлозе (средневязкая).

Полимеры при этом обладали различной способностью блокировать кристаллизацию солей, наиболее сильными блокирующими свойствами обладал поливинилпирролидон (рис. 2.12), вплоть до практически полного отсутствия обнаружимых кристаллов солей. Указанная способность полимеров проявляла связь с комплексообразовательными процессами. При одинаковой концентрации полимеров, либо в растворах равной вязкости, размеры кристаллов солей были различными для каждого типа полимера. Способность подавлять кристаллизацию существенно зависела от молекулярной массы полимера (рис. 2.13). Для ПВС с большей степенью полимеризации блокирующая способность ухудшалась, вероятно из-за пространственных затруднений при образовании ассоциатов и уменьшения подвижности макромолекул в растворах. У ПВП таких затруднений, вероятно, не было и мы наблюдали тенденцию к уменьшению размеров солевых кристаллов с повышением молекулярной массы ПВП. Результаты исследований показали, что количество остаточных ацетатных групп в ПВС не оказывало существенного влияния на кристаллизацию солей, т.к. эти группы не участвовали непосредственно в комплексообразовании [16]. В экспериментах использовали поливиниловые спирты с различным процентом гидролиза ацетатных группировок: от 86 до 100.

Склонность к образованию комплексов с солями и энергетика взаимодействия с ними у ПВП были в целом выше, чем у ПВС, что позволяло использовать первый для получения наиболее высокодисперсных материалов. Обнаруженное влияние полимеров на кристаллизацию солей подтверждало выводы о возможности комплексообразования. Поскольку полимеры воздействовали и на соли бария, это служило также косвенным аргументом в пользу возможности образования с ним второсферных ассоциатов.

Процессы пленкообразования изучали в изотермических условиях, в частности, кинетику удаления растворителя при свободной сушке пленкообразующего раствора. Для этого в комплексе использовали гравиметрический (аналитические весы) и кондуктометрический анализ

(двухконтактный метод). Пленкообразующие слои наносили на стеклянные подложки, контролируя площадь поверхности испарения. Сушку проводили при температуре 22°C и относительной влажности воздуха 40-45%.

Образование пленок из полимерно-солевых растворов, как мы указывали выше, сопровождается удалением воды. Характер ее удаления из нитратных и формиатных пленок был ступенчатым, что показали результаты хронокондуктометрических исследований при постоянной температуре. Для растворов нитратов с ПВС имелось две или три ступени стабилизации электропроводности образцов, соответствующих образованию ассоциатов полимер-вода-соль с различной интенсивностью связей (рис. 2.14). В результате высушивания возникало состояние пленки с максимально связанными при данных условиях носителями тока, соответствующее также удалению свободного растворителя до количества, близкого к равновесному с окружающей атмосферой при нормальных условиях. Коэффициенты диффузии иттрия, бария, меди, оцененные по данным измерений электропроводности в процессе высушивания пленок ступенчато увеличивались, учитывая также изменение толщины пленки, от значений порядка $5 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Первое значение относится практически к исходным растворам, а второе - к пленкам, высушенным до постоянного веса. Высыхание пленки приводит с одной стороны к усилению связей полимер-соль, с другой стороны к кристаллизации солей в той или иной степени. Оба эти фактора снижают подвижность ионов и электропроводность пленок.

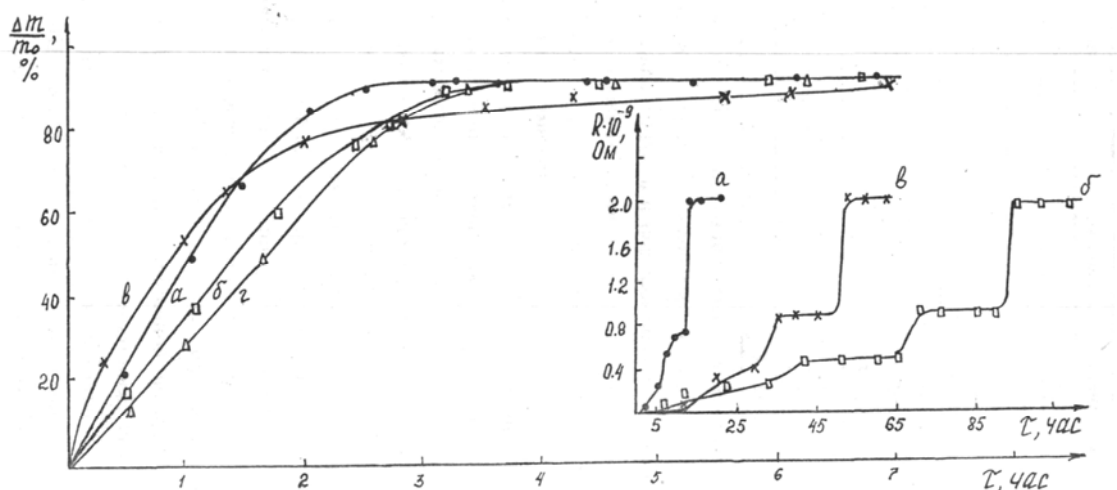


Рис. 2.14. Гравиметрические кривые и зависимости электросопротивления композиций от времени сушки ($T=295K$): а – ПВС; б – ПВС и нитрат бария; в – ПВС и нитрат иттрия; г – ПВП.

Наблюдавшийся процесс снижения проводимости пленок продолжался по времени значительно дольше, чем собственно удаление воды (рис. 2.14). Таким образом, завершение процессов формирования пленок могло быть связано с необходимостью конформационных перестроек в макромолекулах полимеров, которые в образовавшейся твердой фазе протекали существенно медленнее, чем в растворе. Максимальную длительность данного процесса наблюдали для пленок с нитратом бария, по сравнению с солями иттрия, меди. Это было, вероятно, связано со слабой комплексообразующей способностью бария. Электропроводность пленок ПВС, содержащих соли Y, Ba, Cu, удерживалась длительное время на достаточно высоком уровне за счет медленного связывания или кристаллизации соли бария.

Удаление растворителя в процессе сушки в принципе подчинялось общим закономерностям, описанным для различных материалов в литературе [44]. Гравиметрические кривые можно разделить на 3 основных участка. На первом скорость сушки была близкой к постоянной (практически линейная зависимость) и не зависела от влагосодержания материала. На втором участке происходило замедление удаления воды и наблюдалась зависимость от

влагосодержания, третий участок, практически параллельный оси абсцисс, отражал динамическое равновесие между пленкой и влагой воздуха.

Формально-кинетический анализ гравиметрических кривых показал, что удаление растворителя протекало по отношению к образующейся пленке в кинетическом режиме (рис. 2.15), т.е. не лимитировалось при толщинах первоначального слоя 1-2 мм диффузией воды в полимерно-солевой композиции. Временная зависимость степени удаления растворителя могла быть описана в рамках уравнения сжимающейся сферы, тем более, что мы имели по сути дела испаряющуюся (сжимающуюся) каплю с достаточно большим радиусом: $K_\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$. Лимитирующей стадией процессов испарения с поверхности жидкости в принципе может быть внешняя диффузия в прилегающих слоях воздуха в условиях их ламинарности и отсутствия конвективных потоков [45]. В нашем случае условия сушки были приближены к реальным, когда происходит перемешивание воздуха, и лимитирующей стадией процесса сушки следовало считать акт отрыва молекул воды от поверхности раздела жидкость (пленка)-газ.

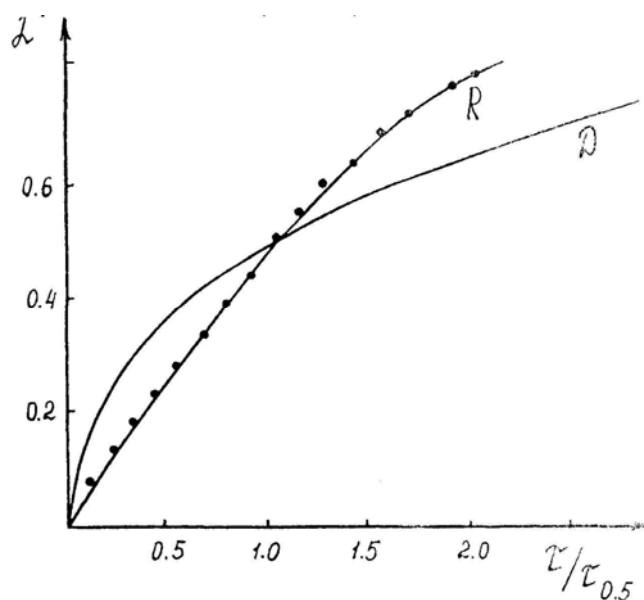


Рис. 2.15. Обработка гравиметрических кривых по методу приведенного времени (экспериментальные данные отмечены точками): R-теоретическая кривая для кинетического режима; D- для диффузионного режима.

На 2 участке кривых для композиций с ПВС, содержавших гигроскопичные соли типа нитратов меди, иттрия, способных к образованию кристаллогидратов, наблюдалась минимальная скорость испарения воды, что говорило о большой степени ее связанности в этих условиях. Связь воды в полимерно-солевых комплексах, а тем более кристаллогидратных формах, очевидно была более сильной по сравнению с ассоциацией ее чистым полимером.

При образовании полимерных пленок подвижность компонентов при наличии солей имела характер, отличающийся от наблюдаемого в растворах (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Коэффициенты диффузии радиоизотопов в пленках

<i>Диффузант</i>	<i>Диффузионная среда</i>	<i>Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{11}$, $\text{см}^2/\text{с}$</i>
$^{110}\text{Ag}^+$	Чистая пленка ПВС	1.2 ± 0.2
$^{110}\text{Ag}^+$	Пленка ПВС с солями	2.7 ± 0.6
$^{147}\text{Pm}^{3+}$	Чистая пленка ПВС	5.0 ± 1.0
$^{147}\text{Pm}^{3+}$	Пленка ПВС с солями	14.0 ± 1.2

Приведенные в таблице значения коэффициентов диффузии радиоизотопов имели такой же порядок, что дала оценка скорости миграции катионов по измерению электропроводности полимерно-солевых пленок. Их значения для пленок, уже содержащих соли, были выше. Такое явление объясняется тем, что перенос катионов в чистых пленках ПВС был замедлен за счет их взаимодействия с функциональными ОН-группами полимера. В присутствии солей эти группы были блокированы вследствие ассоциации с внесенными ранее катионами металлов. Кстати, коэффициент диффузии воды через пленку ПВС при 25°C оценен в работе [46] значениям $5.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, которое свидетельствует о том, что вода также в значительной степени

связана с макромолекулами. В более разбавленных растворах по данным [47] коэффициенты диффузии воды составляли порядка 10^{-8} см²/с.

Сравнивая подвижность катионов в растворах и в момент образования пленки с подвижностью их в высушенной до постоянной массы композиции, можно сделать вывод, что при комнатной температуре процессы, контролируемые диффузией, например кристаллизация солей, должны протекать интенсивно сразу после формирования пленок, затем замедляясь. Однако, и в окончательно сформировавшихся пленках подвижность ионов не настолько низка при комнатной температуре, чтобы можно было, исключить возможность перекристаллизации солевых компонентов в процессе длительного хранения. Помимо этого становится понятно, что указанный процесс должен сильно зависеть от влажности окружающей среды. Практические наблюдения над полимерно-солевыми пленками в ходе их хранения на воздухе хорошо подтвердили высказанные выше предположения. При повышении влажности подвижность компонентов резко возрастала за счет регидратации. Для получения пленок на практике должен быть учтен фактор возможной рекристаллизации солей, особенно ярко выраженной во влажной атмосфере.

На кристаллизацию солевых компонентов в очень значительной мере оказывает характер процесса образования пленки полимера [47]. В частности, начало образования пленки ПВС наблюдалось по мере удаления растворителя в поверхностной части раствора. В зависимости от растворимости солей могут быть рассмотрены следующие случаи. Для солей с относительно небольшой растворимостью и выраженной склонностью к кристаллизации концентрация в пленке уменьшалась по мере формирования последующих нижележащих (более близких к подложке) слоев. Это происходило за счет того, что уже в верхних слоях идет интенсивная кристаллизация (рис. 2.16). Подобную ситуацию можно было наблюдать для системы ПВС-нитрат бария, где пленка образовалась, начиная от границы раздела жидкость-воздух.

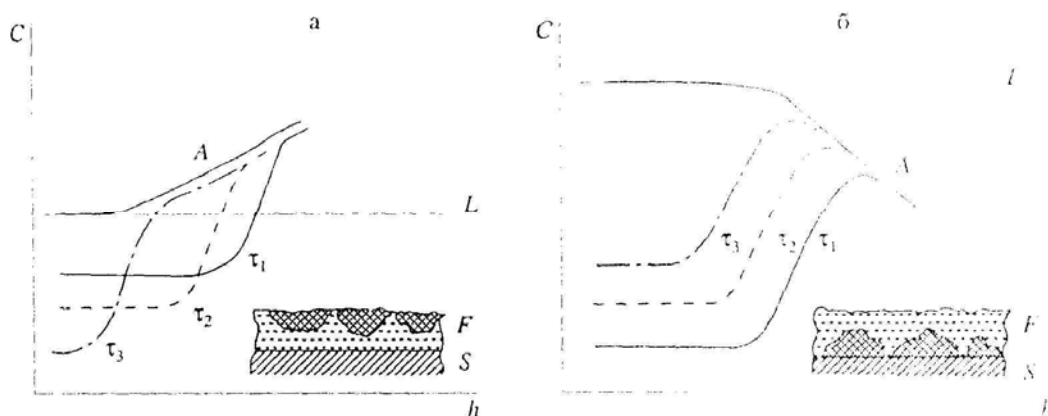


Рис. 2.16. Распределение концентраций гипотетических компонентов по толщине пленок ПВС: **A** - конечное распределение концентраций; **L** - растворимость соли; **F** - пленка; **S** - подложка; τ - время: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$.

В случае более растворимых солей кристаллизация их в верхних слоях не шла и по мере приближения к границе раздела жидкость-подложка происходило некоторое концентрирование соли вплоть до начала ее кристаллизации (рис. 2.16). Ранее сформированная пленка естественно также включала в себя соль, т.к. в принципе кристаллизация для этого не обязательна. Подобная ситуация наблюдалась для системы нитрат меди-ПВС. Если в прилежащих к подложке слоях концентрация соли превышала предельное содержание в гомогенной системе, но кристаллизация не происходила, было возможно возникновение в полимерной пленке капельных образований (рис. 2.17). Объяснение этому факту мы дадим ниже при обсуждении диаграмм фазового состояния полимерно-солевых систем. Появление относительно крупных кристаллов, изображенных на схеме, связано помимо прочего с рекристаллизационными процессами, которые, как мы отмечали, могли проходить с достаточно высокими скоростями при наличии остаточной влаги, а далее замедлялись. Вышесказанное объясняет ход зависимости предельных размеров солевых кристаллитов от толщины получаемых пленок (рис. 2.18). Эти размеры увеличивались с толщиной пленки, т.к. увеличивалось время ее высыхания и соответственно

возможность рекристаллизации солей. Данная закономерность могла быть использована для регулирования размеров кристаллитов. С другой стороны, прецизионное управление размерами кристаллов включало получение пленок постоянной толщины, тогда при прочих равных условиях кристаллизация солей солей определялась их типом, природой полимера и пр. (см. ниже). Экспериментальные данные по размерам кристаллов солей для более корректного их обсуждения необходимо было привести к одинаковой толщине пленок.

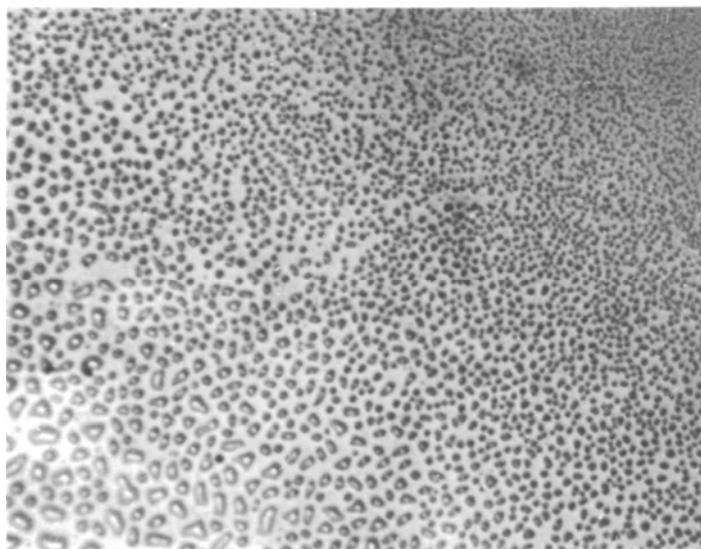


Рис.2.17. Капельные образования в пленке ПВС, содержащей нитрат меди(200х).

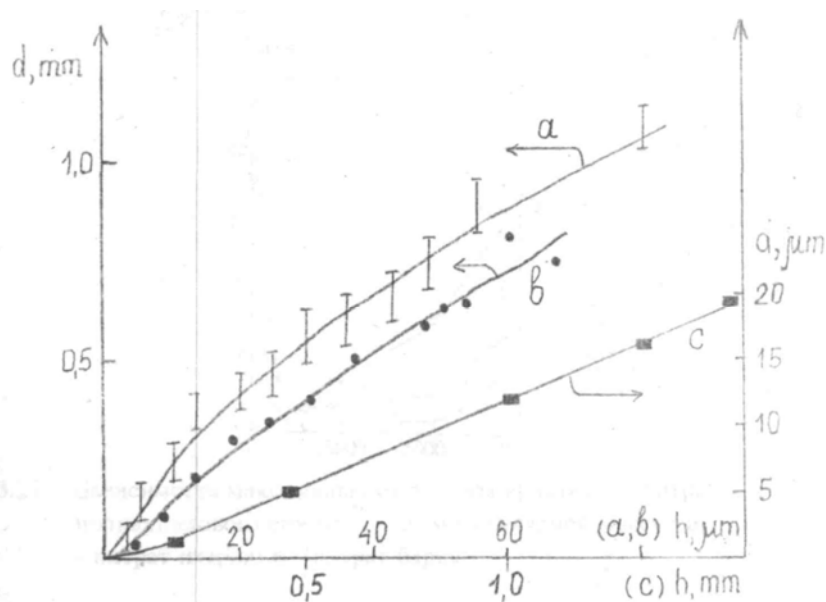


Рис. 2.18. Зависимость размеров кристаллов солей от толщины получаемых пленок ПВС: а,с- нитраты Y,Ba,Cu; в – ацетаты Y,Ba,Cu.

Наличие градиента концентрации компонентов по толщине пленки на практике могло быть нивелировано уменьшением толщины получаемых слоев, а также факторами, ускоряющими процесс сушки. В случае склонности полимера к образованию стеклообразной массы получались более гомогенные пленки, т.к. формирование их шло не только с поверхности, но и в объеме - последнее характерно, например, для поливинилпирролидонов.

Изучение кристаллизации солей при комнатной температуре показало, что нитраты дают более крупные кристаллы, чем соли органических кислот (ацетаты, формиаты), в особенности нитрат бария, который в системе иттрий-барий-медь является наименее растворимой солью. Для ацетатных систем характерно образование относительно более крупных кристаллов соли меди. Размер всех солевых кристаллов в присутствии любого полимера был существенно меньше, чем для кристаллизации из чисто солевых растворов (рис. 2.19). Размеры кристаллитов оксидных фаз соотносились также как и размеры первичных солевых кристаллов (рис. 2.20).

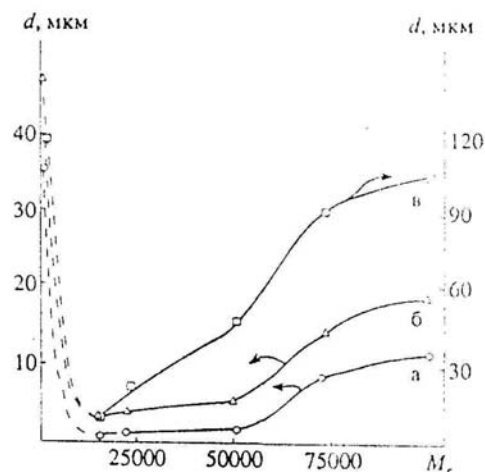


Рис. 19 Зависимость максимального размера кристаллов нитратов в пленках поливинилового спирта от его молекулярной массы: а - нитрат меди; б - нитрат иттрия; в - нитрат бария.

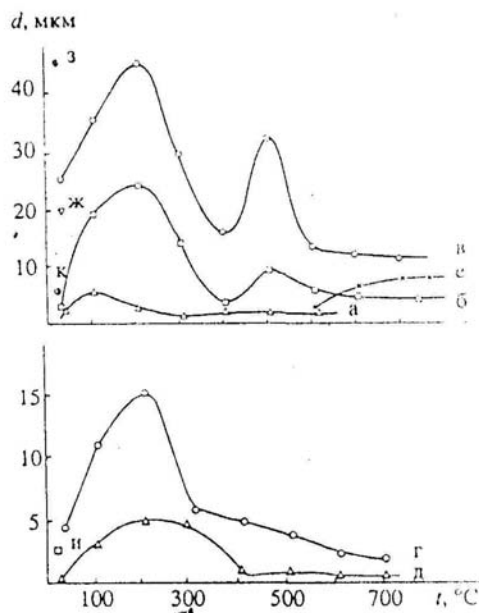
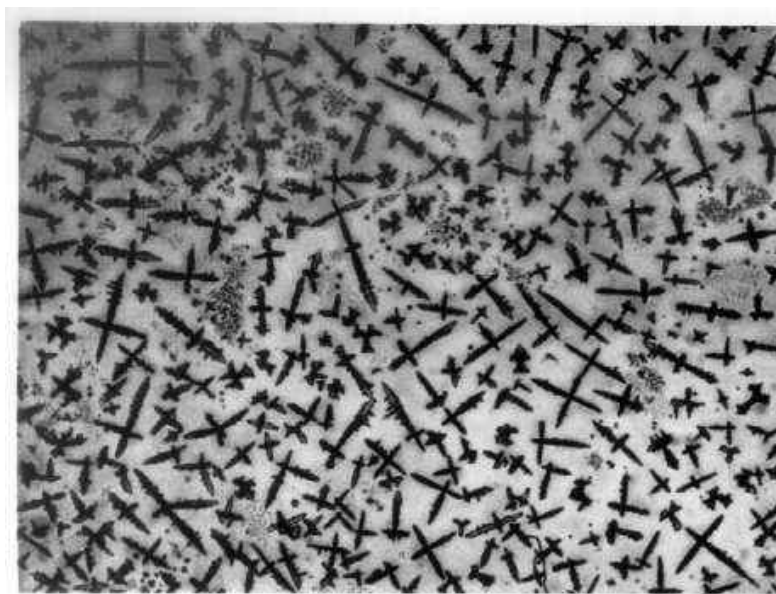


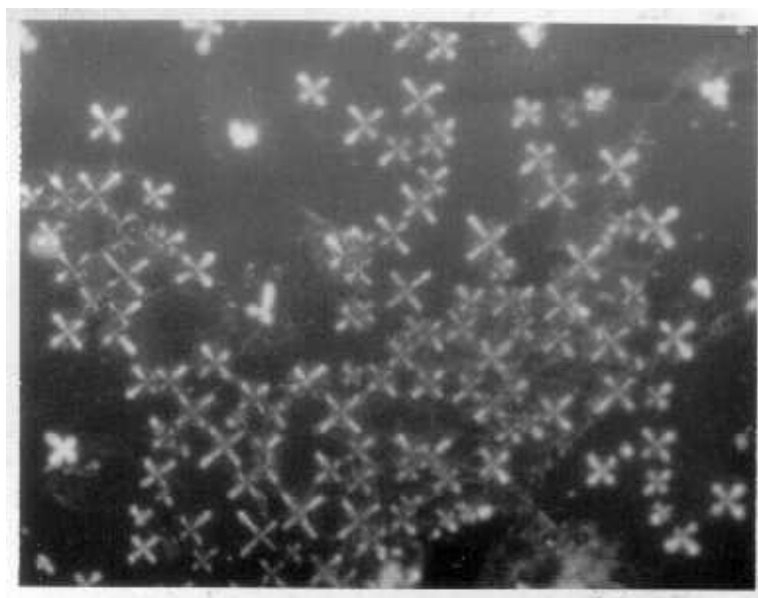
Рис. 20 Температурные зависимости максимальных размеров кристаллитов: а - нитрат меди в ПВС ($M_r=50000$); б - нитрат иттрия в ПВС; в - нитрат бария в ПВС; г - ацетаты иттрия, бария, меди в ПВС; д и к - нитраты иттрия, бария, меди в ПВПД ($M_r=25000$), полиэтиленгликоле ($M_r=20000$), полиэтиленоксиде ($M_r=5 \cdot 10^6$); е - размер кристаллитов УВС; ж, з - нитрат бария в полиакриламиде ($M_r=(5-6) \cdot 10^6$) и метилцеллюлозе (средневязкая).

Кристаллизация солей в пленках на монокристаллических подложках имела свои особенности. Уже при комнатной температуре кристаллы солей имели ориентацию, что особенно ярко можно показать на примере нитрата бария на подложке MgO ориентации $\langle 100 \rangle$ (рис. 2.21), ввиду весьма близкого совпадения параметров их кристаллических решеток. Крестообразная форма кристаллов в присутствии полимера связана с многократным

последовательным двойникованием от граней первичных кристаллов, которые при этом имели на монокристаллической подложке одинаковую ориентацию в отличие от аморфной. В процессе термообработки пленок вокруг первичных ориентированных кристаллитов наблюдалась зона, где проявлялся вторичный кристаллизационный эффект (рис. 2.21) (рекристаллизационный фронт) солевых и возникающих оксидных фаз. Синтезируемая далее фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ также наследовала ориентированное положение кристаллитов (рис. 2.22). Текстура блоков YBC, перпендикулярная подложке, прослеживалась и для нескольких последующих слоев пленки. Данное явление весьма существенно для практического использования при получении ориентированных сложнооксидных пленок.

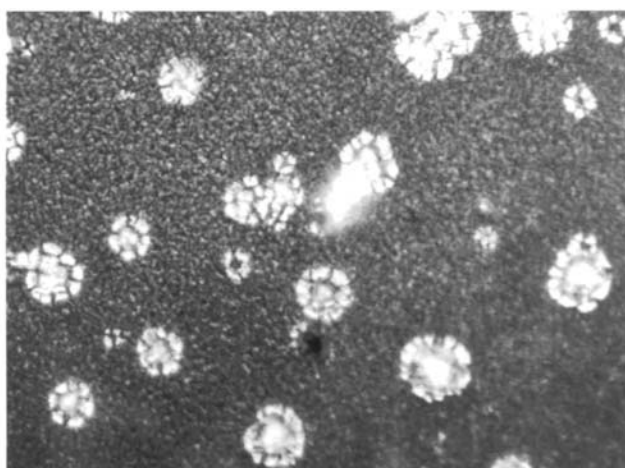


а

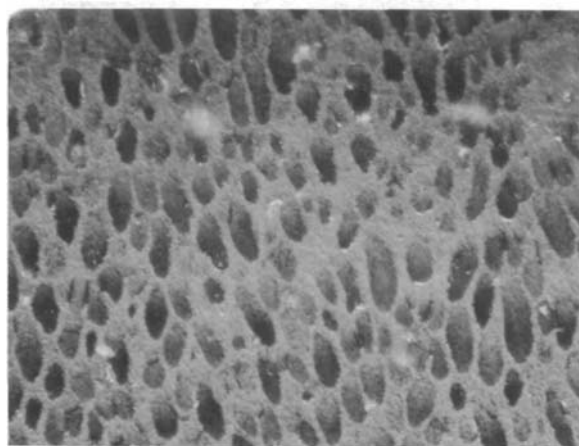


б

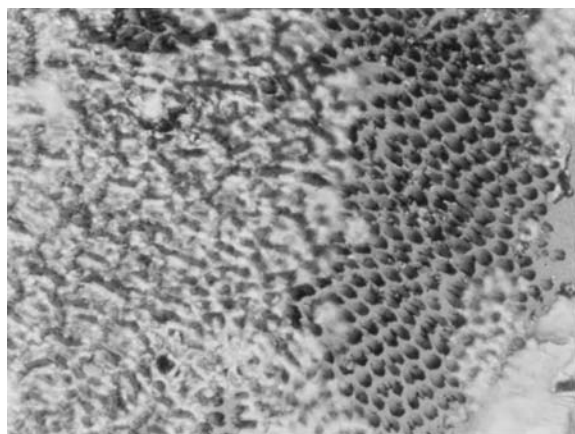
Рис. 2.21. Кристаллизация солевых компонентов (нитратов) в пленках ПВС: **а** - на стекле, 200 \times ; **б** - на монокристаллической подложке MgO, 100 \times .



а



б



В

Рис. 2.22. Стадии образования ориентированной пленки YBC из полимерно-солевой композиции. а - 500°C 600°C ; б - 1000°C 700°C ; 500°C 700°C после повторного нанесения пленки.

2.1.3. Взаимодействие полимеров с анионными формами. Строение полимерно-солевых комплексов.

Как мы отмечали выше, кислородсодержащие ионы d-металлов имеют достаточно сложное строение, которое определяет специфику взаимодействия с полимерными компонентами, ряд свойств, присущих образующихся молекулярных комплексов, химизм их термодеструкции. В зависимости от кислотности среды и концентрации солевого компонента в водных растворах могут существовать анионные, нейтральный или катионный формы кислородсодержащих ионов, как видно на рис. 2.23, 2.24 [48, 49]. При подкислении растворов могут осуществляться взаимные переходы форм ионов: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$, и далее $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$. Для ванадатных ионов: $4\text{VO}_3^- \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$. Отметим, что различные формы ионов способны к комплексообразованию с полимерными макромолекулами [50, 51].

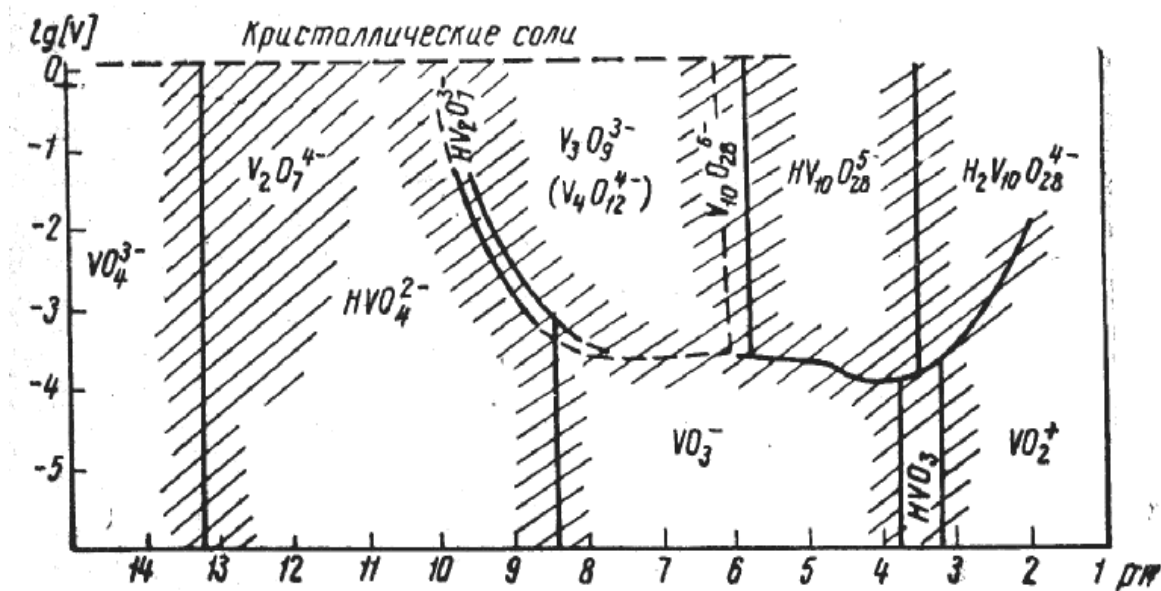


Рис. 2.23. Диаграмма состояния ионов V(v) в водных растворах при комнатной температуре.

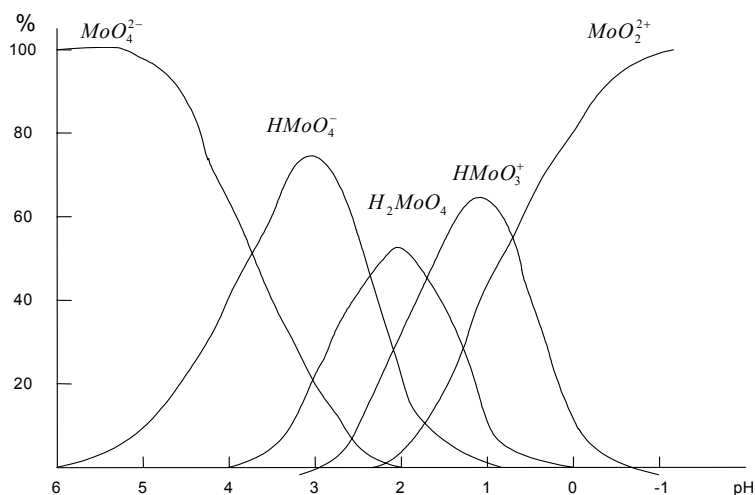


Рис 24 Диаграмма распределения молибдена(VI) между различными формами в зависимости от pH

Комплексом физико-химических методов, включающих кондуктометрические исследования, спектрофотометрический (в УФ, визуальной и ИК области), рентгенофазовый, гравиметрический и термический анализ, микроскопию, изучены композиции на основе водорастворимых полимеров (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, метилцеллюлоза) и анионных форм d-металлов (молибдаты, вольфраматы, ванадаты). Композиции исследовались в изотермическом режиме (при комнатной температуре), начиная со стадии приготовления соответствующих водных растворов, и, заканчивая образованием полимерно-солевых пленок, а также в политермическом режиме при нагревании.

В ходе кондуктометрических исследований [50] при изменении концентрации солей в растворах зафиксированы переходы одних форм ионов в другие: перегибы на кривых концентрационной зависимости эквивалентной проводимости $\lambda = f(c^{1/2})$. Обнаружены также ассоциативные взаимодействия соль-полимер: экстремумы функции $\lambda = f(c^{1/2})$, аналогичные наблюдаемым для ассоциации катионов металлов с полимерами (табл. 2.10). Оценочное соотношение коэффициентов диффузии было сделано по уравнению Нернста-Эйнштейна, а электрической подвижности анионов по формуле:

$$U_i = \lambda_{\infty} t_i / F,$$

где λ_{∞} - эквивалентная проводимость, определенная экстраполяцией при $c \rightarrow 0$;
 t_i – число переноса.

Оценки сделаны, исходя из предположения о менее связанном состоянии ионов аммония солевых форм при возникновении комплексов. Уменьшение электропроводности полимерно-солевых растворов было отнесено за счет снижения подвижности полианионов и их чисел переноса. Заряд полимерно-солевых комплексов определяется отрицательным зарядом ассоциированного полианиона. Коэффициент диффузии молибдат-ионов при их концентрации $0,225 \text{ моль/м}^3$ в водном растворе составил $4,18 \cdot 10^{-7}$, а в растворе ПВС – $3,36 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. При концентрации соли 3 моль/м^3 : $2,42 \cdot 10^{-7}$ и $0,86 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ – соответственно. Значения электрической подвижности для указанных случаев: $6,06 \cdot 10^{-8}$ в воде, $4,91 \cdot 10^{-8}$ в растворе ПВС и $3,51 \cdot 10^{-8}$ в воде, $3,02 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{в} \cdot \text{с}$ в растворе ПВС. При проведении электрофореза полимер, ассоциированный с неорганическими ионами, осаждался на аноде или катоде в зависимости от кислотности среды и знака заряда комплексных ионов металлов [50].

Таблица 2.10.

Концентрации в пересчете на 1 атом d-металла, соответствующие перегибам или максимумам кривых $\lambda = f(c^{1/2})$, для солевых и полимерно-солевых растворов

Наличие полимера	Концентрация соли, моль/л		
	Молибдат аммония	Вольфрамат аммония	Ванадат аммония
Без полимера	$3,60 \cdot 10^{-4}$; $8,05 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$; $6,40 \cdot 10^{-3}$
ПВС	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$6,55 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$; $1,45 \cdot 10^{-2}$
ПВПД	$2,05 \cdot 10^{-5}$; $8,25 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$
МЦ	-#	-#	$1,75 \cdot 10^{-3}$; $4,90 \cdot 10^{-3}$

- Эксперименты не проводились

Наличие полимерно-солевых ассоциатов подтверждено другими методами [1, 50-52]. Данные спектрофотометрии позволили сделать вывод о том, что максимальным образом указанные взаимодействия проявляются в растворах гептамолибдата аммония. При этом на свету образуются комплексы с переносом заряда синего цвета, за счет частичного восстановления ионов d-металла. Аналогичные комплексы с характерной окраской можно было наблюдать со временем и в растворах с другими сочетаниями соль-полимер, а также в пленках. Так, например, окраска пленок ванадата аммония с ПВП переходила из желтой в зеленую, что является свидетельством частичного восстановления d-металла. Частично восстановленное состояние ионов переходных металлов является в указанных комплексах довольно лабильным и степень окисления может обратимо изменяться с обратным обесцвечиванием растворов при окислении. Фотохимические превращения происходят под действием освещения в спектральном диапазоне до 380-400 нм. Под действием световых квантов осуществляется фотоперенос электронов от макромолекул полимера к ионам d-металлов. Механизм таких процессов может быть достаточно сложен [53], и мы не будем здесь на нем останавливаться. Образование радикальных частиц (например, ион-радикалов $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ или радикалов, локализованных на макромолекуле) в ходе фотохимических превращений показано методом ЭПР спектроскопии. Напомним, что фотохимические превращения существенно влияют на взаимную растворимость полимерных и солевых в воде.

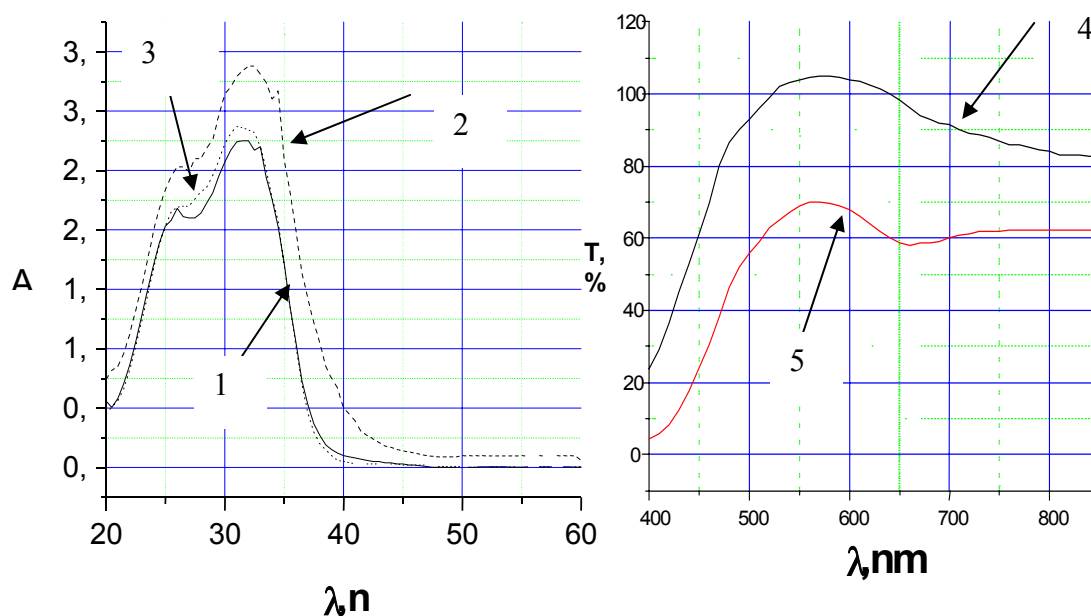


Рис. 2.25. Электронные спектры растворов и плёнок в системе ванадат аммония-ПВС: 1-исходный раствор (конц. $\text{NH}_4\text{VO}_3=0.1$ мас.%, конц.ПВС=9 мас.%) ; 2 – тот же раствор, выдержанный при естественном освещении в течение 4-х недель; 3 - тот же раствор, находившийся в течение 4-х недель в темноте (контрольный); 4 – исходная плёнка (состав раствора для её получения: конц. $\text{NH}_4\text{VO}_3=0.5$ мас.%, конц. ПВС=5 мас.%) ; 5 – та же плёнка, выдержанная при естественном освещении в течение 8 недель.

В ИК-области спектра для пленочных образцов ПВС-молибдат и ПВС-вольфрамат аммония наблюдали смещение линий, относящихся к колебаниям атомных группировок ПВС (табл. 2.11). Подобное смещение в более длинноволновую область трактуется как свидетельство ассоциации полимера с другими ионами или молекулами в комплексные соединения. В УФ-области спектра происходило увеличение длины волны максимумов поглощения соответствующих ионов в растворе с полимером с одновременным уменьшением их интенсивности по сравнению с чисто водно-солевыми растворами (табл. 2.12 рис. 2.25). Данный факт также хорошо укладывается в общее русло рассуждений о возникновении полимерно-солевых комплексов. Основным механизмом образования комплексов считается установление

водородных связей между концевыми атомами кислорода координационных полиэдров d-металлов и функциональными группами полимера.

Таблица 2.11.

Частоты колебаний (см^{-1}) атомных группировок ПВС в ИК-спектрах полимерно-солевых композиций (пленок)

Состав пленок	Группировки		
	Карбонил	Алкеновые атомы углерода	Алкеновые атомы углерода, сопряженные с карбонилом
ПВС	1700-1710	1640-1650	1560
ПВС+молибдат аммония	1680	1620-1630	1530
ПВС+вольфрамат аммония	1680-1700	1620-1650	1560

Таблица 2.12.

Сравнение электронных спектров полимерно-солевых растворов и растворов чистых компонентов

Полимер	Частоты максимумов поглощения, см^{-1}			
	Соли			
	Молибдат аммония	Вольфрамат аммония	Ванадат аммония	Без солей
Без полимеров	41670 29850	40000	40000 28170	
ПВС	34480** 31750** 29850** 15040** 34480*** 29850***	33900	34480 28170	49380 37040 30300
ПВПД	35710	35710	35710 26880	44440
МЦ	35090 31250	- *	35090 28170	48780

* - Эксперименты не проводились

** - Восстановленная форма

*** - Окисленная форма

Оценочные расчеты по результатам измерения физико-химических свойств полимерно-солевых композиций [50, 51. 54] показали, что при ассоциации молибдата с ПВС в первичные комплексы на 1 звено полианиона приходится соответственно порядка 100 функциональных групп полимера. В системе с ПВП это отношение составляет около 200, т.е. в два раза больше. Расчет по другому экстремуму для последней системы дает приблизительно кратное значение (400-450). Оценка данных по системе вольфрамат-ПВС дала значения близкие к молибдатной или несколько ниже – 90. Интересно, что для ассоциации вольфрамат-ПВП получены данные также отличающиеся в два раза – 180. Сходное явление наблюдали и в системах ванадат-ПВС, ванадат-ПВП: 70 и 140 – соответственно. Это говорит в пользу образования спиральных структур полимеров вокруг полианионов.

При помощи метода молекулярной механики была создана модель строения полимерно-солевых комплексов (рис. 2.26). Показано, что, аналогично рассмотренным выше полимерно-солевым системам, включающим ионы меди, для полианионных систем также выгодно неоднородное распределение ионов между полимерными цепями и вдоль каждой цепи [55]. Это распределение максимальным образом зависит от энергии взаимодействия между полианионами, количества активных функциональных групп. Энергетический выигрыш при комплексообразовании обеспечивается энтропийным фактором за счет кооперативных процессов взаимодействия.

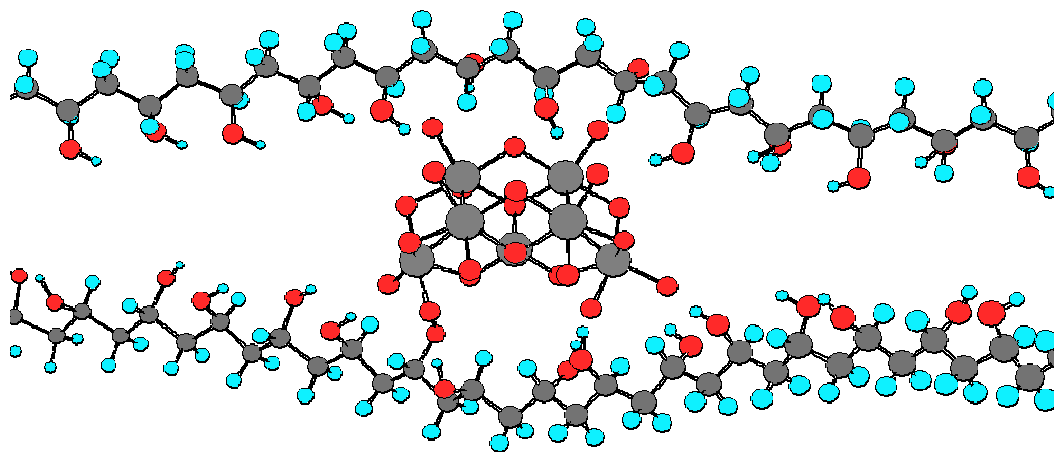


Рис. 2.26. Строение полимерно-солевого комплекса гептамолибдата аммония и поливинилового спирта.

Рентгенофазовый, микроскопический и кондуктометрический анализ (при удалении растворителя из пленок) свидетельствовали о практически полном подавлении кристаллизации собственно солевых компонентов при достаточных высоких концентрациях полимеров. Имеющиеся фазы, например, в композициях с ПВС, не давали рентгеновских дифракционных пиков, характерных для исходных солей. Обнаружено явление упорядочения структуры полимера в пленках, содержащих полианионные соли. Макромолекулы приобретают за счет комплексообразования наведенную жесткость. Вытянутые форму полимерных цепей дают возможность возникновения структур, сходных с жидкокристаллическими. На рентгеновских дифрактограммах эти структуры проявляются наличием одиночных узких дифракционных линий на фоне аморфного гало полимера (рис. 2.27). Известно, что такие полимеры как ПВП, при выделении из водных растворов не имеют кристаллического характера, поэтому в чистом виде подобных рефлексов не дают. Концентрационные зависимости динамической вязкости полимерно-солевых растворов (рис. 2.28) сходны с такими зависимостями для жидкокристаллических систем. Минимум вязкости

соответствует образованию максимального количества мезоморфных (анизометрических) ассоциатов в растворах. Дальнейшее повышение вязкости отвечает переходу в гетерогенное состояние с гелеобразованием. Таким образом, области существования мезоморфных образований примыкают к области гомогенных растворов, которые приведены на диаграммах фазового состояния соответствующих полимерно-солевых систем.

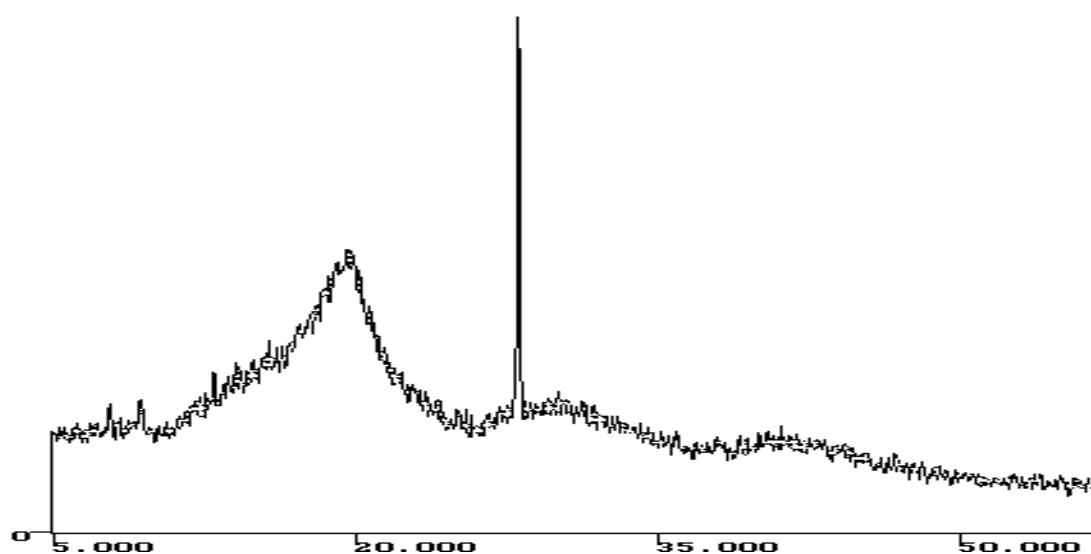


Рис. 2.27. Рентгеновская дифрактограмма (в $\text{CuK}\alpha$ -излучении) полимерно-солевой композиции вольфрамат аммония - ПВС (2 и 10 % мас. соответственно).

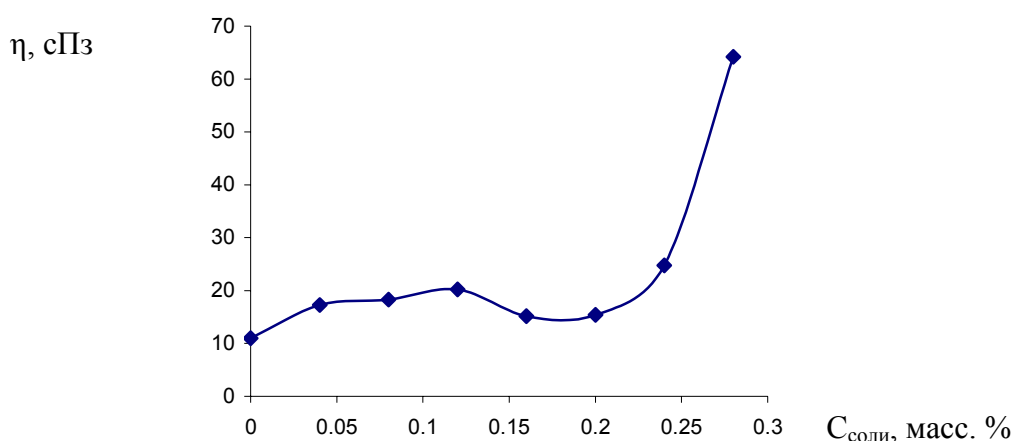


Рис. 2.28. Зависимость динамической вязкости раствора поливинилового спирта (4 мас. %) от содержания ванадата аммония.

Литература.

1. Сафронов А.П., Габдрафикова Ю.М., Ухалина О.Л., Остроушко А.А. Энтальпия комплексообразования поливинилового спирта и поливинилпирролидона с ионами меди и кадмия в водном растворе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т.46. №5. С.867-874
2. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций. Дисс. ... докт. хим. наук. М.1996. 205с.
3. Остроушко А.А., Юшкова С.М., Коридзе Н.В. и др. Влияние комплексообразования на физико-химические свойства полимерно-солевых растворов // Журн. неорган. хим. - 1993. - Т.38. - No.6. - С.1081-1084.
4. Остроушко А.А., Слинкина М.В., Волосенцева Л.И. и др. Изучение миграции катионов в полимерно-солевых композициях на основе поливинилового спирта // Журн. физ. хим. - 1993. - Т.67. - No.11. - С.2267-2270.
5. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т.1-2.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1977. Т.1-3.
7. Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И., Остроушко И.П. Журн. неорган. хим. 1993. Т.38. No.4. с.823-827.
8. Haefer R.A. Oberflaechen- und Duennschichttechnologie. - Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1987. - v.1.
9. Липатов Ю.С. Коллоидная химия. - Киев: Наукова думка, 1984. - 344с.
10. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия, 1974. - 391с.
11. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. - М.: Химия, 1977. - 352с.
12. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. - М.: Химия, 1971. - 344с.
13. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смияга В.П. Адгезия твердых тел. - М.: Наука, 1973. - 279с.
14. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983. 208с.

15. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х. и др. Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата: Наука, 1988. 176 с.
16. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303с.
17. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982. 192с.
18. Hojo N., Shirai H., Hayashi S. J. Polim. Sci., Polim. Symp., 1974. №47. p.299.
19. Sumita O., Fukuda A., Kuze E. J. Polim. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978. v.16. p.1801.
20. Толмачева В.И., Найден В.И., Бугорский П.С. В кн. Карбоцепные полимеры. М. 1977. С.121.
21. Kuhn W. Z. Naturforsch. 1963. v.18A. p.112.
22. Hojo N., Shirai H. Nippon Kagaku Kaishi. 1972. №11. p.2223.
23. Biedermann H.G., Graf W. Z. Naturforsch. 1974. B.296. S.65.
24. Biedermann H.G., Graf W., Steininger F. Chem. Ztg. 1976. B.100. S.141.
25. Biedermann H.G., Graf W., Chem. Ztg. 1974. B.98. S.208.
26. Biedermann H.G., Graf W. Makromol. Chem. 1976. B.177. S.631.
27. Nasrallah E.T. Polymer. 1979. v.20. p.1531.
28. Hojo N., Shirai H. Nippon Kagaku Kaishi. 1972. №7. p.1316.
28. Popov A.A., Veinstein E.F., Entelis S.G. J. Macromol. Sci. 1974. v.A11. p.859.
29. Сокольникова Л.Г., Габриелян Г.А., Конкин А.А. Высокомол. соедин. 1967. Т.А9. с.158.
30. Байгишанов Е. и др. В кн. Комплексная переработка мангышлакской нефти. Алма-Ата. 1972. с.139.
31. Медведь З.Н., Жигалова Н.Н. Высокомол. соедин. 1978. Т.Б20. с.524.
32. Panayotov I.M. et. al. J. Polim. Sci., Polym. Chem.. Ed., 1980. v.18. p.3059.
33. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М. и др. Справочник по химии полимеров // Киев: Наукова думка, 1971. - 536с.
34. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М: Изд. иностр. лит., 1963. - 590с.

35. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965. - 216с.
36. Лященко А.К., Лилеев А.С., Палицкая Т.А., Остроушко А.А. Диэлектрические релаксационные характеристики воды в смешанных растворителях вода-поливиниловый спирт и вода-поливинилпирролидон // Журнал физической химии. 2001. Т.75. №2. С.257-262.
37. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
38. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 235с.
39. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
40. Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений. - М.-Л.: Госхимиздат, 1951. - 207 с.
41. Палицкая Т.А. Физико-химический анализ формиатных систем и синтез ВТСП материалов из водных растворов формиатов. Автореф. ... канд. хим. наук. М. 1995. 23с.
42. Палицкая Т.А., Лилеев А.С., Лященко А.К., Портнова С.М. В кн. Тез. докл. XXX научн. конф. Российск. ун-та дружбы народов по пробл. матем., физ. и хим. М. 1994.
43. Дерягин Б.В., Леви С.М. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. М.: Изд. АН СССР, 1959. 208с.
44. Краткая химическая энциклопедия. - М.: Сов. энциклопедия, 1965. - Т.4. - С.1136-1137.
45. Химическая энциклопедия. - М.: Российская энциклопедия, 1992. - Т.2 - С.760-763.
46. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974. - 269с.
47. Остроушко А.А., Миронова Н.В., Остроушко И.П., Петров А.Н. Кристаллизация солевых компонентов в полимерных пленках при синтезе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Журн. неорган. хим. - 1992. - Т.37. - No.12. - С.2629-2631.

48. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.
49. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / Отв. редактор Швейкин Г.П. / Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Вып. 24. Свердловск: Академия наук СССР, Уральский научный центр, 1971. 191с.
50. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Изучение полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов // Журн. неорган. хим. 1998. Т.44. №6. С. 923-929.
51. Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Попов К.А. Изучение процессов образования молекулярных суперкомплексов анионов d-металлов (Mo, W) с поливиниловым спиртом в водных растворах // Журн. неорган химии. 2000. Т.45. Вып.4. С.712-718.
52. Лященко А.К., Лилеев А.С., Палицкая Т.А., Остроушко А.А. Диэлектрические релаксационные характеристики воды в смешанных растворителях вода-поливиниловый спирт и вода-поливинилпирролидон // Журнал физической химии. 2001. Т.75. №2. С.257-262.
53. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. Особенности фотохимических реакций в полимерно-солевых композициях, содержащих гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт // Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. №7. С.1138-1142.
54. Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Могильников Ю.В. Строение и свойства молибдатных и вольфраматных комплексов поливинилового спирта // Журн. общей химии. 2002, Т.72, Вып.1, С.3-11.
55. Остроушко А.А., Зубарев А.Ю., Бублик И.В., Сенников М.Ю., Искакова Л.Ю., Сафронов А.П. Моделирование и расчет процессов ассоциации кислородсодержащих полианионов и неионогенных полимеров // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49. №7. С.1123-1128.

3. Процессы, сопровождающие синтез оксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Процессы, сопровождающие синтез сложных оксидов из полимерно-солевых композиций обычно протекают стадийно, каждая из стадий сопровождается достаточно сложными явлениями. Они включают, в частности, удаление растворителя и формирование полимерно-солевого пленочного прекурсора, возможные кристаллизационные явления, термическое разложение компонентов, которое может сопровождаться аморфизацией системы, создание структуры сложного оксида за счет кристаллизации из аморфной фазы или твердофазных реакций, рекристаллизация продукта при дальнейшем повышении температуры.

3.1. Диаграммы фазового состояния полимерно-солевых систем.

Знание диаграмм фазового состояния полимерно-солевых систем [1-11] – одна из важнейших составляющих успешной реализации синтеза сложнооксидных материалов, на что мы указывали выше. Рабочий полимерно-солевой раствор обычно представляет собой гомогенную систему. При удалении растворителя мы двигаемся по лучу, направленному от вершины фазового треугольника, обозначенного на диаграммах “вода”, к его стороне, на которой лежат вершины “соль” и “полимер”, соотношение последних остается постоянным. При этом мы можем на пути к высушенной композиции оставаться в гомогенной области или проходить гетерогенные зоны, где может сильно нарушиться гомогенность системы, например, произойдет кристаллизация солевого компонента. Это способно приводить к неоднородному распределению компонентов в прекурсоре и конечном продукте. Следовательно, максимально пригодными для получения сложнооксидных материалов с заданными свойствами являются системы с достаточно широкой областью гомогенности. Понятно при этом, что кинетические факторы, о которых мы говорили выше, способны замедлить или предотвратить кристаллизацию солей.

На рис. 3.1-3.3 приведены диаграммы поливинилового спирта и поливинилпирролидона с часто используемыми для синтеза сложных оксидов нитратами лантана, меди. Видно, что диаграммы с ПВС имеют гетерогенную область по причине ограниченной растворимости поливинилового спирта в воде. Наиболее широкой областью гомогенности обладают диаграммы с ПВП. При повышении температуры растворимость ПВС в воде увеличивается и возможен переход от относительно разбавленных растворов к концентрированным полимерно-солевым прекурсорам без нарушения гомогенности. Однако следует учитывать существование явления аморфного или жидкостного расслоения, когда система расслаивается на две жидкости с разным соотношением соли и полимера. Аморфное расслоение проявляется для систем с поливинилпирролидоном и солями лантана, меди при комнатной температуре. При этом для соли меди предполагается наличие верхней критической точки расслоения. Для системы с гептамолибдатом аммония аморфное расслоение имеет нижнюю критическую точку (рис. 3.4). Пояснения по этой диаграмме даны ниже.

В системе имеется одно поле (1) гомогенных составов, расширяющееся по мере приближения к обеим вершинам фазового треугольника. За пределами гомогенного поля происходит кристаллизация солевого компонента (области 2 и 3), и присутствуют жидкая и твердая фазы. Особенностью системы с поливинилпирролидоном является наличие жидкостного или аморфного фазового расслоения (область 4), т.к. солевой электролит в достаточной для этого концентрации оказывает высаливающее действие на полимер, склонный к коацервации. Расслоение достигается при некотором критическом содержании гептамолибдата аммония. Одна жидкая фаза расслаивается на две, а кристаллы соли сосуществуют с ними (область 5) или отсутствуют (4) в зависимости от соотношения концентраций компонентов и температуры. Таким образом, в системе гептамолибдат аммония – поливинилпирролидон – вода наблюдается сочетание одновременно двух типов фазового расслоения: аморфного и аморфно-

кристаллического. При разделении на две жидкости происходит помутнение образцов, а затем жидкие фазы ввиду разной плотности образуют два слоя с четкой границей раздела.

Изучение влияния температуры на процессы аморфного и аморфно-кристаллического расслоения показало, что при более высоких температурах (например, 70°C) область сосуществования жидких фаз расширяется, что отражено на диаграмме фазовых состояний проекцией на сечение, полученное при комнатной температуре (пунктирная линия). Поле кристаллизации соли в этих условиях охватывает меньшую площадь за счет увеличения ее растворимости. При 15°C напротив жидкостного расслоения не наблюдали для составов, отмеченных темными звездочками. Если провести условный разрез диаграммы состав – температура по линии А-Б, то можно полагать, что существует температура, выше которой кристаллизация соли не происходит. Также возможно существование температуры, ниже которой отсутствует жидкостное расслоение. Фазовые соотношения в изученной системе определяются, таким образом, пересекающимися в пространстве диаграммы состав - температура объемными фигурами фазового расслоения двух типов, имеющими соответственно верхнюю и нижнюю критические точки. Сверху и снизу эти фигуры в принципе могут быть ограничены температурой кипения и замерзания соответствующих составов. Область кристаллизации соли ограничена в пространстве поверхностью, наклоненной верхней частью в сторону вершины, принадлежащей чистой соли. При изменении общего состава по линии А-Б в зависимости от температуры можно предположить различное изменение фазового состава, которое зависит от глубины температурного минимума области аморфного расслоения. Так при движении по линии T_1 мы будем иметь в равновесии кристаллы соли и растворы разного состава. При более высокой температуре T_2 от гомогенного раствора мы придем к другому раствору, более богатому полимером, через область кристаллизации соли. При T_3 при пересечении соответствующих линий в растворах будет наблюдаться выделение кристаллов, появление и

исчезновение жидкостного расслоения, исчезновение кристаллической фазы. Для T_4 кристаллизация и жидкостное расслоение должно происходить практически одновременно. На T_5 раствор сначала расслоится по жидкостному типу, а затем появятся кристаллы, уменьшение количества фаз пойдет в обратном порядке. При T_6 будет наблюдаться и исчезать только второй слой жидкости, а кристаллы выделяться не будут. Рассмотрение последовательного изменения фазового состояния при повышении температуры для разных составов, взятых на линии А-Б, показывает, что аналогичным образом будет наблюдаться несколько различных процессов.

Для системы поливиниловый спирт – нитрат лантана жидкостного расслоения не наблюдали до температуры кипения растворов, а в системе с гептамолибдатом аммония (рис. 3.5) также имелась нижняя критическая точка расслоения по аналогии с системой, приведенной на рис. 3.4. На растворимость солей ванадия, вольфрама, молибдена оказывают влияние фотохимические реакции частичного обратимого восстановления ионов d-металла [8]. Растворимость восстановленных форм в комплексе с полимерным компонентом как правило выше (рис. 3.4, 3.6).

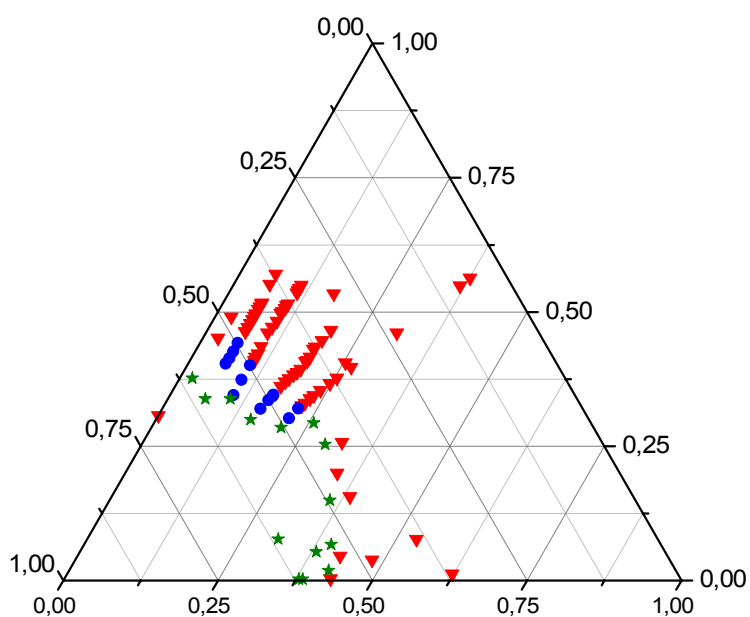


Рис. 3.1. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы нитрат лантана – поливинилпирролидон – вода. 1 – область существования гомогенных

воднополимерносолевых растворов (соответствующие составы экспериментальных образцов обозначены треугольниками); 2 – область жидкостного расслоения (кружочки); 3-трехфазная область сосуществования двух жидких фаз и кристаллов соли (звездочки).

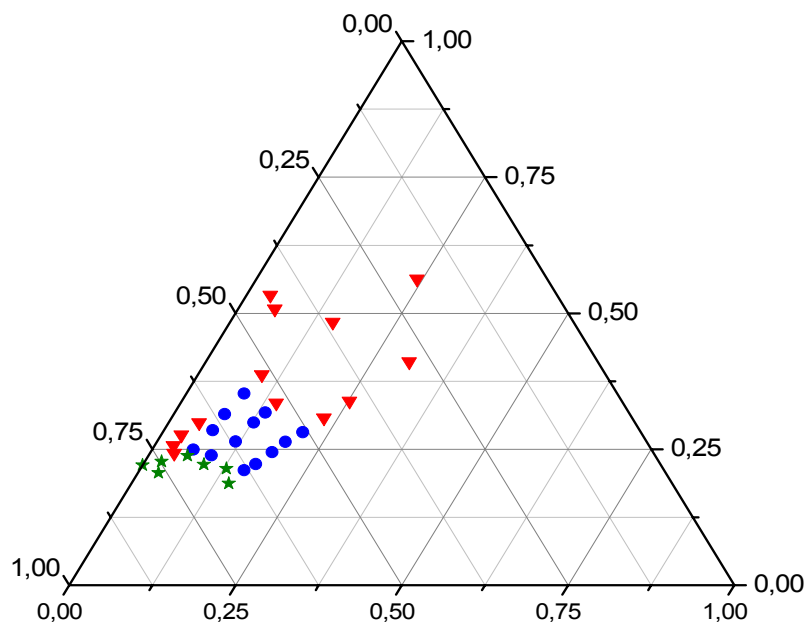


Рис. 3.2. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы нитрат меди – поливинилпирролидон – вода. Обозначения те же, что и на рис. 1.

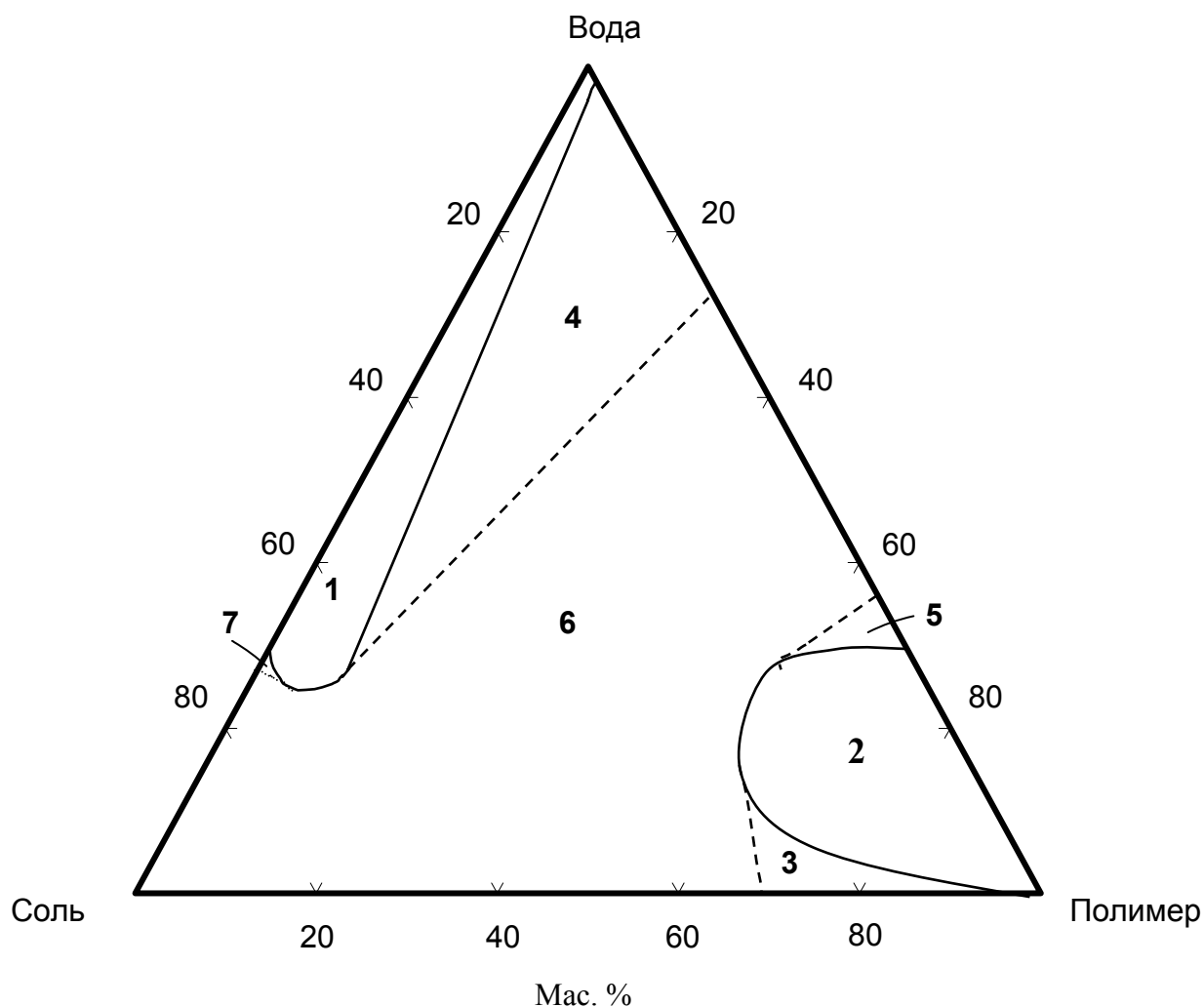


Рис. 3.3. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – поливиниловый спирт – вода при комнатной температуре. 1, 2- области гомогенных растворов (водного и на основе полимера), 3, 4, 5, 7 – двухфазные области (с кристаллизацией соли – 5,7, гелеобразованием – 4, капельными включениями в полимерной матрице), 6 – трехфазная область с одновременным гелеобразованием и выпадением кристаллической соли.

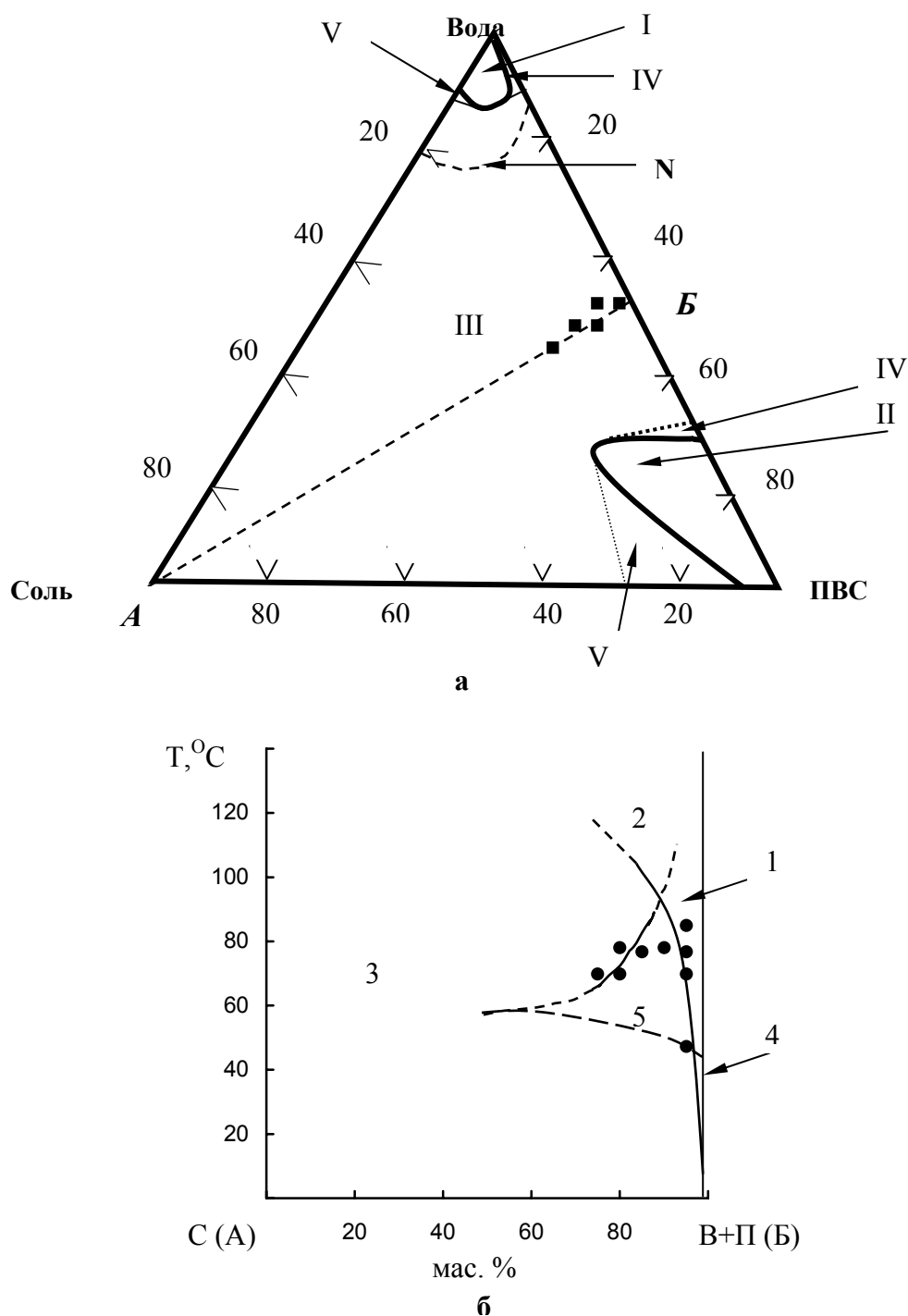


Рис. 3.5. Условное политермическое сечение (б) по линии АБ диаграммы фазового состояния (а) системы гептамолибдат аммония – поливиниловый спирт – вода [7]: I, II и 1 – гомогенные растворы; III, 3 – область существования двух растворов и кристаллической солевой фазы; IV, 2 и 4 – двухфазные области существования растворов; V, 5 – область, где имеются кристаллы соли и раствор. Квадратами обозначены составы исследованных образцов (а), кружками – экспериментальные точки (б). N – границная линия растворимости в воде полимерных и солевых компонентов, использованных в работе [1].

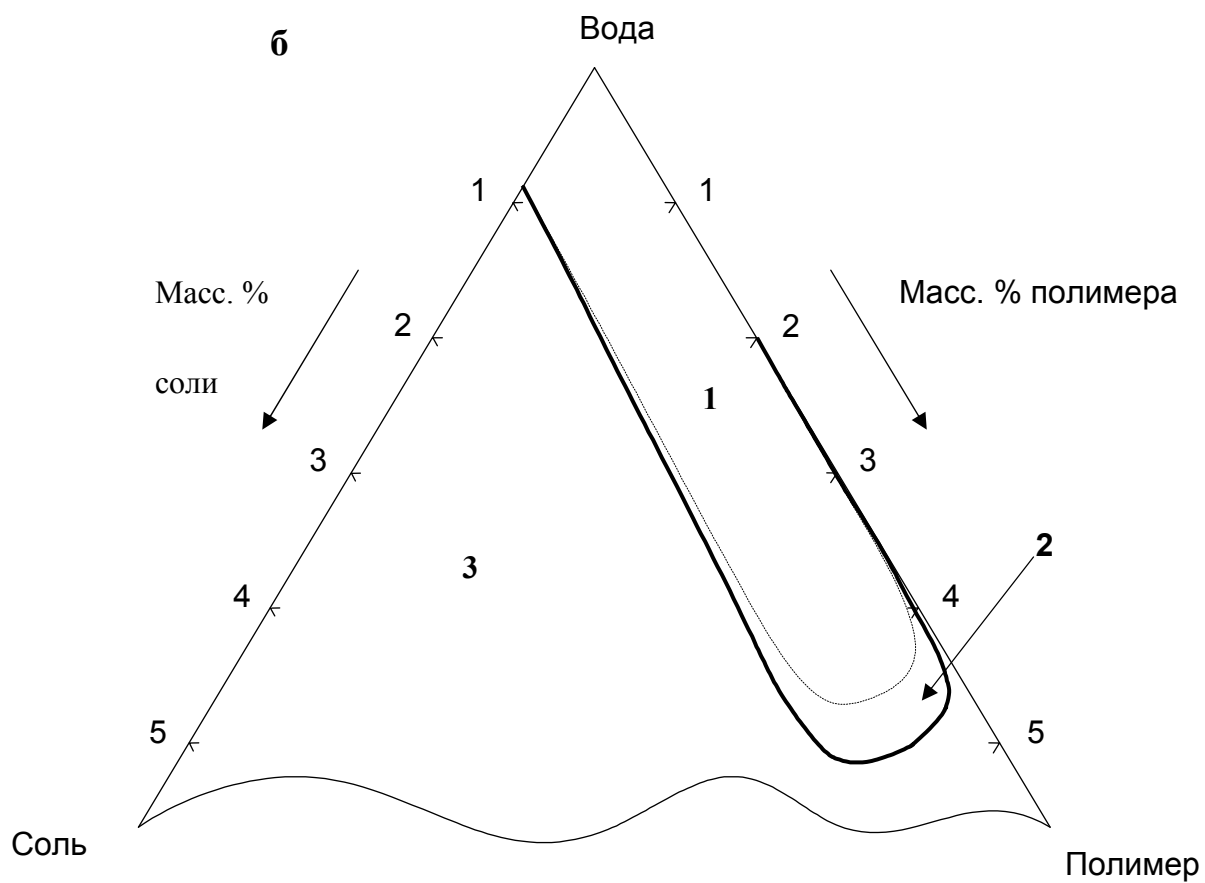
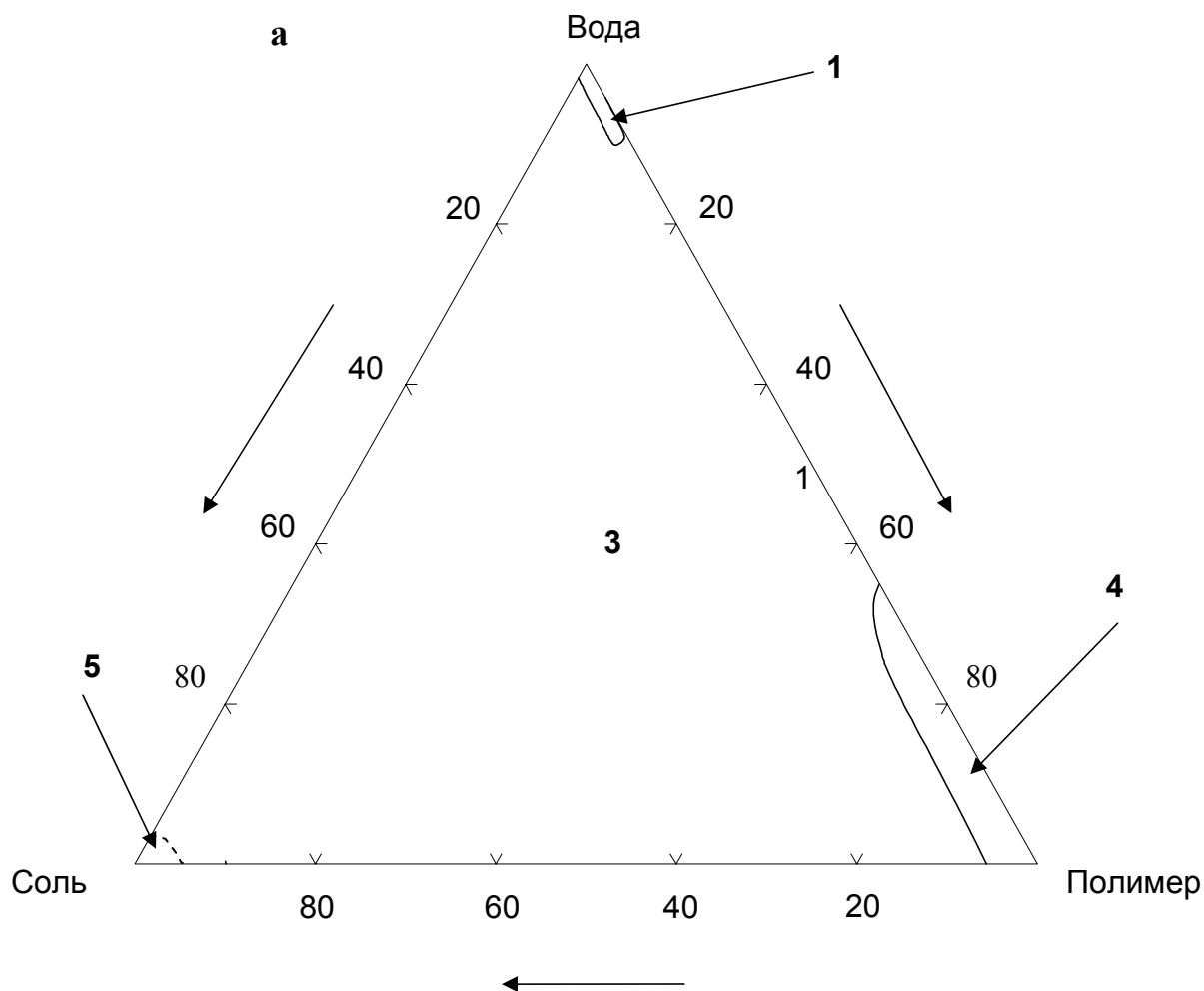
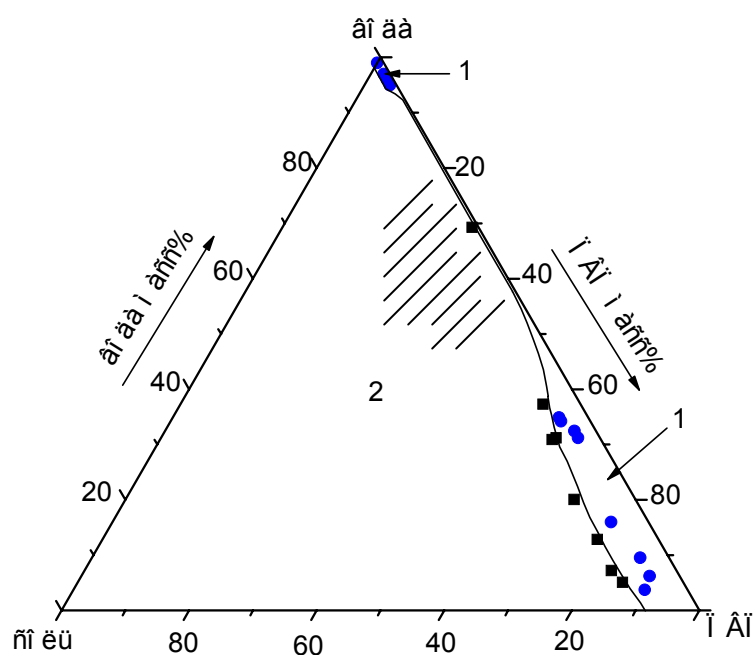


Рис. 3.6. Диаграмма фазовых соотношений в системе ванадат аммония - поливиниловый спирт – вода при комнатной температуре: 1 – область гомогенных водных растворов при естественном освещении; 2 – то же после воздействия ультрафиолетового излучения; 3 – гетерогенная область; 4 – область гомогенных растворов на основе поливинилового спирта; 5 – полимерно-солевые комплексы на основе ванадата аммония.

Диаграммы фазового состояния таких солей с относительно невысокой растворимостью, как метаванадат аммония, додекавольфрамат аммония, имеющих значение для синтеза катализаторов, обладают непрерывной узкой зоной гомогенных растворов с ПВП (рис. 7, 8) и ограниченной областью существования водных растворов с ПВС (рис. 6).



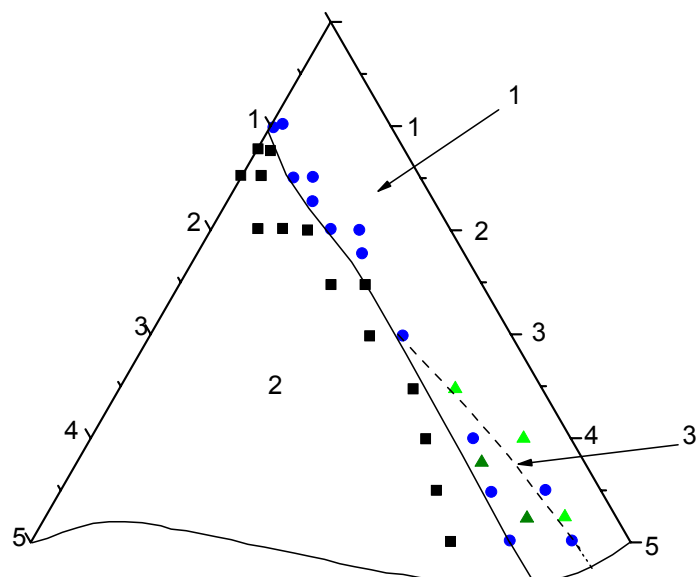


Рис. 3.7. Диаграмма фазового состояния системы ванадат аммония – поливинилпирролидон – вода (а) и ее фрагмент (б), концентрация компонентов выражена в мас. %. 1 - область гомогенных растворов; 2 – гетерогенная область сосуществования фазы соли и раствора; 3 – граница области гомогенности в отсутствие воздействия света. Квадратиками обозначены составы гетерогенных образцов, кружками – гомогенных, светлыми треугольниками – гомогенных после выдержки в темноте, темными – гетерогенных в отсутствие воздействия света. Заштрихована зона возникновения окрашенных осадков за счет фотохимических превращений и сольволиза [9].

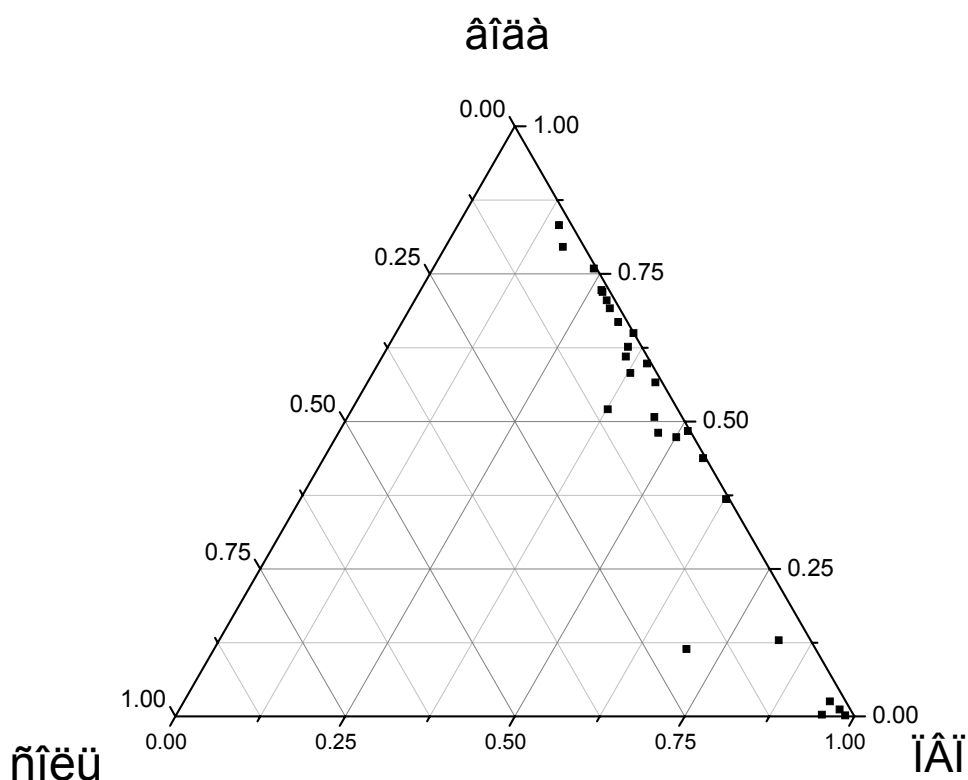


Рис. 8. Диаграмма фазового состояния системы вольфрамат аммония – поливинилпирролидон – вода, содержание компонентов дано в массовых долях. 1 - область гомогенных растворов; 2 – гетерогенная область сосуществования фазы соли и раствора.

Анализируя различные типы изученных диаграмм фазового состояния полимерно-солевых систем можно сделать определенные выводы. В системах с ограниченной взаимной растворимостью полимерного компонента и воды, как правило, существуют изолированные области растворов на водной и полимерной основе. К ним примыкают двухфазные области, где помимо раствора наблюдаются солевые кристаллы или наличие фазы, обогащенной полимером (гель в случае поливинилового спирта). Среднюю часть концентрационного треугольника изотермического сечения занимает трехфазная область. Для полимеров с неограниченной взаимной растворимостью в воде может быть два основных варианта диаграмм фазового состояния. В случае солей с относительно невысокой растворимостью имеется одна довольно узкая область гомогенных растворов,

остальная часть изотермического сечения относится к двухфазной зоне, где имеются фазы раствора и соли. А когда растворимость соли достаточно высока, возникает область жидкостного расслоения, реализующегося в определенном интервале температур. На диаграммах при этом имеется поле кристаллизации солевого компонента, где кристаллы сосуществуют с двумя жидкими фазами, помимо этого могут быть реализованы двухфазные области сосуществования солевых кристаллов с одним из растворов.

На основе такой систематизации типов диаграмм фазового состояния можно прогнозировать их вид, исходя из физико-химических свойств конкретных компонентов систем. Так можно *a priori* полагать, что для нитратов переходных металлов (марганца, железа, кобальта, никеля, цинка, хрома и др.), которые также используются при синтезе сложных оксидов и обладают высокой растворимостью, в системе с поливиниловым спиртом будут наблюдаться довольно широкие изолированные области гомогенности растворов. А для систем с поливинилпирролидоном будет характерно наличие одного широкого поля существования растворов в сочетании с зоной жидкостного расслоения и трехфазной областью. При этом благодаря высокой комплексообразующей способности полимера по отношению к катионам солей, должно наблюдаться наличие верхней критической точки расслоения. Для систем, содержащих солевые компоненты с более низкой реальной растворимостью, например нитрат бария [12, 13], в сочетании с поливинилпирролидоном должен быть характерен тип системы с более узкой сплошной зоной существования растворов и двухфазным полем. Использование такого прогнозирования дает в частности возможность целенаправленного выбора систем при синтезе сложных оксидов различного состава методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Изучение диаграмм фазового состояния новых систем с учетом прогнозирования их вида может быть осуществлено с меньшими затратами времени за счет сокращения количества необходимых экспериментальных точек.

Как мы отметили выше, ряд систем обладает узкой или ограниченной областью гомогенности, что относится к солям ванадия, вольфрама. По этой причине использовать водные растворы с невысокой концентрацией солей на практике неудобно. Для получения сложнооксидных материалов могут быть с одной стороны использованы растворы, в которых путем осторожного подкисления можно повысить растворимость соли. С другой стороны достаточно интересно использование устойчивых гелей.

Традиционное соосаждение компонентов в виде акваполисоединений с последующим их отделением от маточного раствора, промывкой, сушкой и термообработкой часто бывает затруднено из-за сложности регулирования состава осаждаемых продуктов [14, 15]. Это относится в особенности к случаям, когда имеется необходимость введения в сложный оксид одновременно двух либо нескольких различных катионов или Me. Так акваполисоединения молибдена(VI), вольфрама(VI), ванадия(V) и редкоземельных, щелочных, щелочноземельных элементов, меди(II), кобальта(II) и пр. очень сильно отличаются по растворимости в воде и скорости образования осадков. Часть из них при соосаждении вообще остается в растворе. Кроме того, такой метод может быть связан с наличием промывных вод. В присутствии полимеров смешивание солей (в частности, нитратов) редкоземельных, щелочноземельных элементов в растворах с молибдатами, вольфраматами, ванадатами аммония может быть проведено таким образом, что возникают устойчивые гели и студни с гомогенным распределением компонентов. Это происходит за счет возникновения трехмерных пространственных сеток, где катионы редкоземельных, щелочноземельных элементов служат сшивающими агентами для фрагментов молекулярных комплексов, образованных полианионами Me [16]. Такой метод позволяет получить гомогенные исходные композиции для синтеза сложных оксидов заданного состава, результаты синтеза которых напрямую связаны с устойчивостью соответствующих дисперсионных систем, собственно она и определяет возможность задания требуемого элементного

состава и гомогенность синтезируемых материалов. К примерам синтеза сложного оксида из гелеобразных прекурсоров относится получение катализатора окисления углерода – ванадата лантана-цезия.

При изучении возможностей метода устойчивость полученных гелей и студней оценивали по трем основным критериям: отсутствию макрорасслоения с отделением жидкости в верхней части пробирок; отсутствию компактных твердых осадков; макроскопическому разделению в пленках с появлением неоднородной плотности распределения геля или частиц, различимых под микроскопом. Требованиям устойчивости удовлетворяли гелеобразующие системы, в которых не наблюдали нарушения однородности ни по одному из названных признаков, по крайней мере, в течение двух недель. Рентгенографирование измельченных пленок, полученных в таких системах, показывало отсутствие в них индивидуальных солевых компонентов [16], а синтез сложных оксидов при термообработке происходил чаще всего непосредственно из аморфизированной массы, минуя промежуточное выделение индивидуальных оксидов [16-18].

Устойчивость дисперсных структур определяется рядом факторов, в частности концентрацией полимера и его молекулярной массой, что хорошо иллюстрируется на примере систем, содержащих вольфрамат аммония (таблица 3.1). Стабильность гелей выше для полимера с большей молекулярной массой, образующего исходные растворы более высокой вязкости. Увеличение концентрации полимера при прочих равных условиях также стабилизирует дисперсные системы (рис. 3.9). Существенным фактором является соотношение концентраций солей (рис. 3.10), содержащих соответственно катионы (в частности, лантана(III)) и кислородсодержащие анионные формы d-металлов (молибдена(VI) или ванадия(V)). Это объясняется тем, что при смешивании между собой полимерсодержащих солевых растворов имеются соотношения (точки эквивалентности осадочного титрования), отвечающие их максимальному связыванию [16]. Так, например, в системе молибдат аммония – нитрат лантана такая точка лежит вблизи

содержания лантана 25 мольн. % (в пересчете на La_2O_3). Именно при этой концентрации наблюдается переход от более устойчивых гелей к менее устойчивым с бóльшим содержанием молибдата аммония (в пересчете на MoO_3) с соответствующим перегибом кривой (рис.3.2а). Той же причиной объясняется и зависимость устойчивости гелей от порядка сливания компонентов: при изменении порядка смешивания происходит смещение точки эквивалентности [16]. В частности, для получения устойчивого геля, отвечающего по валовому составу соединению LaVO_4 ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$), необходимо приливать раствор ванадата аммония к раствору нитрата лантана(III) [19]. Точка эквивалентности в этом случае близка к заданному соотношению, при обратном порядке сливания она приближается к соотношению $\text{La}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5 = 1:3$. Следует, однако, отметить, что использование растворов, содержащих полимер, при увеличении концентрации и молекулярной массы последнего дает возможность получения устойчивых гелей в достаточно широких концентрационных пределах. Это расширяет в свою очередь применимость метода по сравнению с чисто солевыми системами для синтеза сложных оксидов, отличающихся по составу от соотношений компонентов в точке эквивалентности.

Таблица 3.1

Устойчивость гелей, полученных из нитратов лантана(III), стронция(II), паравольфрамата аммония* и поливинилового спирта при различных условиях

Молекулярная масса ПВС M _r =15000		Молекулярная масса ПВС M _r =31000÷50000		n:m
Концентрация исходного раствора ПВС, масс. %				
5	10	5	10	
Выпадение осадка	Выпадение осадка со временем	Устойчивый гель	Устойчивый гель	1:1
Выпадение осадка со временем	—	—	—	1:2

Устойчивый гель	Устойчивый гель	Устойчивый гель	Устойчивый гель	1:3
Устойчивый гель**	Устойчивый гель	Устойчивый гель	Устойчивый гель	1:1

*Исходная концентрация солей: нитрат лантана – 0.1636 М, нитрат стронция – 0.1266 М, вольфрамат аммония – 0.004732 М; **рН среды в гелях – 5-7, для последней строки – 1-2; n:m – отношение суммарного объема растворов солей к объему раствора ПВС;

“–” – эксперименты не проводились.

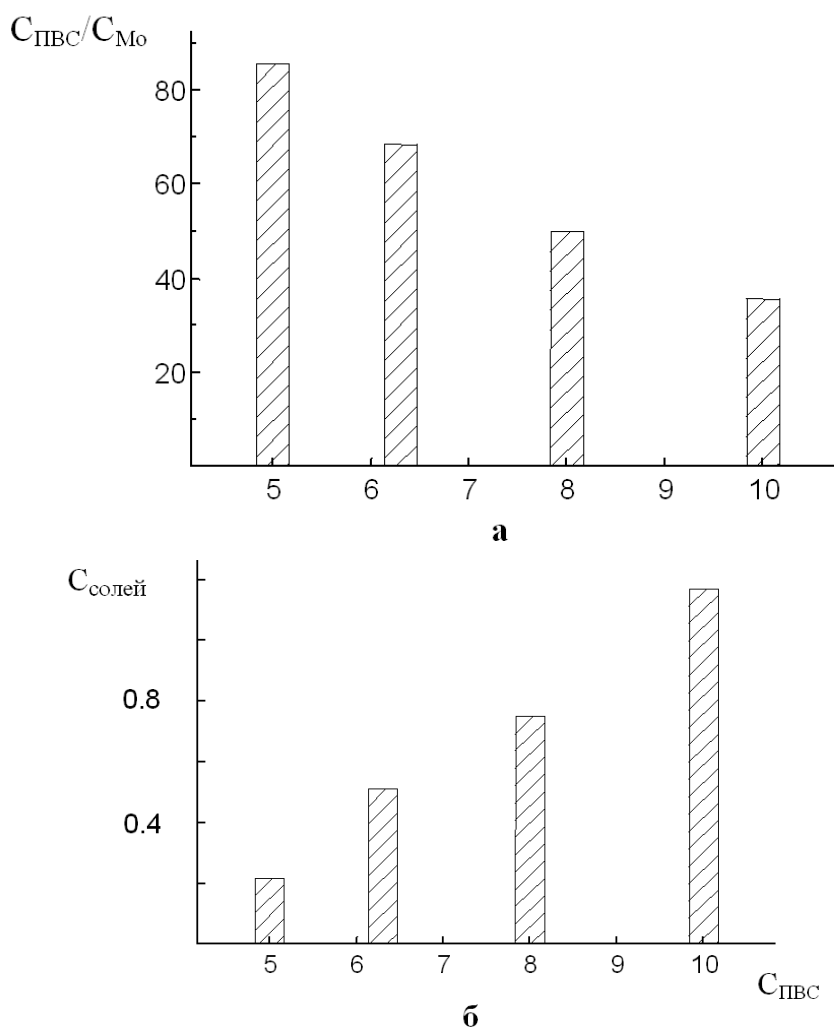


Рис. 3.9. Концентрационные зависимости устойчивости полимерно-солевых гелей в системе гептамолибдат аммония – нитрат лантана(III) при фиксированных атомных соотношениях металлических компонентов $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 3$.

$C_{\text{ПВС}}/C_{\text{Мо}}$ – на рис.1а соотношение мольных концентраций поливинилового спирта (в расчете на одно мономерное звено) и молибдена(VI) (в пересчете на MoO_4^{2-}). $C_{\text{солей}}$ и $C_{\text{ПВС}}$ – концентрация солей и поливинилового спирта в масс. % (рис. 1б).

Область устойчивых гелей заштрихована.

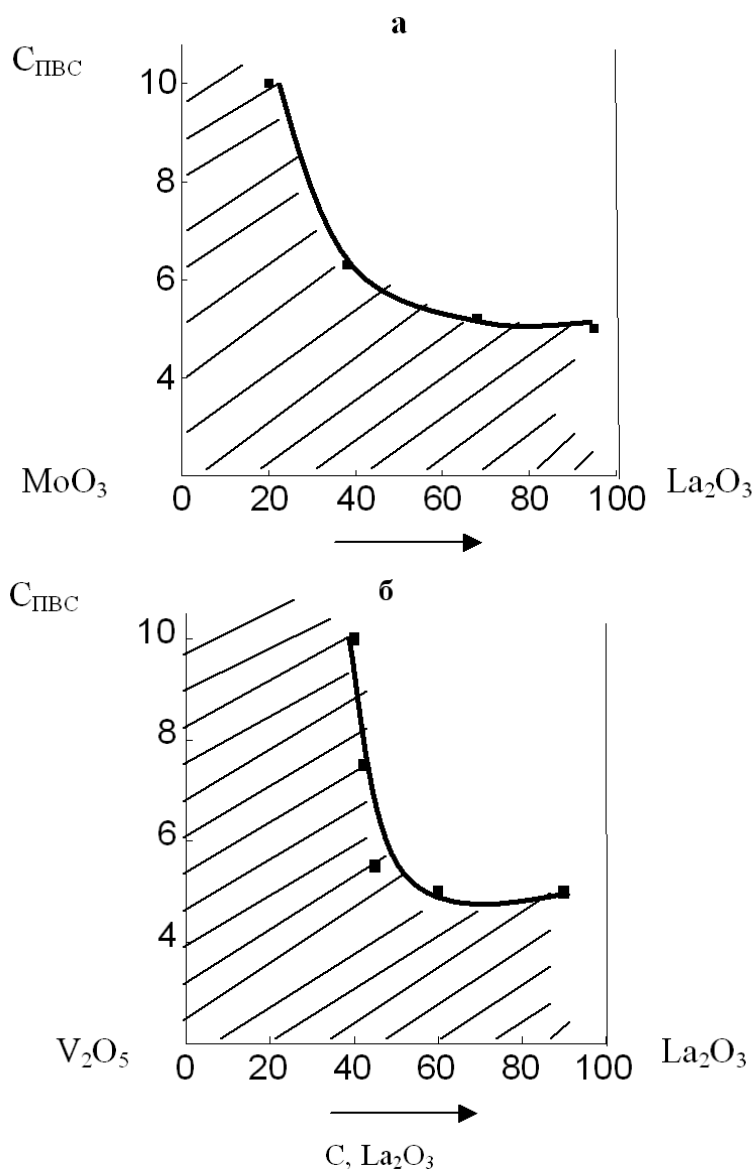


Рис. 3.10. Диаграммы устойчивости полимерно-солевых гелей при суммарном содержании солей 0.35 масс. % в системах гептамолибдат аммония – нитрат лантана(III) (а) и метаванадат аммония – нитрат лантана(III) (б).

$C_{\text{ПВС}}$ – концентрация поливинилового спирта в масс. %; $C, \text{La}_2\text{O}_3$ – содержание La_2O_3 в мольн. %.

Область расслоения гелей заштрихована.

Введение в полимерно-солевые композиции наряду с ионами редкоземельных элементов ионов щелочноземельных или щелочных металлов снижает устойчивость гелей, причиной чего является более высокая растворимость соответствующих молибдатов, вольфраматов, ванадататов [16, 20]. Например, молибдат стронция(II), имеющий большее значение

произведения растворимости, в отличие от молибдата лантана(III) в осадок при сливании растворов соответствующих солей не выпадает. В смешанных композициях соли d-металлов с более высокой растворимостью находятся в дисперсионной среде, а затем переходят в отделившуюся от геля жидкость. Для удержания таких гелей от расслоения также как и в рассмотренном выше примере требуется повышение концентрации полимера или его молекулярной массы. Еще один фактор, снижающий устойчивость дисперсных систем – меньший заряд ионов щелочноземельных металлов по сравнению с редкоземельными, и в силу этого снижение способности выступать в качестве сшивающих агентов при образовании трехмерных пространственных сеток. Тем не менее, удастся получить устойчивые гели с различными соотношениями металлических компонентов при условиях указанных в таблице. Получены устойчивые композиции с атомными соотношениями компонентов La(III) : Sr(II) : W(VI) равными 4:1:7; 2:1:1; 2:3:2; 2:9:4, что соответствует сложным оксидам или твердым растворам $\text{SrLa}_4(\text{WO}_4)_7$; SrLa_2WO_7 ; $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$; $\text{Sr}_9\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{24}$. В некоторых случаях из гелей наоборот выделяются осадки труднорастворимых акваполисоединений (таблица), в этом случае для увеличения стабильности дисперсных систем может быть использовано подкисление среды азотной кислотой. Использование данного приема уменьшает концентрацию кислородсодержащих анионных форм d-металлов за счет их перехода в нейтральные или катионные [14, 16], способность же к комплексообразованию с полимером при этом сохраняется.

В системе ванадат аммония – нитрат лантана(III) замена части ванадия(V) на фосфор(V) (соответствует твердым растворам $\text{LaV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ с x до 0.5 [21]) путем введения фосфата аммония приводила к очень значительному повышению устойчивости гелей вплоть до возникновения резиноподобных студней. Последние обладали характерным свойством таких образований – тиксотропией, т.е. способностью к восстановлению геометрической формы после снятия приложенных напряжений. Они были устойчивы, в том числе и при нагревании до 80-90°C. Здесь прочность сшивки фрагментов

молекулярных комплексов в пространственную сетку была очень велика, что позволяет сделать вывод о влиянии фактора величины эффективного заряда аниона, приходящегося на один атом d-металла или его заместителя (фосфора(V)). Ванадаты, молибдаты, вольфраматы в растворах и твердом состоянии склонны к образованию в значительной степени конденсированных полианионов [14, 22], в которых в комплексный полианион ассоциируются 4, 7, 12 и более координационных полиэдра d-металлов. Связь между этими полиэдрами (обычно искаженными октаэдрами) осуществляется через общие ионы кислорода(II), одновременно принадлежащие двум или трем атомам d-металла. Эффективный заряд в расчете на один атом d-металла оказывается равным или немногим более единицы, например, для анионов $V_4O_{12}^{4-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $W_{12}O_{41}^{10-}$. Фосфат-ионы PO_4^{3-} менее имеют меньшую склонность к конденсации [23], что увеличивает зарядовость формульной единицы и способность к сшивке в пространственные сетки с участием вводимых катионов.

В результате проведенных экспериментов удалось также получить устойчивые в течение времени от одних до нескольких суток гели, соответствующие составам твердых растворов $La_{1-x}Ca_xVF_yO_{4-y}$ (с x до 0.7 и $0 \leq y \leq 0.3$) [21]. Синтезированы твердые растворы со структурой типа монацита $LaV_{1-x}P_xO_4$ (время отжига 6 час при $700^\circ C$), $La_{1-x}Rb_xVO_{4-y}$ с x до 0.5 (4 часа при $700^\circ C$), твердый раствор на основе $SrWO_4$, содержащий 40 мол. % $La_2(WO_4)_3$ со структурой шеелита и $SrLa_4(WO_4)_7$ со структурой типа перовскита (отжиг 9 час, $800^\circ C$).

Устойчивость полимерно-солевых гелей и студней, используемых для синтеза сложнооксидных материалов, содержащих d-металлы (Mo(VI), W(VI), V(V)) определяется, таким образом, рядом факторов, наиболее значимым из которых является природа составляющих металлических компонентов. Существенно повышает устойчивость дисперсных систем увеличение эффективного заряда анионов и катионов. Наличие катионов, образующих растворимые соединения с d-металлами, приводит к снижению устойчивости

гелей и отделению жидкой части, образование акваполисоединений с очень низким произведением растворимости, наоборот, – к выпадению осадков. При прочих равных условиях более устойчивы гели, состав которых близок к точке эквивалентности осадочного титрования соответствующих солевых систем, а также имеющие большее содержание полимера или высокомолекулярное вещество с более высокой молекулярной массой. В ряде случаев удастся добиться гомогенного распределения допирующие элементы (например щелочных металлов), которые входят в состав гелеобразующей фазы прекурсоров либо находятся в растворенном виде в дисперсионной среде [19, 24].

Литература.

1. Остроушко А.А., Вилкова Н.В. Фазовые соотношения в системе гептамолибдат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журнал неорганической химии. 2001. Т.46. №8. С.1374-1378.
2. Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Могильников Ю.В. Строение и свойства молибдатных и вольфраматных комплексов поливинилового спирта // Журн. общей химии. 2002, Т.72, Вып.1, С.3-11.
3. Остроушко А.А., Решетникова Н.В. Фазовые соотношения и физико-химические свойства системы метаванадат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. Вып.11. С.1896-1900.
4. Остроушко А.А., Миняев В.И. Фазовые соотношения в системе нитрат лантана – поливиниловый спирт – вода // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. Вып.11. С.1880-1882.
5. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Система гептамолибдат аммония – поливинилпирролидон – вода // Журн. неорган. хим. 2003. Т.48. №4. С.655-660.
6. Остроушко А.А., Михалев Д.С. Исследование фазовых соотношений и физико-химических свойств системы паравольфрамат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журн. неорган. химии. 2003. №3. С.501-504.

7. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. О фазовых превращениях в системе гептамолибдат аммония – поливиниловый спирт – вода // Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. №2. С.322-328.
8. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. Особенности фотохимических реакций в полимерно-солевых композициях, содержащих гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт // Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. №7. С.1138-1142.
9. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. Фазовое состояние и физико-химические свойства систем, содержащих вольфрамат или ванадат аммония, поливинилпирролидон и воду // Журн. неорган. химии. 2007. Т.52. №2. С.125-129.
10. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. Диаграммы фазового состояния систем нитрат лантана (нитрат меди) – поливинилпирролидон – вода // Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов Шестого Семинара СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С.124.
11. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. Фазовое состояние и физико-химические свойства систем, содержащих вольфрамат или ванадат аммония, поливинилпирролидон и воду // Журн. неорган. химии. Т.52. 2007. №2. С.125-129.
12. Остроушко А.А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: 1996. 205с.
13. Остроушко А.А., Миронова Н.В., Остроушко И.П., Петров А.Н. // Журн. неорган. хим. 1992. Т.37. №12. С.2629-2631.
14. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.
15. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267с.
16. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. и др. // ЖНХ. 1999. Т.44. №8. С.1402-1408.

17. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. // Неорган. материалы. 2000. Т.36. №6. С.1-9.
18. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Вилкова Н.В., Попов К.А. Комплексный анализ характеристик и термического поведения полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.10. С.1604-1611.
19. Остроушко А.А., Михалев Д.С., Решетникова Н.В. Об устойчивости полимерно-солевых гелей, используемых для синтеза сложнооксидных материалов // Журн. прикл. химии. 2002, Т.75, Вып.8, С.1245-1248.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448с.
21. Химия редких элементов / Силикаты. Германаты. Фосфаты. Арсенаты. Ванадаты. М.: Наука, 1983. 288с.
22. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах. Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Отв. ред. Швейкин Г.П. Вып.24. Свердловск, 1971. 191с.
23. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия, 1973. 656с.
24. Ostroushko A.A., Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Lyashenko A.K., Lileev A.S., Mikhalev D.S., Reshetnikova N.V., Sennikov M.Yu. Salt-polymeric compositions on the base of water-soluble nonionic polymers and oxygen-containing salts of molybdenum, tungsten, vanadium // Proceedings of European Congress "Materials Week 2002". Munich (Germany), 30 Sept.- 2 Oct. 2002. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 2003. F423. pp. 1-8.

3.2. Термическое разложение полимерных и солевых компонентов композиций

3.2.1. Композиции, включающие катионные формы металлических компонентов

Анализируя процессы синтеза сложных оксидов, вначале следует сказать о поведении при нагревании полимерных компонентов. В чистом виде термическое разложение полимеров изучено довольно неплохо [1]. Например,

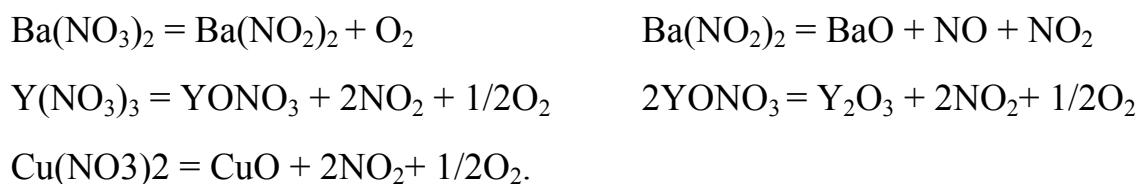
для ПВС характерна ступенчатая окислительная и термическая деструкция, интенсифицирующаяся для чистого полимера около 230°C. Начальным этапом его деструкции принято считать дегидратацию, сопровождающуюся образованием двойных связей, простых эфирных группировок в цепи и др. В дальнейшем это приводит к ослаблению углерод-углеродных связей и разрыву цепей. ПВС в процессе нагревания переходит в нерастворимое состояние, приобретая коричневую окраску. Вязкотекучее состояние в чистом виде не реализуется из-за химических изменений полимера. Размягчение связано с так называемым химическим течением с разрывом и установлением новых связей.

ПВП в результате нагревания также теряет растворимость и окрашивается в коричневый цвет (140 – 150°C). Деполимеризация чистого ПВП интенсивно протекает при 230-270°C. Нагревание ПВПД в присутствии свободной кислоты может приводить в качестве ступени его деструкции к образованию поли-N-винил-γ-аминомасляной кислоты с раскрытием пиролидинового цикла.

Для ПЭО и ПЭГ характерны различные виды деструкции: химическая, окислительная, термическая. Интенсивно для этих полимеров процесс деструкции идет при 320-370°C. Вначале разрыв цепи приводит к увеличению содержания гидроксильных и карбонильных групп. Конечными продуктами деструкции обычно являются формальдегид, этанол, вода и углекислый газ. Для МЦ наблюдается деструкция, как в растворах, так и при нагревании полимера на воздухе, протекающая в первую очередь по глюкозидным связям с сохранением метоксильных групп. Интенсивно разлагается МЦ в интервале плавления 290-305°C. ПАА при нагревании склонен к образованию карбоксильных групп (также как при гидролизе в растворе по амидным группам). Выше 100°C в нем уменьшается содержание азота вследствие имидизации и появления сшитых структур. Все полимеры при разложении при высокой температуре образуют то или иное количество углерода.

Химизм термического разложения отдельных солевых компонентов в виде нитратов, формиатов, ацетатов и др. изучался достаточно подробно различными исследователями [2-15]. Разложение нитратов d-переходных металлов, таких как соли меди (II), кобальта (II), происходит после отщепления части кристаллизационной воды. По экспериментальным данным исследователи чаще считали разложение таких нитратов одностадийным процессом с получением соответствующих оксидов, хотя некоторыми исследователями высказаны соображения по поводу стадийности термической деструкции. Разложение может сопровождаться образованием расплавов кристаллогидратов, ступенчатым отщеплением кристаллизационной воды. Главным моментом является то, что термодеструкция проходит при относительно невысоких температурах, по крайней мере, до 300°C. Нитрат меди разлагается с плавлением в интервале 100-200°C.

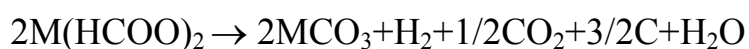
Нитратные формы при термодеструкции выделяют кислород и оксиды азота, что создает в реакционной зоне окислительную среду. Это важный момент для протекания самопроизвольного пиролиза полимерно-солевых композиций. Для более прочных нитратов редкоземельных и щелочноземельных металлов характерно ступенчатое протекание разложения. Схематически это можно отразить приведенными ниже реакциями.



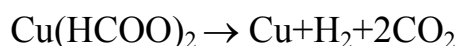
Например, процесс деструкции нитрата бария происходит в интервале температур ~580-800°C только после его плавления, процесс разложения протекает, по крайней мере, в две стадии через образование нитрита. Начало разложения чистого нитрата стронция - около 570°C. Соль иттрия разлагается через оксинитрат при ~300-500°C, аналогично деструктирует нитрат лантана. Таким образом, в реакционных смесях без добавок органических компонентов уже разложившиеся соли дают аморфизированные оксидные

фазы, которые начинают рекристаллизоваться, тогда как процесс разложения других компонентов еще не завершен. Это приводит к нарушению химической гомогенности порошков и разнородности гранулометрического состава. Рекристаллизация интермедиатов может происходить после каждой из стадий деструкции.

Органические соли в целом термически менее прочны, чем нитраты, однако при их пиролизе часто возникают вещества-восстановители или восстановленные формы металлических компонентов. Формиаты ЩЗЭ разлагаются по довольно сложным реакциям, например [13]:



Часть анионной составляющей может удаляться и в виде альдегида. Данная реакция была исследована в среде азота. На воздухе выделяющиеся продукты, например, водород, углерод подвержены окислению. Деструкция формиата меди протекает как автокаталитический процесс по двум направлениям [13]:



Возможно также образование в качестве промежуточного продукта формиата одновалентной меди. Формиат иттрия разлагается аналогично формиатам ЩЗЭ с выделением СО или углерода в зависимости от содержания кислорода в окружающей среде.

Ацетат меди разлагается [6] по реакции, сходной с деструкцией формиата:



Здесь также возможно образование соединений одновалентной меди, которые окисляются на воздухе при дальнейшем нагревании, как медь(0) и углерод. Ацетат бария при разложении образует оксалат, а затем карбонат [6]. Ацетаты иттрия и лантана разлагаются через оксикарбонатные фазы. Таким образом, в качестве интермедиатов при пиролизе органических солей ЩЗЭ и РЗЭ часто наблюдаются их карбонаты, разложение которых требует дополнительного довольно продолжительного нагревания. С другой стороны оксидные

продукты термического разложения органических солей могут обладать значительно более высокой удельной поверхностью по сравнению с нитратными системами.

Для процессов термодеструкции солей обнаружено [13-15] наличие начального индукционного периода с очень низкой скоростью реакции в случае, если она лимитируется на первой стадии образованием на поверхности ядер или центров новой фазы (зародышеобразованием).

В присутствии полимерных добавок различные нитраты, обладающие окислительными свойствами, нивелировали температуры разложения (табл 3.2.1). Процесс их взаимодействия с полимером как внутренним восстановителем протекал после термического инициирования самопроизвольно в экзотермическом режиме (рис. 3.2.1 и 3.2.2) сходном с самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Температура, развивающаяся в зоне реакции превышала 600°C. Аналогичным образом протекали реакции при спрей-пиролизе (распыление рабочих растворов на разогретую подложку). Получение каталитических покрытий состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ спрей-пиролизом нитратов с ПВС позволяло получить перовскитную фазу при 650°C. При этой температуре происходило не только окончательное разложение солей, но и синтез продукта. Тогда как чистый нитрат кобальта разлагался в интервале 80-330°C, а стронция - 600-730°C.

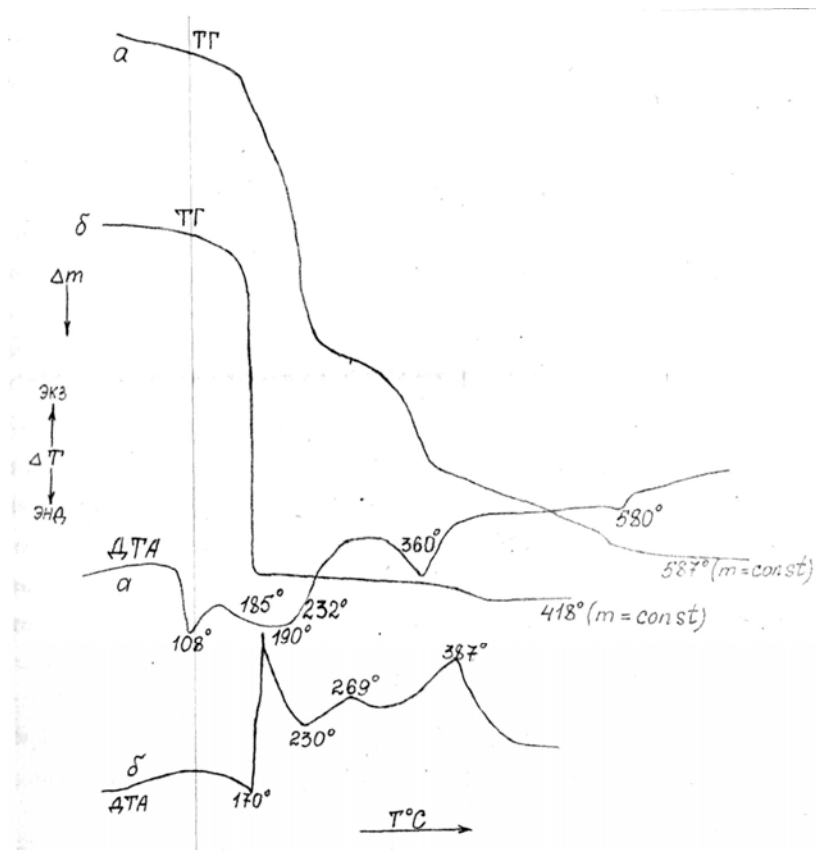


Рис. 3.2.1. Термограммы (дериватограф D-1500Q) реакционных смесей: **а** - нитраты кобальта, лантана, стронция; **б** - то же с введением ПВС.

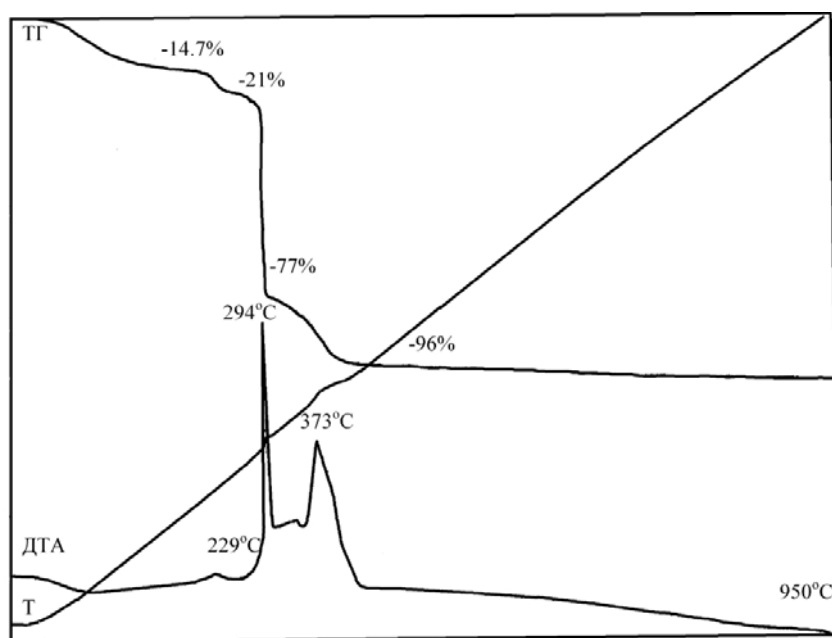


Рис. 3.2.2. Термограмма реакционной смеси (полимерно-солевой композиции), содержащей нитраты лантана(III), серебра(I), марганца(II) и ПВПД, скорость разогрева 10 град/мин.

T – температура, τ – время.

**Результаты термического анализа реакционных смесей и их
компонентов**

<i>Температура (°C) и знак теплового эффекта на кривой ДТА</i>	<i>Примечание</i>	<i>Стабилизация массы образца (° C)</i>
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
120- 196- 271-	Стадии плавления и разложения нитрата меди	280
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$-полимер		
139+ 179+ 224+	Стадии разложения нитрата меди	599
539+	Удаление остатков полимерной части	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		
100-	Удаление влаги	
592- 720- 820-	Стадии плавления и разложения нитрата бария	840
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$-полимер		
82-	Удаление влаги	
175+ 206+	Стадии разложения нитрата бария	552
525+	Удаление остатков полимерной части	
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
100- 220- 290- 340÷360- 400- 510- 560÷580-	Стадии разложения нитрата иттрия	580
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$-полимер		

<i>Температура (°C) и знак теплового эффекта на кривой ДТА</i>	<i>Примечание</i>	<i>Стабилизация массы образца (° C)</i>
202+ 346+	Стадии разложения нитрата иттрия	557
500+	Удаление остатков полимерной части	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
100-	Удаление воды, плавление с разложением нитрата меди	
190- 290-	Стадии разложения нитратов меди и иттрия	847
360÷430-	Стадии разложения нитрата иттрия	
580- 780-	Стадии плавления и разложения нитрата бария	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$-полимер		
138+ 222+ 247+ 349-	Стадии разложения нитратов меди, иттрия и бария	560
518+	Удаление остатков полимерной части	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
184- 225-	Стадии разложения формиата меди	462
445+	Удаление органических остатков Увеличение массы образца за счет окисления меди(0) в интервале 225-462°C	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$-полимер		
122- 210-	Стадии разложения формиата меди	
409+	Удаление органических остатков солевой части	472
461+	Удаление остатков полимерной части	

<i>Температура (°C) и знак теплового эффекта на кривой ДТА</i>	<i>Примечание</i>	<i>Стабилизация массы образца (° C)</i>
Y(HCOO)₃		
165- 317- 356-	Стадии разложения формиата иттрия	680
388+	Удаление органических остатков	
Y(HCOO)₃-полимер		
223-	Разложение формиата иттрия	
380+	Удаление органических остатков солевой части	686
509+	Удаление остатков полимерной части	
Ba(HCOO)₂		
355-	Разложение формиата бария	530
407+	Удаление органических остатков	
Ba(HCOO)₂-полимер		
183- 267-	Стадии разложения формиата бария	
404+ 432+	Удаление органических остатков солевой части	578
473+	Удаление остатков полимерной части	
Cu(HCOO)₂·2H₂O-Y(HCOO)₃-Ba(HCOO)₂		
157- 227- 250- 310- 347-	Стадии разложения формиатов меди, иттрия и бария	413
393+	Удаление органических остатков Увеличение массы образца за счет окисления меди(0) в интервале 227-298°C	

<i>Температура (°C) и знак теплового эффекта на кривой ДТА</i>	<i>Примечание</i>	<i>Стабилизация массы образца (° C)</i>
Cu(HCOO)₂·2H₂O-Y(HCOO)₃-Ba(HCOO)₂-полимер		
120- 160- 210- 250- 290-	Стадии разложения формиатов меди, иттрия и бария	595
390+	Удаление органических остатков солевой части	
493+	Удаление остатков полимерной части	
La(NO₃)₃·6H₂O		
40-150- 210- 400- 450- 580- 620-	Стадии плавления, адаления кристаллизационной воды и разложения нитрата лантана	625
La(NO₃)₃·6H₂O-полимер		
50- 122- 283+ 307+ 332- 440-	Стадии плавления, удаления воды и разложения нитрата лантана	527
497+	Удаление остатков полимерной части	
Sr(NO₃)₂		
609- 678- 715- 730-	Стадии плавления и разложения нитрата стронция	733
Sr(NO₃)₂-полимер		

<i>Температура (°C) и знак теплового эффекта на кривой ДТА</i>	<i>Примечание</i>	<i>Стабилизация массы образца (° C)</i>
50-190- 232+ 259-309- 376+	Стадии удаления воды, разложения нитрата стронция	421
421+	Удаление остатков полимерной части	
Co(NO₃)₂·6H₂O		
83- 180- 265-	Стадии удаления воды, разложения нитрата кобальта	330
Co(NO₃)₂·6H₂O-полимер		
172+	Разложение нитрата кобальта	300
279+	Удаление остатков полимерной части	
La(NO₃)₃·6H₂O-Sr(NO₃)₂-Co(NO₃)₃·6H₂O		
108- 185- 232- 360- 580-	Стадии удаления воды, плавления, разложения нитратов кобальта, стронция и лантана	587
La(NO₃)₃·6H₂O-Sr(NO₃)₂-Co(NO₃)₃·6H₂O-полимер		
170- 190+ 230- 269+	Стадии разложения нитратов кобальта, лантана, стронция	418
387+	Удаление остатков полимерной части	

Процессы спрей-пиролиза обладают особенностями, некоторые из них мы обсудим здесь. Первичным актом при получении покрытий является возникновение тонкой (не более 0.1 мкм) поверхностной пленки. Наиболее мелкие частицы аэрозоля теряют растворитель на подлете к подложке, тогда

как более крупные (10 мкм и больше) оставляют чаще всего кольцеобразный след, свидетельствующий о наличии там воды в момент контакта их с поверхностью. Здесь следует вспомнить, что смачиваемость рабочими растворами различна для разных подложек, покрываемость подложек может быть связана с различием в их высокотемпературной смачиваемости. Для описания процесса кипения жидкости на поверхности перегретых подложек в литературе имеется соответствующий аппарат [16]. Кипение более крупных капель происходит по механизму образования парового купола, что и дает кольцевой след (рис. 3.2.3а). Мелкие капли взвешены в паровой подушке. При наличии в жидкости полимерно-солевых компонентов реальные процессы кипения протекают сложнее, чем модельные. После соприкосновения капли рабочего раствора с подложкой происходит локальное понижение температуры последней (рис. 3.2.4) за счет испарения растворителя в стационарном потоке газа-носителя. Далее происходят в ускоренном темпе процессы, описанные нами выше для полимерно-солевых композиций. Эти процессы при спрей-пиролизе протекают в более неравновесных условиях, их стадийность наблюдается после нанесения слоя аэрозоля, в том числе и визуально.

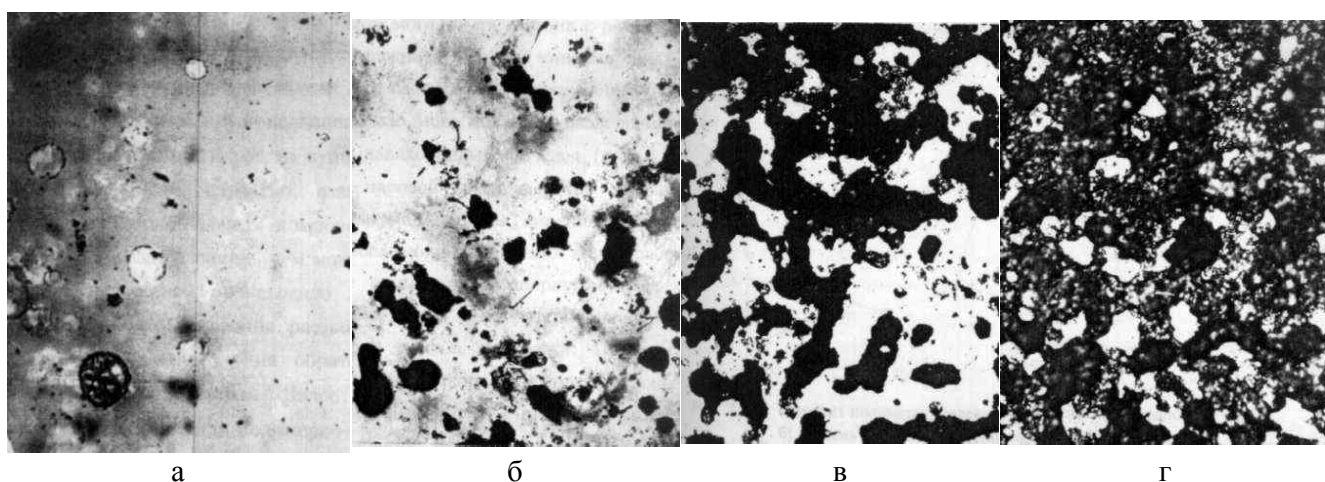


Рис. 3.2.3 Стадии заполнения поверхности подложки оксидом меди при пиролизе раствора нитрата меди с ПВС (600°C, 100×).

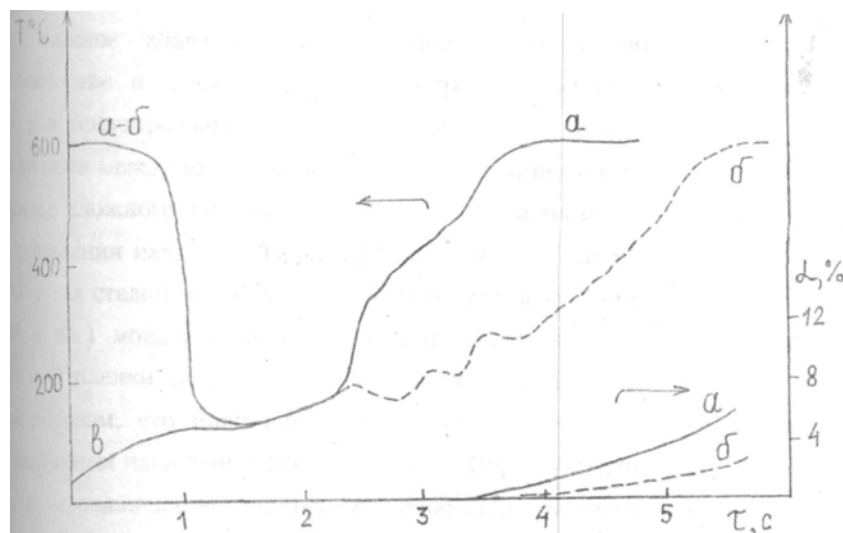


Рис. 3.2.4 Пиролиз полимерно-солевых композиций. Температура подложки - **а**, **б**; степень связанности компонентов в сложнооксидные фазы при соответствующих температурах. **а** - нитраты Y, Ba, Cu + ПВС; **б** - формиаты Y, Ba, Cu + ПВС.; τ - температура исходного раствора.

Для органических солей меди, например, хорошо заметны описанные выше этапы возникновения металлической меди, последовательного ее окисления и т.д. На температурный фон поверхности подложки при стационарном потоке газа-носителя оказывают влияние последовательно протекающие процессы. Отрицательный вклад дают теплоты, затрачиваемые на нагрев промежуточных продуктов в соответствии с их теплоемкостями, эндотермические реакции разложения солей и др. Положительный вклад вносят экзотермические реакции, в т.ч. окисления органической части, экзотермического взаимодействия с солями.

Суммарный тепловой баланс для капли в приближенном виде можно выразить так:

$$Q = m \left(-n_i \lambda_{\text{аіаіі}} - n_i \lambda_{\text{еааа}} - n_i \Delta H_{\text{ііа}} - \sum_{i=1}^{i=k} n_i \cdot \Delta T \cdot C p_i + n_i \Delta H_{\text{іеіе}} + \sum_{i=1}^{i=l} n_i \cdot \Delta H_{\text{еаеаа}} \right) + Q_{\text{ііаіе}} .$$

где m - масса капли, n_i - массовая доля i -го компонент в ней; $\lambda_{\text{воды}}$, $\lambda_{\text{лет.}}$ - удельные теплоты испарения воды и летучих веществ; $\Delta H_{\text{энд}}$, $\Delta H_{\text{экз}}$, $\Delta H_{\text{крист}}$ - теплоты реакций, сопровождающих пиролиз и кристаллизацию солевых компонентов; ΔT , Cp_i - температурный интервал существования соответствующих фаз при пиролизе и их теплоемкость; $Q_{\text{подл}}$ - количество теплоты получаемое каплей за счет охлаждения прилегающей зоны подложки.

Для поддержания равномерного температурного фона предпочтительнее нитратные растворы с высокой экзотермичностью реакций разложения. Тепловым буфером, нивелирующим резкие колебания температуры, служит подложка с присущей ей теплоемкостью и сама нагревательная печь. Важное значение имеет теплопроводность подложек. По теплоемкости металлические и диэлектрические субстраты отличались не слишком значительно, тогда как теплопроводность первых выше в десятки раз, что улучшает условия теплообмена между их поверхностью и контактирующей частью нагревателя.

Синтез сложного оксида в режиме спрей-пиролиза начинается при достижении в зоне попадания капли необходимой температуры после протекания предыдущих стадий эволюции капли: удаление растворителя, разложение солей и др. При пиролитическом получении покрытий образуются островки покрытия, затем они агрегируются с возникновением свободных от пленки лабиринтных каналов, а позже пор, которые заполняются в последнюю очередь (рис. 3.2.3). При этом степень заполнения поверхности в зависимости от времени и расстояния от центра достаточно большой по площади подложки, имеет вид близкий к закону нормального распределения.

Пример выбора оптимальных условий нанесения каталитического покрытия $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-y}$ из ацетатных растворов на титановых подложках приведен в табл. 3.2.2. Видно, что температуры ниже оптимальных (около 500 °С) были недостаточными для фиксирования на подложке за счет локального припекания частиц катализатора (еще более низкие температуры могли

приводить к стеканию наносимого раствора). Слишком высокие температуры не позволяли закрепиться пиролитическому покрытию ввиду интенсивного возникновения паровых подушек между частицами аэрозоля и поверхностью подложки. Синтез сложных оксидов в нитратных системах протекал при этом энергичнее ввиду экзотермичности взаимодействий по сравнению с формиатными, либо ацетатными растворами. В последнем случае при 500°C полученный материал был практически рентгеноаморфным, обладая высокой удельной поверхностью, а синтез завершался при 700°C.

Таблица 3.2.2

Условия получения каталитических покрытий методом спрей-пиролиза из ацетатных растворов

<i>Подложка</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>Характеристика покрытия</i>
Титан	450	Покрывтие островковое, агломераты частиц имеют размеры 6-18 мкм
Титан	500	Покрывтие сплошное, агломераты частиц имеют размеры 6-18 и 30-36 мкм
Титан	550	Покрывтие сплошное, размер агломератов увеличился до 30-48 мкм и более

Металлические субстраты, используемые для получения каталитических покрытий, играют существенную роль в формировании топологии этих покрытий. Покрытия купратов (YBC) и кобальтатов получали на подложках из титана, никеля и серебра, при этом брали субстраты с разной поверхностью: прокат (фольгу), стружку, комбинированные порошково-металлические субстраты. Толщина припеченного слоя металла составляла в последнем случае 0.1-1 мм. Температура напыления растворов для получения YBC составляла 550-600°C. Напыление проводили послойно до достижения нужной толщины. Окончательную термообработку проводили при 870-920°C в течение 0.5-3 часов и затем при 500°C в токе кислорода 12-24 часа. Каталитические покрытия, для которых важнейшее значение имела

поверхность, отжигали при различных температурах, получая зерна разной степени дисперсности (см. раздел 2). Кристаллизация перовскитной фазы при повышении температуры, соответствующая снижению удельной поверхности, хорошо видна из сравнения соответствующих дифрактограмм (рис. 3.2.5).

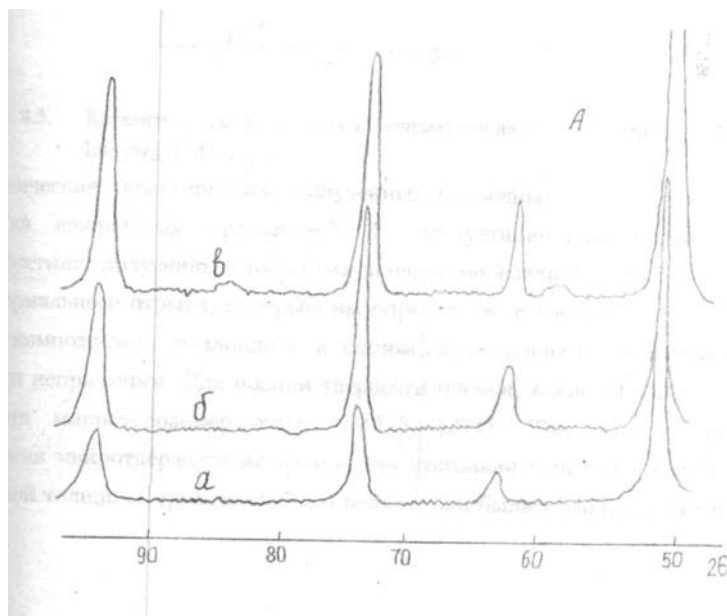


Рис. 3.2.5 Рентгенограммы покрытий $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-y}$ после термообработки при **а** - 700°C, **б** - 800°C, **в** - 900°C.

Титановые подложки имели склонность в процессе получения покрытий к сильному окислению при высоких температурах и образованию титанатных фаз, не обладавших нужными свойствами сверхпроводников или катализаторов, температура обжига для них была ограничена. Серебряные субстраты напротив не имели оксидного слоя, т.к. образовавшийся оксид серебра был не устойчивым и восстанавливался при температурах пиролиза. Адгезионного закрепления пленки сложного оксида в этом случае не происходило, ее рост ограничивался возникновением ориентированных островковых зародышей, наблюдаемых в сканирующий электронный микроскоп.

Никелевые подложки образовывали при нагревании плотный и прочный слой оксида, служивший в качестве переходного между металлом и сложнооксидной пленкой. Адгезия пленок обеспечивалась именно за счет

образования этого слоя, который помимо прочего защищал металл от дальнейшего интенсивного окисления [17, 18] высокая механическая прочность такого перехода подтверждалась тем, что в случае приложения усилия на отрыв к спеченному блоку из никелевой фольги и керамики YBC зона разрушения образца проходила непосредственно в керамике (рис. 3.2.6). Зоной образования оксида никеля практически ограничивалась диффузия компонентов пленки в подложку. При этом скорость окисления свободной поверхности подложки была выше скорости роста диффузионной зоны в месте контакта никеля с YBC, судя по наблюдениям на металлографических шлифах. Аналогичным образом получали на никелевых носителях каталитические покрытия на основе манганитов лантана [18, 19].

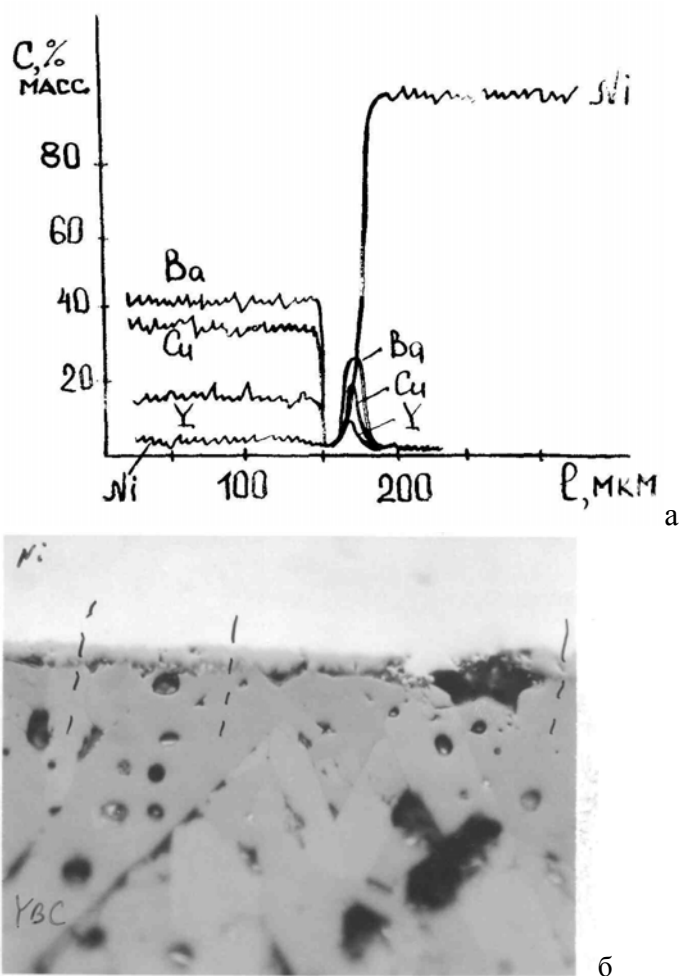


Рис. 3.2.6. Зона контакта никелевой подложки с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (а) ($500\times$) и профиль концентраций элементов после механического разрушения этой зоны (б).

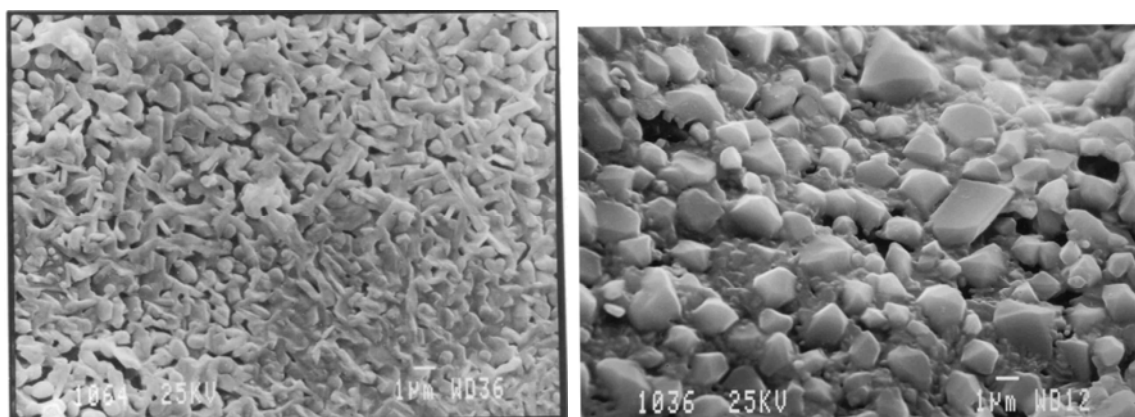
Металлические субстраты обладали ориентирующим действием двоякого рода на кристаллиты сложных оксидов. Наблюдался направленный рост кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ непосредственно на зернах никеля подходящей кристаллографической ориентации [17], составлявших, например, гранулу субстрата. Помимо этого ориентация кристаллитов YBC и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ возникала за счет кривизны поверхности гранул или частиц субстрата. Во втором случае ориентирующее действие практически не зависело от кристаллографии подстилающей поверхности, т.к. аналогичные результаты были получены на различных металлических субстратах. Наличие текстуры в этом случае объяснялось влиянием следующих факторов. В процессе спрей-пиролиза около поверхности подложки возникала газо-жидкостная атмосфера. В первые моменты времени температура возле поверхности была относительно высока, что давало большее содержание газовых компонентов. Давление насыщенных паров зависело от кривизны поверхности твердого тела и над выпуклой поверхностью зерен порошка было выше, чем над плоской поверхностью. В этих условиях на металлических зернах возникало больше зародышей сложнооксидной фазы, а сами кристаллиты имели меньшие размеры и плотную упаковку. Ориентация кристаллитов, по нормали к поверхности зерна носителя объяснялась, исходя из принципа минимизации свободной энергии системы. При этом ось - С являлась осью более быстрого роста кристаллитов. Таким образом, возможность развития имели зародыши с соответствующей ориентацией. Остальные зародыши при этом растворялись, поставляя материал для роста первых.

Циклическое понижение температуры при впрыскивании порций аэрозоля в процессе спрей-пиролиза и нагрев для распыления новой порции раствора способствовали дальнейшему формированию кристаллитов. Свежая порция раствора давала новые мелкие кристаллиты, которые за счет своей более высокой поверхностной энергии растворялись, а более крупные, имевшиеся ранее, росли. Вероятно, этому способствовало и наличие при охлаждении

некоторой доли жидких компонентов. Растворимость мелких кристаллов по сравнению с крупными в этих условиях выше в соответствии с уравнением Томсона.

В зависимости от исходной поверхности носителя степень ориентированности кристаллитов была различной, что подтвердило изложенные соображения: на плоской поверхности фольги направление длинной кристаллографической оси кристаллов было хаотическим. Расположение последних на титановой стружке уже имело тенденцию к упорядочению. Размеры участков с повышенной долей кристаллитов, имевших ориентацию оси С, перпендикулярную поверхности носителя, приблизительно совпадало с размерами следов механической обработки. Последнее показало возможность использования для получения текстурованных покрытий явления сходного с графоэпитаксией.

На монокристаллических подложках пленки YBC имели соответствующую ориентацию оси-С параллельно или перпендикулярно поверхности в зависимости от ориентации самого субстрата. Кристаллиты, выросшие на стыке граней подложки, имели большие размеры за счет краевого эффекта, их расположение также подтверждало зависимость направления роста от кривизны поверхности (рис. 3.2.7).



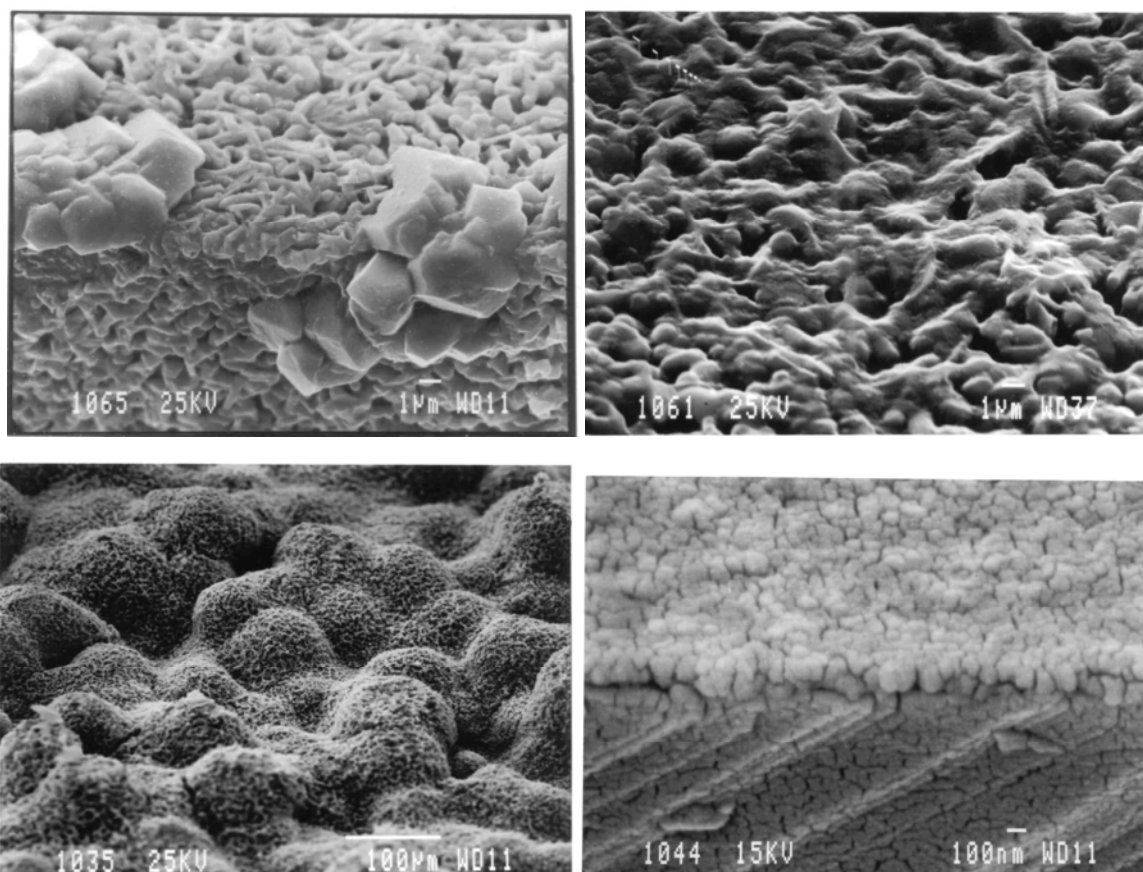


Рис. 3.2.7 Покрyтия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на Al_2O_3 (а); ZrO_2 (б, в); никелевом порошковом

При получении сложнооксидных материалов, в том числе пиролитических покрытий большое значение имеет знание термомеханических явлений, сопровождающих их синтез. В особенности это касается варианта нанесения покрытий путем пропитки с предварительной сушкой перед термообработкой. Дилатометрические измерения пленок проводили на специальной лабораторной установке [20, 21]. Длина рабочей части исследуемых образцов составляла 50 мм (при ширине 10 мм), она позволяла с достаточно высокой чувствительностью (0.01% первоначальной величины) измерять изменения их размеров. При этом можно было зафиксировать удлинение за счет коэффициента термического расширения (КТР) полимеров при изменении температуры на 1 градус. КТР полимеров составляет порядка 10^{-4} [22]. Нагревание образцов в широком диапазоне температур проводили со скоростью 1-3 град/мин. Предварительно установка была аттестована по образцам полимерных пленок, имеющим известные термомеханические

характеристики, например, полиэтилентерефталата, полиэтилена, поливинилхлорида.

На рис. 3.2.8 приведены дилатометрические кривые пленок ПВС в чистом виде, а также в присутствии солей. На начальной стадии нагревания для всех исследованных образцов было характерно некоторое расширение пленок пластифицированных остаточной влагой, близкое по величине к КТР. Усадка пленок происходила после удаления пластифицирующей воды.

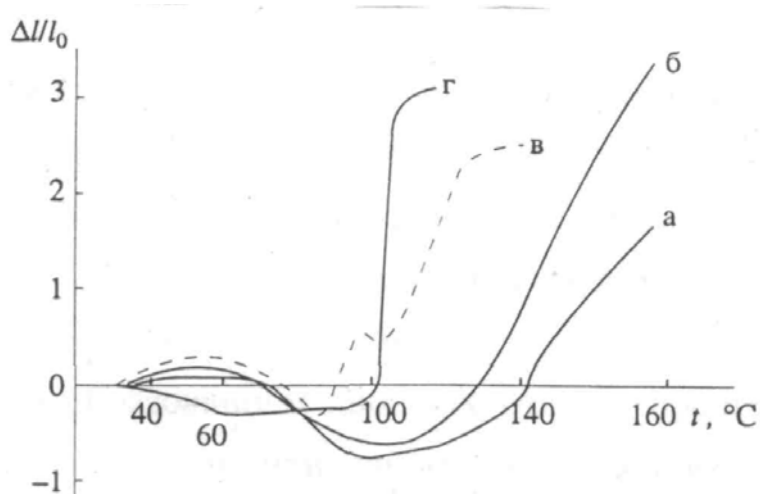


Рис. 3.2.8 Дилатометрические кривые пленок ПВС: **а** - чистый полимер; **б** - ПВС с добавкой муравьиной кислоты; **в** - ПВС с формиатами Y, Ba, Cu; **г** - ПВС с нитратами Y, Ba, Cu.

Последующая область интенсивного расширения соответствовала размягчению или переходу пленок в текучее состояние [23, 24]. Усадка при дальнейшем нагревании объяснялась сшивкой полимерных цепей и началом их деструкции. Более ранний переход в текучее состояние пленок, содержавших соли, был связан с одной стороны с этерификацией функциональных групп в сложноэфирные за счет наличия некоторого количества свободной кислоты. Сложные эфиры поливинилового спирта (поливинилформиат, поливинилнитрат) размягчаются при более низких температурах [23]. Такой эффект наблюдался также в присутствии в пленках только муравьиной кислоты (рис. 3.2.8б). Однако при наличии солей он был

более заметным, что говорило помимо влияния этерификации и о существенной роли процесса комплексообразования. На фоне перехода пленок в текучее состояние были хорошо видны пикообразные усадочные эффекты, соответствующие началу разложения солей (в частности, меди) и образования оксидных фаз. Такое разложение протекало для солей иттрия, бария, меди и в большинстве других случаев с уменьшением молярных объемов неорганических фаз.

Анализ хода дилатометрических кривых и сопоставление с практическими наблюдениями показали, что сплошность пленок может быть нарушена в области усадки. Вспучивание с нарушением адгезии возможно в области положительного изменения относительных линейных размеров. Фактором, способствующим разрушению пленок являлось и увеличение или недостаточно сильное уменьшение молярных объемов в процессе деструкции солей. По крайней мере, если соотношение

$$\frac{V_{\text{итрия}}(\text{до})}{V_{\text{итрия}}(\text{после})} = \frac{M_r(\text{итрия}) / \rho(\text{итрия})}{M_r(\text{оксид}) / \rho(\text{оксид})}$$

было меньше 2-3, пленки могли в процессе быстрого нагревания разрушиться. Это наблюдалось на примере пленок ПВС с InCl_3 , NH_4VO_3 . Возникновение механических напряжений было зафиксировано в поляризованном свете при термообработке пленок с возникшими в них крупными солевыми кристаллами (рис. 3.2.9а), что могло приводить к когезионным нарушениям сплошности.

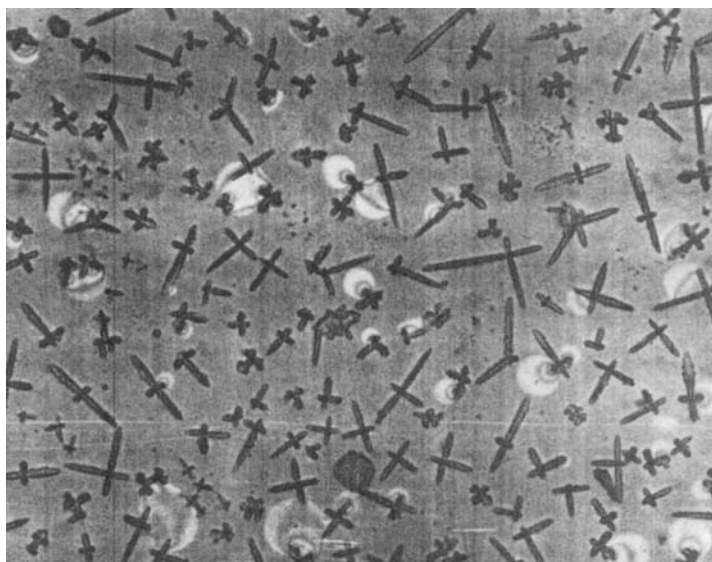


Рис. 3.2.9. Механические напряжения в пленке ПВС, содержащей нитраты иттрия, бария меди после термообработки при 200°C, увеличение 200х.

Возможность разрушения или отрыва пленок в определенных интервалах температур подтвердилась при исследовании их адгезионных характеристик.

Температурная зависимость адгезионной прочности пленок ПВС носила антибатный характер по отношению к дилатометрической, т.е. интервалы температур, где пленки расширялись давали наименьшую адгезию и наоборот. При расширении пленок и их размягчении усиливающееся тепловое движение молекулярных звеньев снижало энергетику связей с подложкой, приводило к разрушению части этих связей. Определяющий характер во взаимодействии с подложкой функциональных групп полимера подтверждался тем, что в присутствии солей адгезия ПВС чаще всего понижалась, что наблюдалось и для других полимеров.

Изучение обратного хода дилатометрических кривых в режиме охлаждения дало дополнительную информацию о характере поведения пленок. При охлаждении пленок ПВС, нагретых до температур, охватывающих интервал интенсивной усадки, наблюдали их сжатие. Наклон указанных участков кривых охлаждения был практически равным по абсолютной величине и обратным по знаку наклону кривых нагревания в интервале их первичного расширения. Для всех обратных кривых этот наклон был близок, а оценка

величины КТР дала значения в интервале $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$, что характерно для полимерных материалов. Пленки, охлаждаемые от температур, соответствующих локальному минимуму на дилатометрических кривых, имели на обратном ходе участок с неизменными размерами и лишь затем начинали сжиматься. Гистерезис был еще большим для образцов, имевших температуры в интервале интенсивного расширения, при этом в первые моменты охлаждения образцы продолжали свое течение и расширялись, затем их размер стабилизировался и лишь при охлаждении до определенных температур они начинали сжиматься. Наклон во время этого сжатия также соответствовал величине КТР.

Полученные данные позволили предположить, что в интервале температур, от которых образцы релаксируют практически без гистерезиса, пленки имели упругие свойства. При температурах выше 90°C в пленках начинался переход в текучее состояние с потерей упругих свойств, о чем свидетельствовало появление гистерезиса хода обратных кривых. Изотермические остановки в ходе нагрева не изменяли направления протекающего процесса и сопровождалась в соответствующих диапазонах температур либо усадкой, либо расширением. Ход кривых у чистых пленок метилцеллюлозы, полиакриламида в принципе был сходным с таковыми для ПВХ, что давало основание предполагать сходство протекающих при их нагревании основных процессов. Естественно, имелось отличие по температурам соответствующих эффектов. В присутствии солей кривые были смещены в область более низких температур по сравнению с чистыми полимерами. Существенное отличие наблюдалось в поведении метилцеллюлозы при введении солей (рис. 3.2.10), при этом ход кривой кардинально зависел от кислотности исходных рабочих растворов для приготовления пленок. Пленки из кислых растворов давали при нагревании сильную усадку, что могло быть связано со склонностью данного полимера к кислотной деструкции.

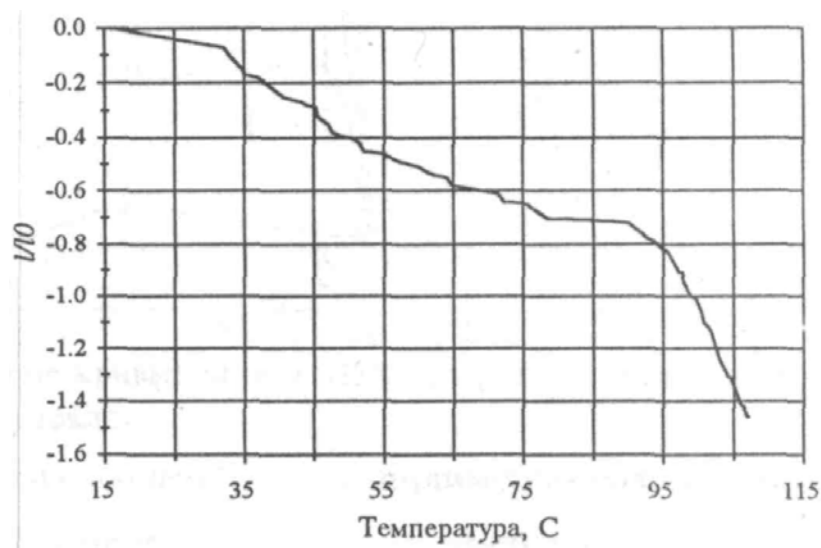


Рис. 3.2.10. Дилатометрическая кривая пленки МЦ в присутствии нитрата меди без нейтрализации аммиаком.

Интересные результаты получены для адгезии ПВС к титановым и стальным (12Х18Н10Т) штифтам (рис. 3.2.11). Титановые образцы, имевшие большую склонность к оксидированию, обладали более высокой адгезией, чем стальные или стеклянные образцы. Кроме того, для титана наблюдался пик адгезионной прочности, отсутствовавший в других случаях. Происхождение этого максимума было связано с образованием поверхностных фаз эфиров ПВС и титановой кислоты [23, 25]. Здесь существенную роль для адгезии пленок играет образование химических связей пленка-подложка.

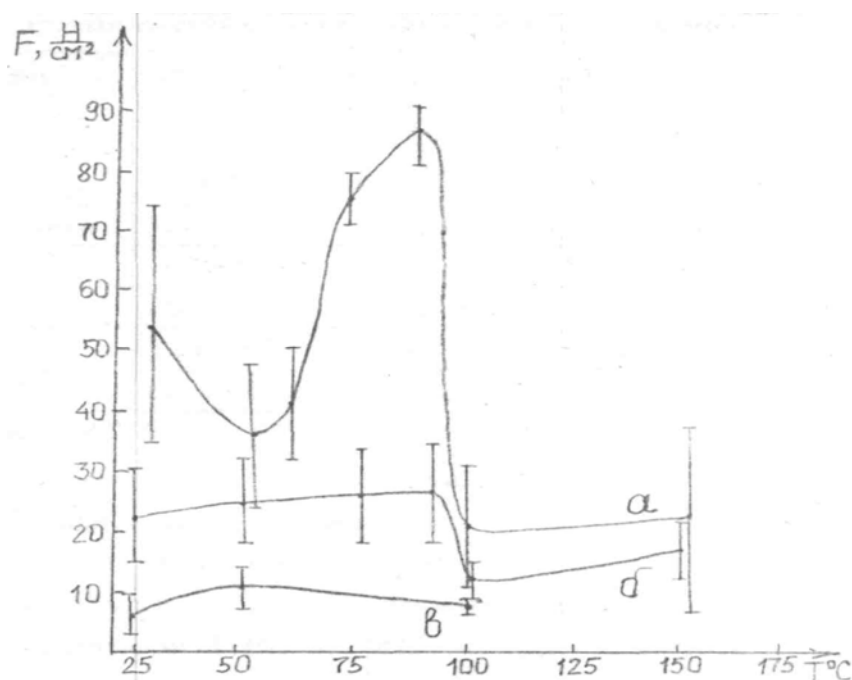


Рис. 3.2.11. Адгезионные кривые пленок ПВС для разных подложек: а-титан; б- сталь; в-стекло

Как мы увидели, для полимерно-солевых композиций существует проблема механической стабилизации, т.е. уменьшения изменения относительных размеров в процессе нагревания и увеличения адгезии. Исследования показали, что существенно высокой адгезией к подложкам обладали стеклообразные пленки поливинилпирролидона. Однако, они были подвержены когезионному разрушению - растрескиванию. Значительно более эластичными были пленки ПВС. Решение проблемы повышения адгезии было найдено путем смешивания в растворах указанных полимеров. Такое сочетание было удачным, т.к. поливинилпирролидон ввиду образования прочных комплексов с солями подавляет их кристаллизацию. Полученные данные по адгезионной прочности смешанных пленок ПВС-ПВП без солей показали, что их адгезия относительно невелика по сравнению с такими пленками, содержащими соли. Это объяснялось способностью данных полимеров к взаимной межмолекулярной адсорбции [26, 27] и образованию интерполимерных комплексов. Такое взаимодействие приводит к блокированию функциональных групп. В присутствии солей такая тенденция снижалась, и адгезия была достаточно высокой.

В плане стабилизации относительных линейных размеров введение в растворы ПВП также оказывало положительное действие. Стабилизировать пленки путем нивелирования и приближения дилатометрической кривой к оси абсцисс в более или менее широком интервале температур удалось также смешиванием в растворе ПВС и МЦ. У метилцеллюлозы, как мы помним, имелась тенденция к усадке, которая взаимно компенсировалась расширением пленок за счет ПВС. Таким образом, в основу концепции термомеханической стабилизации полимерно-солевых композиций было положено целенаправленное комбинирование полимеров.

Характеристики сложнооксидных материалов, полученных пиролизом полимерно-солевых композиций, учитывая вышесказанное, существенно зависели от выбора полимерного (в т.ч. от его молекулярной массы) и солевого компонента, их соотношения, режимов осуществления синтеза и окончательной термообработки [28]. Зависимость размера получаемых сложнооксидных частиц от молекулярной массы полимера мы обсуждали выше. Зависимость от соотношения компонентов приведена в таблице 3.2.3. При нагревании прекурсопров в ходе проведения синтеза сложных оксидов кристаллы солей, которые могли возникнуть, протерпевали изменения.

Таблица 3.2.3

Зависимость размера частиц порошков от соотношения концентраций компонентов рабочих растворов

<i>Концентрация солей, моль/л (в пересчете на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$)</i>	<i>Концентрация ПВС, мас. %</i>	<i>Размер частиц порошка, полученного при 900 °С, мкм</i>
0.50	3.5	0.7-1.0
0.34	3.5	1.0-2.0
0.27	3.5	1.0-3.0
0.50	10.0	0.5-1.0
0.34	10.0	2.0-3.0
0.27	10.0	5.0-10.0

На рис. 3.2.13 были приведены температурные зависимости максимальных размеров солевых кристаллов в полимерных пленках, которые были подвержены ступенчатым изотермическим выдержкам в течение 1 часа. На рис. 3.2.12 даны температурные кривые распределения наблюдаемых солевых частиц по размерам. Первые участки всех кривых соответствуют росту среднего и максимального размера в ходе рекристаллизации (роста крупных кристаллов за счет мелких). Количество относительно более мелких кристаллов уменьшается, крупных - растет. При нагревании композиций происходило разрушение полимерно-солевых комплексов, что приводило к освобождению как солевых компонентов, так и воды. Это могло способствовать ускоренному росту кристаллов в ходе рекристаллизации. При изучении температурных зависимостей электросопротивления полимерно-солевых композиций освобождение носителей тока и диффузионной среды проявлялось в существенном увеличении проводимости.

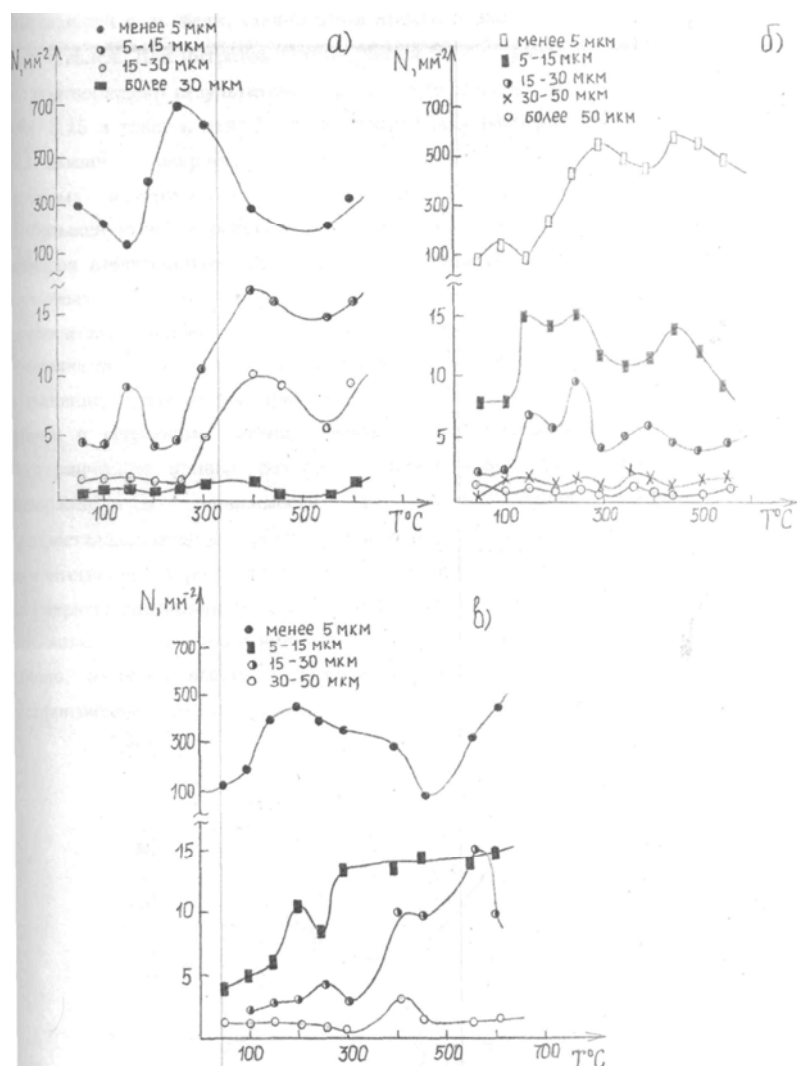


Рис. 3.2.12. Распределение солевых кристаллов в полимерной пленке (ПВС) по размерам: **а** - нитрат меди; **б** - нитрат иттрия; **в** - нитрат бария.

Уменьшение размера кристаллов после 100°C для композиций, содержащих нитрат меди и при более высоких температурах (выше 200°C) - нитраты иттрия, бария, было связано с процессом разложения солей. Это было установлено в результате визуально-микроскопических исследований (рис. 3.2.12 и 3.2.13). После 300°C в системе, содержащей соль меди, происходила кристаллизация ее оксида и размер кристаллов увеличивался. Для нитратов иттрия, бария было характерно ступенчатое разложение, что подтверждено результатами термического анализа полимерно-солевых систем. Промежуточный рост размеров кристаллов в этих системах был связан с рекристаллизацией возникающих достаточно высокодисперсных и

активных интермедиатов. Воспроизводимые максимумы на кривых отвечали наибольшей степени рекристаллизации интермедиатов. Относительная стабилизация размеров кристаллитов наблюдалась в нитратных системах примерно с 600°C , а в ацетатных - с 500°C . В этом интервале температур полимерная часть была практически удалена, а имеющиеся частицы образовывали сплошное поле на поверхности подложки с максимальным заполнением ее поверхности. Дальнейшее повышение температуры приводило к возникновению видимых межкристаллитных границ и сегрегации частиц с последующим выигрышем поверхностной энергии. Изотермические кривые размеров солевых кристаллов как функция от времени выдержки, в зависимости от того, какая выбрана температура (рекристаллизационный участок или интервал разложения), также иллюстрируют соответственно их рост, либо уменьшение (см., например, кривые для нитрата бария на рекристаллизационном участке, рис. 3.2.12, 3.2.13). Данные кривые в принципе могли бы дать возможность оценки кинетических параметров роста или деструкции кристаллов, однако, имеются весьма серьезные ограничения в плане максимально точной и воспроизводимой оценки размеров кристаллов статистическими методами [29].

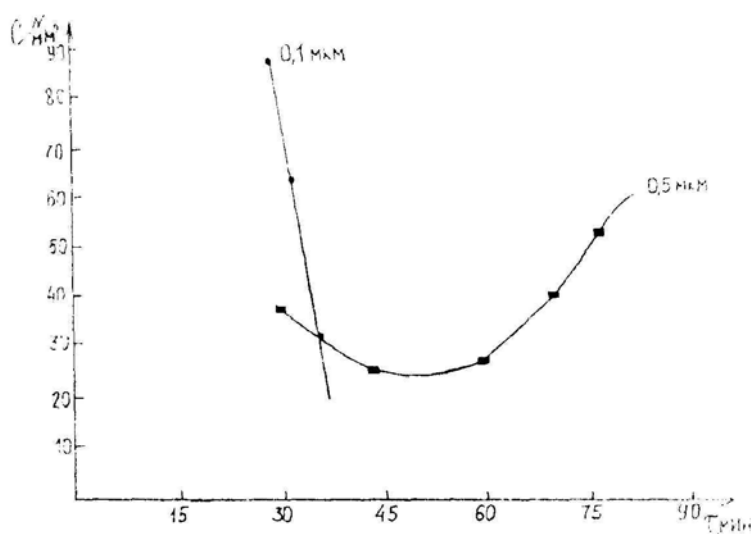


Рис. 3.2.13. Изотермическая кривая размеров частиц нитрата бария (200°C).

Конечные размеры кристаллитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в полученных порошках практически соответствовали таковым в пленках, нанесенных на подложки. Наблюдалась прямая корреляция между начальными размерами солевых кристаллов и конечными для YBC и других сложных оксидов. Это позволяет, изменяя размер солевых кристаллитов в ходе получения пленок, целенаправленно влиять на размер кристаллитов в конечных сложнооксидных пленках и керамике. Условия кристаллизации солей в процессе пленкообразования зависят от соотношения концентрации солей и полимера. При этом возникает разное количество кристаллизационных центров. Увеличение относительной доли полимера замедляет кристаллизацию, приводит к снижению числа таких центров и соответственно к росту размеров образующихся солевых кристаллов [16]. Помимо прочего, образование полимерной пленки могло сопровождаться переходом полимера от глобулярного к сетчатому строению [30]. Ячейки такой сетчатой структуры могли выполнять роль своеобразных контейнеров для солевых микрочастиц. Возникновение в ряде случаев текстуры полимерной пленки имеющей лабиринтарное строение подтверждает такое предположение (рис. 3.2.14). Следует заметить, что процессы перекристаллизации солей, которые затрагивают в первую очередь наиболее активные мелкие частицы, несколько нивелируют зависимость размеров кристаллов от концентрации компонентов и усложняют общую корреляцию (табл. 3.2.3). Тем не менее, найденные закономерности позволяют достаточно надежно управлять гранулометрическим составом получаемых продуктов.

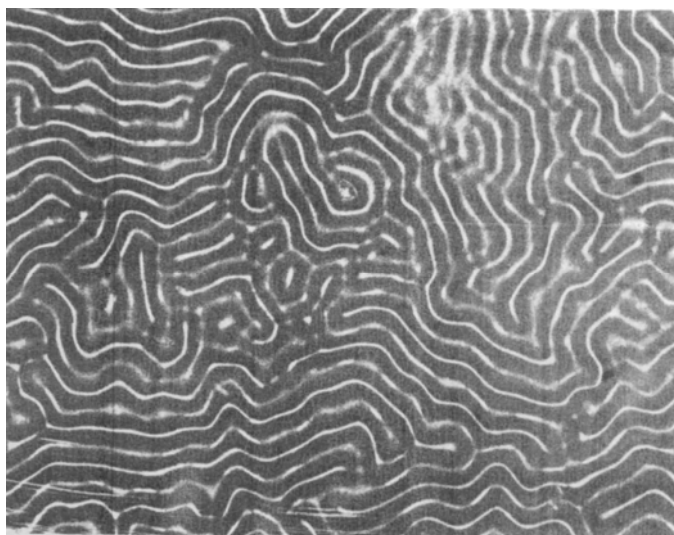


Рис. 3.2.14. Лабиринтная структура пленок ПВС (в присутствии ацетата меди).

Как мы указывали в монографии [19], одним из эффективных инструментов анализа состояния полученных сложных оксидов является нейтронография. На рис. 3.2.15 приведены нейтронографические данные [31] для перовскитного катализатора.

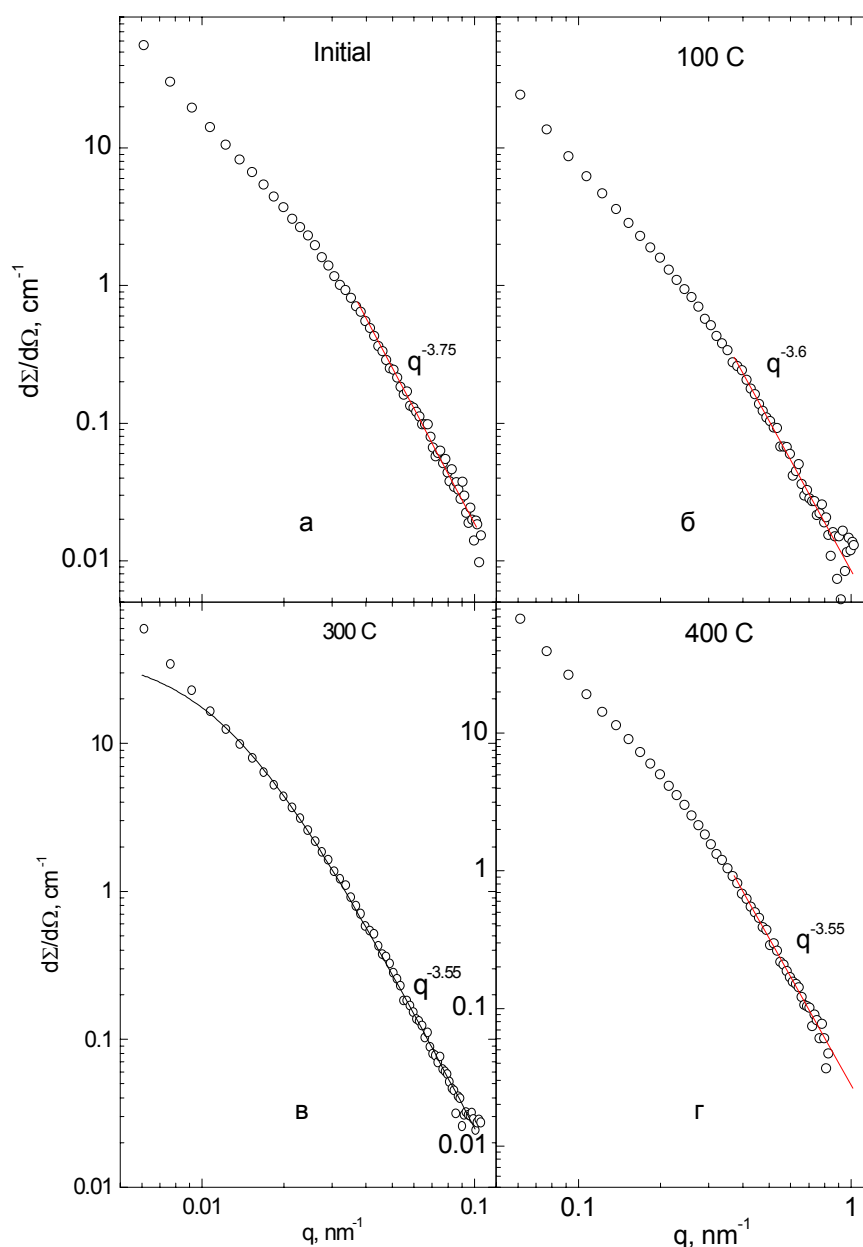


Рис. 3.2.15. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) по формуле (2) сечения МУРН для образцов $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ непосредственно после пиролиза (а) и отожженных при температурах 100 (б), 300 (в) и 400°C (г). $d\Sigma/d\Omega$ - сечение макроскопического рассеяния (cm^{-1}), q – величина переданного импульса (nm^{-1}).

Полученный образец состоял из глобулярных достаточно совершенных частиц размером 10-16 нм (табл. 3.2.4), тогда как в других случаях для перовскитных систем наблюдалось состояние, близкое к аморфному.

Таблица 3.2.4

Значения коэффициента n в инварианте Порода для образцов $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ после термообработки исходных композиций, сечение рассеяния нейтронов, удельная поверхность и размер частиц для этих образцов

Параметр	Температура отжига, °C						
	После пиролиза	100	200	300	400	650	800
n	3.75*	3.6*	3.6*	3.55*	3.55* 3.3**	3.6*	4.0*
$d\Sigma/d\Omega$, см^{-1}	0.06659	0.02843	0.05815	0.07981	0.10128	-	-
$S_m(q_1)$, $\text{м}^2\cdot\text{Г}^{-1}$	12.6 13.4	9.26 9.9	10.8 11.6	13.0 13.9	16.0 17.1	-	-
$S_{\text{уд}}^{***}$, $\text{м}^2\cdot\text{Г}^{-1}$	12 ± 2 13 ± 2	11 ± 2 12 ± 2	11 ± 2 12 ± 2	14 ± 2 15 ± 2	17 ± 2 18 ± 2	-	-
l , нм	10	10	11	11	11	-	-
l , нм	14***	14***	16***	16***	13***	-	-

При переходе от аморфизированного состояния промежуточных продуктов, характерного для синтеза из полимерно-солевых композиций, к высокодисперсному кристаллическому формируются наиболее активные глобулярные частицы с развитой изрезанной поверхностью. Этим частицам соответствуют значения коэффициента степенной зависимости $-n$ в уравнении Порода от 3 до 4 (фрактальная размерность - от 3 до 2). При повышении температуры отжига обычно происходит сглаживание поверхности частиц с приближением n к 4 (табл. 3.2.4). В момент кристаллизации часть материала представляет комбинацию одно-двумерных образований (коэффициент n от 2 до 3 и соответственно фрактальная размерность - $4 \div 3$), к которым понятие удельной поверхности применимо лишь условно. В то же время экспериментальные измерения $S_{\text{уд}}$ сорбционными методами могут давать довольно высокие значения. Таким образом, максимумы удельной поверхности и фрактальной структуры могут быть несовместимыми, а при одинаковой величине измеренной $S_{\text{уд}}$ может быть реализована различная структура частиц. Например, могут образоваться

мелкие глобулярные частицы со сглаженной поверхностью или более крупные, но с изрезанной граничной линией. Последние предпочтительны для проявления каталитических свойств, в частности с точки зрения распределения и энергетики активных центров. Это необходимо учитывать при выборе условий синтеза каталитических сложнооксидных материалов.

Для расчета таких параметров фрактальной структуры, а также удельной поверхности материала и размера его частиц был разработан соответствующий математический аппарат. Исследования выполняли на примере сложнооксидной системы La-Ag-Mn-O. На рис. 3.2.15 приведена зависимость сечения рассеяния нейтронов единицей объема $d\Sigma/d\Omega$ образцов от величины переданного импульса $q=4\pi\sin\Theta/\lambda$ (Θ - угол рассеяния, λ - длина волны нейтрона). Видно, что для всех образцов при $q=0.5 \text{ нм}^{-1}$ для $d\Sigma/d\Omega$ выполняется зависимость $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-n}$ с $n \approx 4$. В этом случае для определения величины удельной поверхности частиц можно воспользоваться асимптотической формулой Порода

$$d\Sigma/d\Omega = 2\rho^2 S / q^4 ; \quad q \rightarrow \infty,$$

где ρ - плотность амплитуды рассеяния нейтронов (амплитуда рассеяния нейтронов единицей объема образца), для $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ $\rho^2 = 13,44 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-4}$, для $\text{La}_{0.92}\text{MnO}_{2.92}$ $\rho^2 = 12.56 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-4}$, S - площадь поверхности частиц в 1 см^3 образца (см^{-1} или $\text{м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$).

С суммарной площадью поверхности частиц в 1 г образца величина S связана соотношением

$$S_m = S/d,$$

где S_m - удельная поверхность единицы массы, d - насыпная плотность образца.

Был выполнен расчет $S_{\text{уд}}$ (табл. 3.2.4) по формуле для величин сечения рассеяния при фиксированном $q_1 = 0.7035 \text{ нм}^{-1}$.

Для оценки размеров частиц и их концентрации использовали интерполяционную формулу в модели Дебая-Порода. Расчет фрактального кластера проводили по формуле

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi a^3 c \rho^2}{(1 + A q^2 a^2)^{\frac{6-D_s}{2}}}, \quad (2)$$

где A интерполяционный коэффициент $A^{\frac{6-D_s}{2}} = \frac{4}{\Gamma(5-D_s) \sin(\frac{\pi}{2}(D_s-1))}$, a -

радиус корреляции, c - объемная доля рассеивающих частиц, ρ - плотность амплитуды рассеяния нейтронов, Γ - гамма-функция, D_s - фрактальная размерность поверхности раздела твердая фаза-вакуум.

Фрактальная размерность связана с показателем степени n в степенном законе рассеяния на асимптотике соотношением $n=6-D_s$, радиус корреляции составляет половину корреляционной длины l : $l=2a$.

Результаты обработки экспериментальных данных малоуглового рассеяния по формуле (2) приведены в табл. 3.2.4. Видно, что размер рассеивающих частиц почти не зависит от температуры отжига и составляет 10-11 нм, т.е. размер частиц был задан уже в ходе пиролиза. Здесь же приведена оценка размера области когерентного рассеяния по данным РФА. Полученные величины составляли 13-16 нм, что удовлетворительно согласовалось с данными МУРН. С увеличением температуры отжига возрастало сечение МУРН. Это объясняется ростом концентрации рассеивающих частиц при повышении температуры отжига. На примерах подгонки экспериментальной угловой зависимости по формуле (2) (рис. 3.2.15) видно, что при $q < 0.1 \text{ нм}^{-1}$ теоретическая кривая не описывает экспериментальные точки. Можно предположить, что это вызвано наличием в образце некоторого количества более крупных частиц.

3.2.2. Композиции с анионными формами металлических компонентов

Процесс удаления воды из полимерно-солевых композиций предшествовал пиролитическому синтезу сложных оксидов. Кондуктометрические исследования удаления растворителя (рис. 3.2.2.1), показали, что ход экспериментальных кривых отличается от чистых солей отсутствием ступеньки. Ступень, скорее всего, соответствовала кристаллизации солевых компонентов, а при наличии полимеров эта кристаллизация подавлялась за счет ассоциативных процессов и комплексообразования между полимерами и солями. Положение перегиба на кривых изменялось в зависимости от первоначальной концентрации соли, однако, при этом характер их оставался неизменным. Некоторые дополнительные сведения дало изучение гравиметрическим методом. Окончание убыли массы соответствовало для всех образцов достижению максимально измеримого значения электрического сопротивления. Начальная скорость испарения воды при постоянной площади поверхности обычно мало зависит от влагосодержания объектов, хотя в значительной мере связана с условиями осуществления опытов, и полученные сведения применимы к данной конкретной ситуации. В сопоставимых условиях было установлено, что скорость удаления воды (табл. 3.2.2.1) из полимерно-солевых растворов, содержащих молибдаты и вольфраматы, чаще всего являлась величиной аддитивной и лежала между значениями $W_{нач.}$ для раствора чистой соли и соответствующего полимера. Она была всегда ниже, чем для чистого растворителя ($13,28 \pm 1,49 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$). Можно полагать, что при комплексообразовании происходило изменение структуры воды с включением ее в полимерно-солевые ассоциаты. Исключением являлись растворы ванадата аммония, в которых $W_{нач.}$ была относительно более высокой, вероятно из-за более низкой степени изменения структуры воды и меньшего включения ее в гидратные сферы ассоциатов.

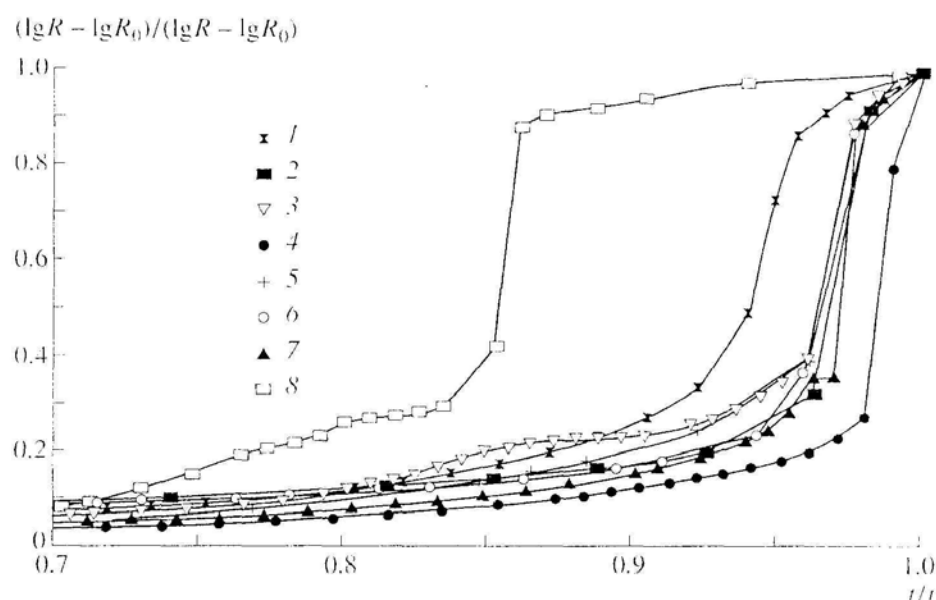


Рис. 3.2.2.1. Хронокондуктометрические кривые удаления воды из полимерно-солевых композиций и растворов чистых компонентов в приведенных координатах: 1 – ПВС; 2 – ПВС + молибдат аммония; 3 - молибдат аммония; 4 – ПВПД + молибдат аммония; 5 – ПВПД; 6 – МЦ + вольфрамат аммония; 7 – ПВС + ванадат аммония; 8 - ванадат аммония.

Таблица 3.2.2.1.

Относительная скорость удаления растворителя из растворов:
 $W_{\text{нач.}}(\text{образца})/W_{\text{нач.}}(\text{H}_2\text{O})$ [32]

Соли	Относительная скорость			
	Полимеры			
	Без полимеров	ПВС	ПВПД	МЦ
Без солей	1,00±0,11	0,68±0,07	0,73±0,10	0,67±0,03
Молибдат аммония	0,76±0,10	0,73±0,07	0,72±0,04	0,65±0,01
Вольфрамат аммония	0,71±0,02	0,69±0,08	0,72±0,05	0,70±0,04
Ванадат аммония	0,70±0,05	0,77±0,06	0,85±0,07	0,76±0,05

К значимым для получения сложнооксидных покрытий характеристикам относятся поверхностное натяжение растворов, краевые углы смачивания, адгезия получаемых пленок. Эти данные приведены в табл. 3.2.2.2.

Таблица 3.2.2.2

Физико-химические характеристики полимерно-солевых растворов [1]

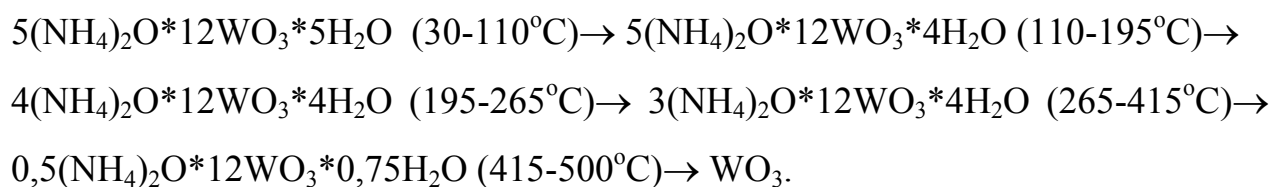
Система	Поверхностное натяжение (25 ⁰ C), мДж/м ²	Краевой угол смачивания (16 ⁰ C), град	Адгезионная прочность (22 ⁰ C), Н/см ²
ПВС (5%)	62,0	30	5,3
ПВС-молибдат (2%)	58,9	22	8,5
ПВС-вольфрамат (1%)	51,4	28	25,3
ПВС-ванадат (1%)	61,8	30	-

Термическая деструкция солей с анионными формами металлических компонентов имеет ряд особенностей. Наиболее технически доступными и широко используемыми практически аммонийными солями молибдена, вольфрама, ванадия являются гептамолибдат (парамолибдат) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, паравольфрамат $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и метаванадат NH_4VO_3 . В процессе их разложения выделяются газообразные вода и аммиак, отсутствуют посторонние неорганические примеси.

От молибдата аммония вначале отщепляется кристаллизационная вода, а далее по данным разных авторов имеются три основные стадии разложения соли [33-37]. При этом существующие точки зрения о механизме разложения отличаются в основном мнением о продукте первой стадии деструкции. По наиболее распространенной версии на первой стадии образуется соединение с меньшей степенью конденсации, например, пентамолибдат $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, который переходит далее в тетрамолибдат $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, предшествующий возникновению оксида молибдена. По другой версии продукты разложения существуют в форме декамолибдата и октамолибдата соответственно. Кроме того иногда в качестве интермедиатов приводятся и соединения промежуточного валового состава с разными соотношениями MoO_3 , NH_3 и

H_2O . Разложение заканчивается при $360\text{--}375^\circ\text{C}$, выделяющийся в его ходе аммиак подвергается частичному каталитическому разложению на водород и азот или окислению на получаемом оксиде молибдена. В средах с пониженным содержанием кислорода или бескислородных деструкция может сопровождаться частичным восстановлением возникающих твердых продуктов [38].

Вольфраматы аммония разлагаются также ступенчато [34,39,40], процесс диссоциации зависит от структуры исходной соли. Для Б-паравольфрамата, например, вначале происходит частичная дегидратация ($30(60)\text{--}110^\circ\text{C}$), затем идет отщепление аммиака ($110\text{--}195^\circ\text{C}$), в интервалах $195\text{--}265$ и $265\text{--}415^\circ\text{C}$ выделяется как аммиак так и вода:



Использование условной формульной единицы $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ для описания состава аналогичных солей традиционно встречается в большом количестве публикаций прежних лет, поэтому мы также воспользовались им. Полное разложение соли фиксировалось по разным данным при температурах от $250\text{--}380$ до $415\text{--}500^\circ\text{C}$. Для разложения вольфрамата аммония характерной чертой является практически аморфизация интермедиатов и дальнейшая кристаллизация оксида из аморфного интермедиата. В ходе разложения солевые кристаллы сохраняют свою исходную форму, а потом в отличие от молибдатной системы уже возникший оксид вольфрама аморфизируется с дальнейшей экзотермической кристаллизацией после 400°C . Термограммы разложения имеют ряд характерных пиков (эндотермических эффектов деструкции и соответствующих пиков на кривых ДТГ).

Ванадат аммония претерпевает деструкцию, как и соли молибдена, вольфрама, в несколько стадий [41]. Поскольку данное вещество не является гидратом, стадия отщепления кристаллизационной воды отсутствует. На первой стадии разложения по мнению большинства исследователей возникает

триванадат или димерный гексаванадат $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, который далее превращается в оксид ванадия. В среде азота или углекислого газа образуются частично восстановленные фазы, такие как $\text{NH}_4\text{V}_6\text{O}_{15}$, и промежуточные оксиды типа V_6O_{13} , VO_2 , $\text{VO}_{1,67}$, V_2O_3 [42]. Стабилизация массы образцов при разложении исходного метаванадата происходит после 400°C , при $210\text{-}220^\circ\text{C}$ наблюдаются эндотермические эффекты, соответствующие первой стадии разложения, при $310\text{-}325^\circ\text{C}$ – еще один, а экзотермический эффект $325\text{-}375^\circ\text{C}$ связан с каталитическим распадом аммиака на поверхности V_2O_5 .

Изучена кинетика разложения солей, включающих анионные формы металлов [37, 39]. Обнаружено, например, что паравольфрамат аммония разлагается в режиме, близком к кинетическому, а молибдат – по поверхностно-фронтальному типу. Можно полагать, что замедляющаяся со временем реакция переходит в диффузионный режим).

Результаты термического анализа полимерно-солевых композиций [21, 33, 43, 44] показали, что на термограммах отсутствовали описанные выше, эффекты деструкции солевых компонентов, исключая стадию первичного удаления части кристаллизационной воды (табл.3.2.2.3). На рис.3.2.2.2 представлены данные по наиболее типичным представителям данного типа систем. Температуры первичного отщепления воды ($45\text{-}100^\circ\text{C}$), были близки к температурам удаления воды из чистых кристаллогидратов молибдата и вольфрамата аммония и согласовались со сведениями, имеющимися в литературе. Чисто полимерные пленки также выделяли в указанном интервале остаточную воду, удерживаемую за счет гигроскопичности при сушке.

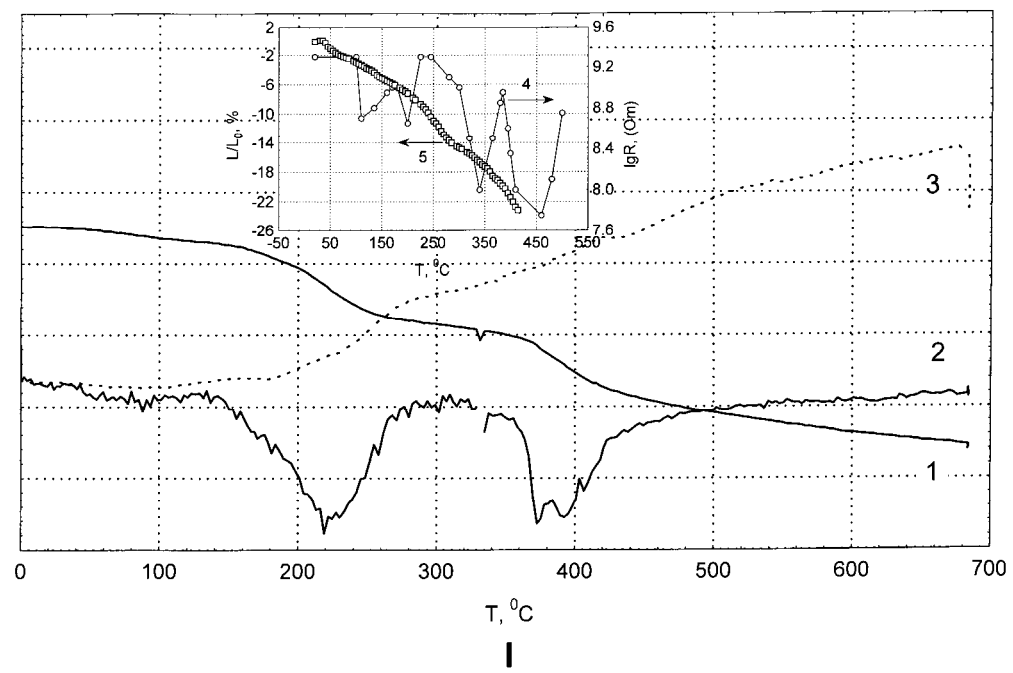
Таблица 3.2.2.3.

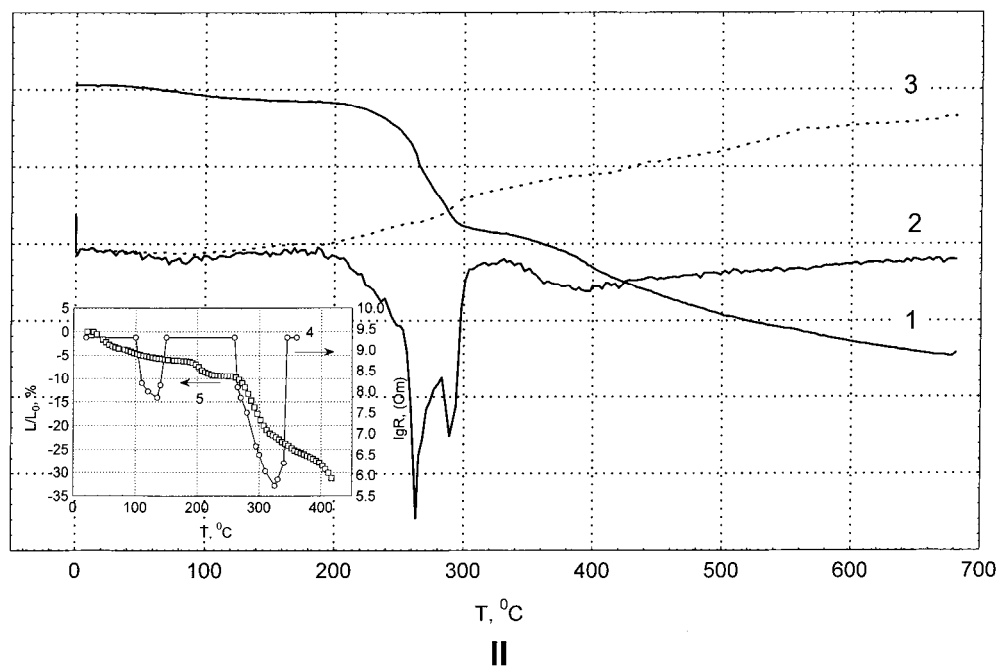
Данные термического анализа полимерно-солевых композиций различными методами

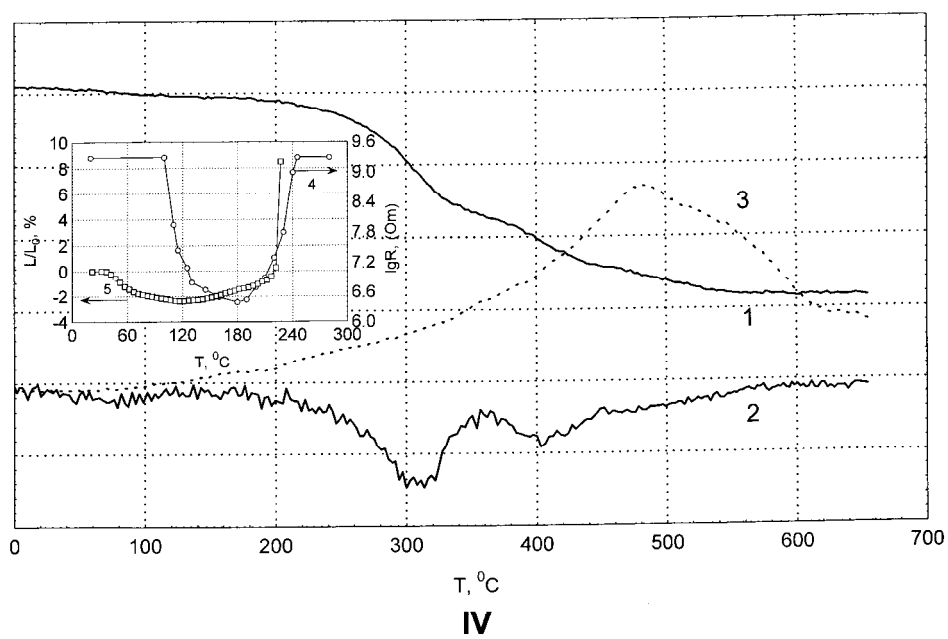
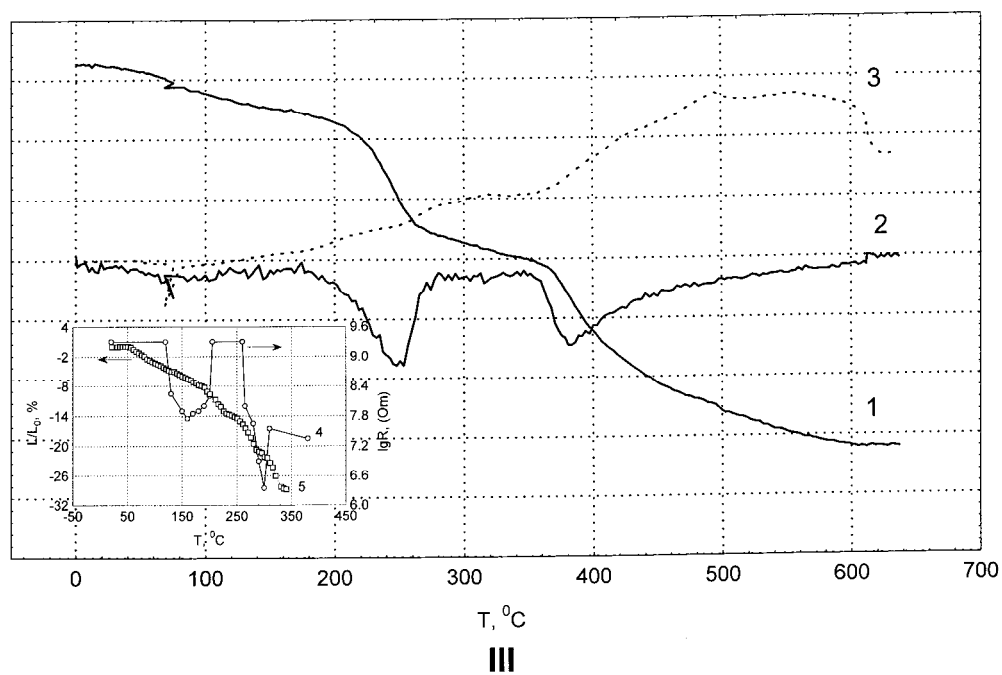
Состав композиций		Температура и знак термических эффектов, °С			
Полимер	Металлический компонент	ДТА	ДТГ	Кондуктометрия	Дилатометрия
ПВС	Mo	80-179- 335- 420+ 544+	~90 220 280 395, 405	105-110 195-205 340 460	С 40-50 – 1 ст.усадки 340-380 – 2 ст.усадки
ПВС	W	91- 190- 260- 397+ 446+ 665+	75 (сл.) 265, 285 395	130 325	С 50 – 1 ст.усадки 210-280 – 2 ст.усадки 300-420 – 3 ст. усадки
ПВС	V	69+ 324+ 497+ 553+	65 240 390 425+	160 290, 325	С 70 – 1 ст. С 120 – 2 ст. усадки С 225 расш. С 300– 3 ст. 380 – стабилизация
ПВС	-	185- 290- 486+	80 305 405 480	180	С 80 – усадка С 220-230 – расширение
ПВПД	Mo	80- 400- 530+	75 405 495	340	
ПВПД	W	110- 405+	90 395	340 390	

		580+ 630+	530	495 520, 540	
ПВПД	V	110- 350- 405-425- 540+	95 355 410	360 415	
ПВПД	-	80- 425- 560+	80 405 530	315 380	*С 150 – расшир.
МЦ	Mo	60- 115- 210- 290+ 450+	50 105 220 315 425	220-240 280 360	С 30 – 1 ст. ус.; с 90 – 2; со 150 – 3; с 210 – 4 ст. усадки
МЦ	W	50- 430+ 530+	45 265 495	~210	
МЦ	V	 260+ 390+	240 350	180 205 260-280 340	
МЦ	-	 330+ 440+	45 290, 300 420, 430	240 280 360 400	С 160– 1 ст. С 230- 2 ст. расшире- ния
		Эксперимент		Литературные данные	
		ДТА	ДТГ	ДТА	ДТГ
-	Mo	70- 209- 244- 351- 429+ 490+	70 (сл.) 200 240 340	140- 210- 280- 390-	130 200 (сл.) 260 370 410 (сл.)
-	W	95- 247-(сл.) 306- 405+	90 220 310 400	90- 210- 250- 310- 415+	80-90 195 ~300

		496+	480	500+	~480
-	V	72- (с.л.) 230- 425+	225 320 400 (с.л.)	210- 220- 310- 325(375)+	210 220 310-322 325+







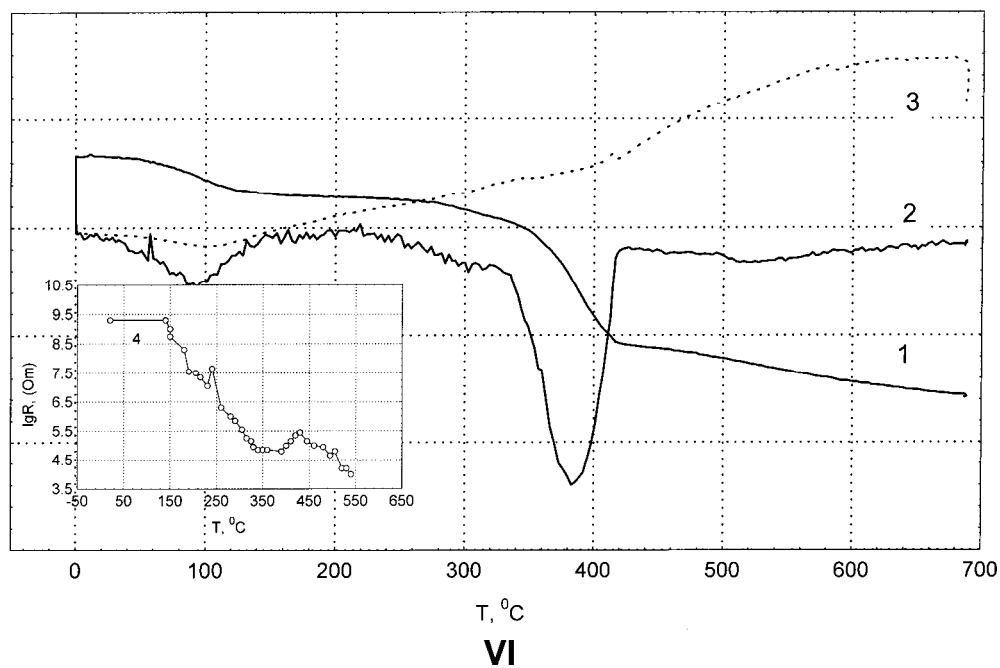
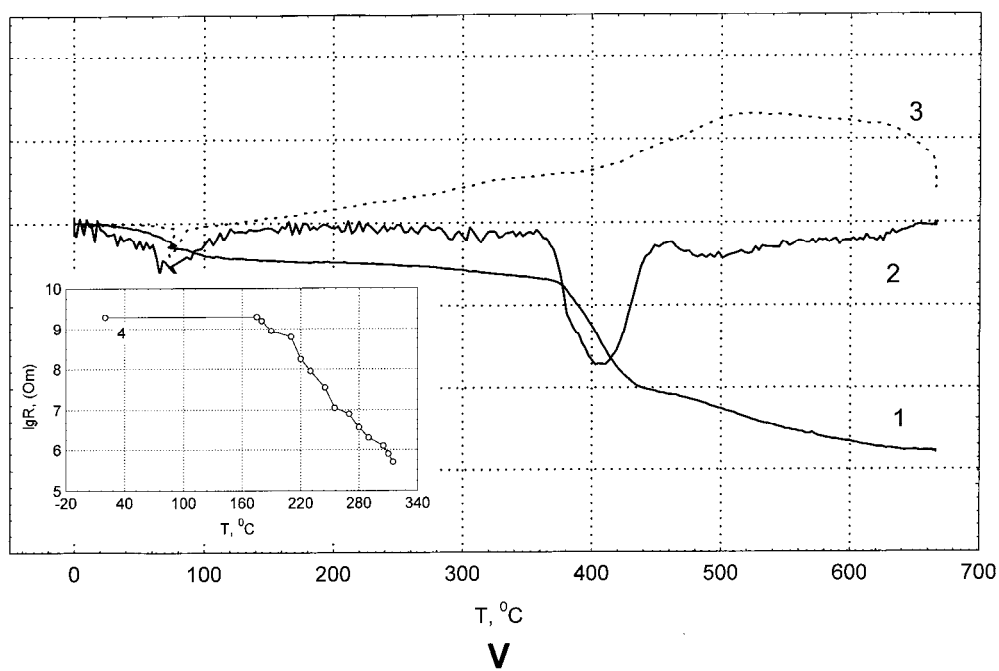


Рис. 3.2.2.2. Результаты термического анализа полимерно-солевых композиций: I – ПВС – молибдат аммония; II – ПВС – вольфрамат аммония; III – ПВС – ванадат аммония; IV – ПВС; V - ПВПД – молибдат аммония; VI – ПВПД - вольфрамат аммония. 1 – ДТГ; 2 – ДТА; 3 – зависимость электрического сопротивления от температуры; 4 – дилатометрическая кривая.

Необычным было наличие резкого пика удаления воды из композиций ПВС и ПВПД, содержащих ванадат аммония. Для чистого метаванадата аммония образование кристаллогидрата нехарактерно. Данный эффект указывал на то, что в состав полимерно-солевых комплексов входила вода.

В целом кривые ДТА для полимерно-солевых композиций имели более сглаженный характер, чем для солевых компонентов, тогда как кривые ТГ, ДТГ демонстрировали ярко выраженные стадии убыли массы образцов. Их анализ был более информативным. На кривых ДТА композиций наиболее рельефно выступал широкий экзотермический эффект, сопровождающий удаление остатков органической части. Он наблюдался в интервале 400-600⁰С и у чистых полимеров. Сглаженный характер кривых ДТА объяснялся практическим отсутствием несвязанных солей. Имевшиеся на них эффекты не соответствовали разложению исходных солевых компонентов, которые были связаны в молекулярные комплексы. Наличие таких комплексов при относительно невысоких температурах стабилизировало неорганическую часть. Судя по данным анализа кривых ДТГ, образовавшиеся комплексы были устойчивы при нагревании до температур выше 200⁰С, до достижения этой температуры они выделяли относительно немного газообразных продуктов деструкции. Чистые соли в этом температурном интервале подвергались пиролизу с ощутимой потерей массы.

Способность к термической стабилизации неорганической части комплексов зависела от устойчивости самих полимеров. ПВП по данным термического анализа разлагался с заметным уменьшением веса образцов при более высоких температурах, чем ПВС и МЦ, что было характерно и для его комплексов с солями, которые интенсивно выделяли газообразные вещества выше 300⁰С. Следует полагать, что температура начала интенсивной деструкции комплексов (по крайней мере, первой её стадии) связана непосредственно с температурой начала интенсивного выделения газов из самих полимеров. Наблюдался и обратный эффект стабилизации органической части композиции за счет взаимодействия с солями. Причём

способность солевых компонентов к стабилизации высокомолекулярного компонента также определялась собственной устойчивостью соли к термическому разложению и была выше у вольфрамата аммония.

Обобщение данных рентгенофазового анализа образцов в интервале температур от комнатной до 400⁰С позволило сделать вывод, что для чистых солей последовательность фазовых превращений в ходе деструкции согласуется с данными, имевшимися в литературе. В реакционной смеси, начиная с 100-200⁰С, отмечено образование промежуточных соединений со ступенчато увеличивающимися соотношениями $\text{MeO}_3:\text{NH}_3$ (где $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) или $\text{V}_2\text{O}_5:\text{NH}_3$. Например, для молибдата аммония с указанным исходным соотношением 7:6 происходило изменение соотношения в направлении 5:4; 3:2. Для ванадата аммония: от 1:1 к 3:1. При 300-400⁰С основную долю в образцах составляли соответствующие оксиды MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 . Кроме того, были обнаружены некоторые количества продуктов неполного разложения солей, с такими соотношениями $\text{MeO}_3:\text{NH}_3$, как 1:0,06 (для вольфраматной системы); интермедиатов, включающих небольшое количество прочно удерживаемой не отщепленной воды, и промежуточных оксидов с пониженным содержанием кислорода: MeO_{3-x} (для WO_{3-x} $x=0,08\div0,28$) или V_2O_y ($y=3,67\div4,67$). Вода, отщепляемая на последнем этапе разложения солей, отнесена исследователями вольфраматов и молибдатов к конституционной или внутрисферной, наиболее прочно связанной.

Повышение устойчивости к деструкции неорганической части рассматриваемых систем (в частности, более прочное удерживание и отщепление при более высоких температурах аммиака) можно объяснить тем, что, аммонийная форма катиона стабилизировалась в твердой фазе. За счет ассоциативных взаимодействий функциональные группы полимеров, содержащие атомы водорода, вероятно способны замещать водород в окружении центрального атома азота при удалении воды. Органическая часть комплексов, связанная в достаточно устойчивые спиралевидные формы, теряла пространственную подвижность мономерных звеньев. При такой

иммобилизации затруднялась реализация химической текучести полимеров. Последняя характерна для рассматриваемых высокомолекулярных веществ и переход к ней сопровождается как размягчением полимеров, так и началом их интенсивной деструкции. Таким образом, стабилизировалась и органическая часть системы, связанная с термически устойчивыми координационными полиэдрами анионов.

Кондуктометрический и дилатометрический методы исследования изучаемых систем в политермическом режиме позволили получить дополнительную информацию. Чаще всего кондуктометрический метод не давал возможности зафиксировать стадию первичного удаления воды из композиций, это было связано с тем, что при её отщеплении не возникало квазижидких продуктов. Исключением из общей картины в этом смысле можно назвать систему ПВС – молибдат аммония, где наблюдался пик снижения сопротивления при довольно низких температурах, близких к температуре первичной дегидратации, отмеченной также пиком на кривой ДТГ.

Фиксируемые при дальнейшем нагревании достаточно широкие пики снижения электросопротивления пленок, хорошо согласовались с минимумами кривых ДТГ. По крайней мере, с первым из них, соответствовавшим началу деструкции полимерно-солевых композиций: для систем ПВПД с молибдатом и вольфрамом аммония, МЦ с вольфрамом и ванадатом аммония. В таких системах, как МЦ – молибдат аммония, ПВПД – ванадат аммония, ПВС с молибдатом и ванадатом аммония, – регистрировали хорошее согласование и с последующими более высокотемпературными минимумами ДТГ. Температуры, при которых были зафиксированы пики падения электрического сопротивления, были несколько ниже, чем соответствующие им эффекты на ДТГ. Это объясняется более высокой чувствительностью кондуктометрического метода к происходящим в пленках изменениям.

Один из первых минимумов кондуктометрических политерм связан с переходом макромолекулярной части систем в размягченное состояние, характеризующееся химической текучестью. Одновременно начиналась интенсивная деструкция, и появлялись интермедиаты с более высокой электропроводностью. На подобных кривых для чистых полимерных компонентов также наблюдали соответствие между минимумами кондуктометрических зависимостей и ДТГ. Сильное снижение электрического сопротивления, например, в пленках, содержащих в исходном состоянии вольфрамат аммония, при температурах порядка 500⁰С происходило ввиду того, что там имелись примеси частично восстановленных оксидных фаз с относительно высокой проводимостью.

Дилатометрические исследования показали, что для композиций, содержащих анионы металлов и ПВС или МЦ, в отличие от чисто полимерных пленок характерно ступенчатое отрицательное изменение относительных размеров образцов во всем интервале температур до нарушения их целостности. Усадка образцов начиналась при температурах, которые были близки к температурам начала регистрируемого удаления воды (рис. 3.2.2.1). Вода в подобных системах может выполнять пластифицирующую функцию. Последующие ступени усадки были связаны собственно с термической деструкцией композиций. Между максимумами скорости усадки (наиболее крутые участки кривых) и пиками кондуктометрических кривых также обнаружена корреляция.

Усадка пленок по абсолютной величине была очень значительной. В этом плане имелось сходство с обнаруженной ранее “суперусадкой” в боратсодержащих системах [45]. Данный факт говорил о прочной связи полимерной части в молекулярных комплексах, возможности межмолекулярной сшивки цепей. Полимеры были способны лишь к локальному проявлению химической текучести полимеров, когда размягчения материала в целом не происходит. Чисто полимерные пленки имели дилатометрические кривые знакопеременного характера (ПВС см. рис.

3.2.2.2) или кривые со ступенчатым расширением как у ПВПД, МЦ (табл. 3.2.2.3), - в том и другом случае размягчение полимера реализовалось в полной мере.

Рассмотрим теперь процессы термодеструкции композиций в ходе синтеза сложнооксидных составов. Анализ термограмм воздушно-сухих осадков акваполимолибдатов, полученных путем соосаждения в отсутствие полимера (например, в системе молибдат аммония – нитрат лантана), подтвердил наличие основных эффектов (табл. 3.2.2.4), относящихся к ступенчатому удалению воды и кристаллизации фазы молибдата лантана [34, 46-49] $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$. На рентгеновской дифрактограмме образцов, полученных при комнатной температуре (рис. 3.2.2.3), наблюдались характерные для таких случаев пики довольно рыхлой кристаллической структуры. При проведении термообработки в ходе удаления воды происходила аморфизация образцов, а дальнейшее повышение температуры вызывало появление кристаллических фаз вышеназванного сложного оксида и оксида молибдена, т.к. молибден входит в состав осадков в избытке.

Исходные полимерсодержащие образцы, изготовленные путем сушки геля, содержащего молибден и лантан, или раствора со стронцием и молибденом, не имели на рентгенограммах линий, принадлежащих соответствующим акваполимолибдатам (рис. 3.2.2.3). Вместо этого наблюдали дифракционные максимумы аморфизированного или слабокристаллического ПВС. При этом отсутствовали четкие и весьма интенсивные рефлексы, обнаруженные нами для системы молибдат аммония – ПВС, характеризующие ориентированное полимера. Следовательно полимер переходит в присутствии катионов РЗЭ или ЩЗЭ в трехмерную пространственную сетку. Полимер сохраняет часть установившихся связей с полианионами молибдата, а в качестве сшивающих ионов здесь выступают ионы РЗЭ или ЩЗЭ. В таком случае, ввиду изменения химических связей компонентов, характер термодеструкции исследуемых композиций должен

отличаться от деструкции систем без полимера и образцов, содержащих молибдат аммония с ПВС.

Результаты термического анализа в действительности показали, что термическое разложение композиций молибдата аммония с ПВС и нитратами лантана или стронция имеет ряд отличий (табл. 3.2.2.4, рис. 3.2.2.3). Имеющиеся эффекты не соответствуют по температуре наблюдавшимся эффектам для систем молибдат аммония – ПВС, а также нитрат лантана или стронция с ПВС. Это также подтверждает, что солевые компоненты в свободном состоянии отсутствуют и находятся в полимерно-солевых трехмерных гелевых образованиях. Связанной форме присущ иной характер связей.

Таблица 3.2.2.4

Процессы термодеструкции полимерно-солевых композиций и воздушно-сухих (в/с) образцов (температуры даны в °С)

Изучаемая система	Дегидратация		Кристаллизация продуктов		Взаимодействие нитрата аммония с полимером	Удаление остатков полимерной части
	Данные эксперимента	Литературные сведения	Данные эксперимента	Литературные сведения		
Мо-La (в/с)	50-70* 120-130 370-420	50-70* 150-180 380-420	430-440	450-460	-	-
Мо-La-ПВС	70-100* 170 240 360		350 400		170	480
Мо-Sr-ПВС	60-70* 160-180 250-260 390-400	#85* #210 #270 #400	330 390-400 430-440	#345	170	430-490

Мо (кисл., в/с)	70-80* 230-240 400-410		420-430		-	-
Мо (кисл.)- ПВС	50-70* 140-150 390-400		420		160	490-500
W (кисл., в/с)	50-70* 100-110 220 320		-		-	-

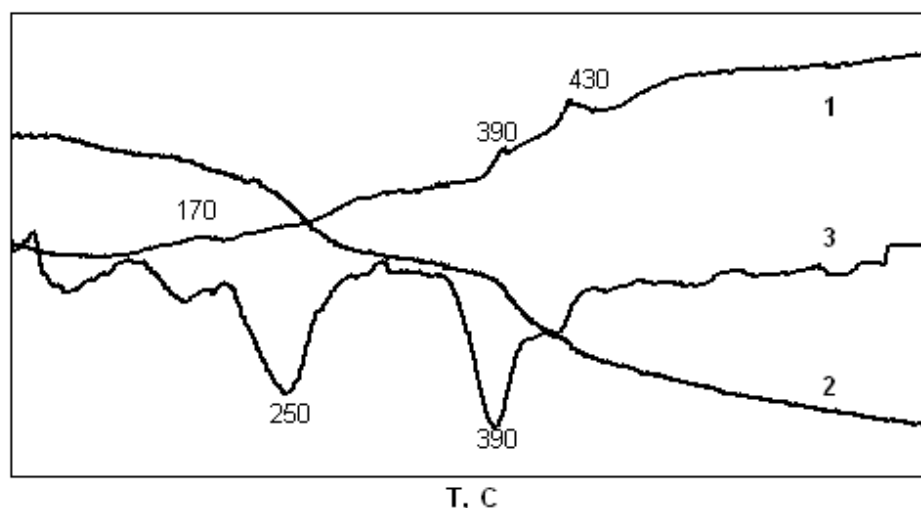
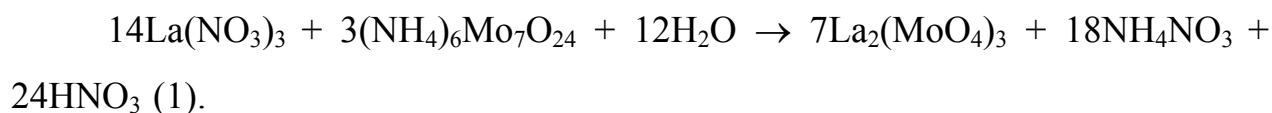


Рис.3.2.2.3. Термограмма полимерно-солевой композиции, содержащей ПВС, молибдат аммония и нитрат стронция (1 – ДТА, 2 – ТГ, 3 – ДТГ).

Для всех полученных термограмм, включая системы с подкисленными молибдатом и вольфраматом аммония, было характерно наличие эффектов, обусловленных постадийным отщеплением воды, а также кристаллизацией оксидных продуктов. На первых этапах происходило совместное удаление сорбированной, окклюзированной и некоторой части кристаллизационной воды, на последующих отделение ее конституционно связанных форм. На кривых ДТА указанный процесс проявлялся в виде эндотермических эффектов. Ступени отщепления воды от воздушно-сухих акваполимолибдатов и

прекурсоров, содержавших полимер, отличались по температуре (табл. 3.2.2.4). Во втором случае вода выделялась при более низких температурах. Это говорит об изменении формы связей молекул воды и снижении их энергии в присутствии полимера, возможной причиной чего является пересольватация за счет частичного вытеснения функциональными группами полимера воды из первой координационной сферы неорганических ионов [50].

Принципиально отличает ход кривых ДТА образцов, содержащих полимер, наличие экзотермического эффекта, обусловленного присутствием в изучаемых системах нитрата аммония, образующегося в ходе реакции обмена (1):



Нитратная часть в качестве окислителя реагирует с полимером как восстановителем, ускоряя ход деструкции композиции в целом и снижая эффективную температуру синтеза сложных оксидов. Кроме того, на термограммах полимерсодержащих объектов отмечались эффекты удаления остатков органических веществ (табл. 3.2.2.4), описанные нами ранее.

Экзотермический эффект кристаллизации целевого продукта $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ в системе нитрат лантана-молибдат аммония-ПВС наблюдался в присутствии полимера при более низкой температуре (табл. 3.2.2.4), чем при его синтезе из совместно осажденных солей. На рентгенограммах образцов, полученных из полимерно-солевых прекурсоров при 300°C , уже имелась 100%-я линия, а при 400°C - все основные линии указанного сложного оксида, хотя в порошках еще наблюдалась частичная аморфизация. Дальнейшее оформление кристаллической структуры наблюдалось при более высоких температурах. Для системы нитрат стронция-молибдат аммония-ПВС на рентгенограммах при 400°C наблюдали практически полностью сформированный SrMoO_4 , тогда как окончательное формирование этого сложного оксида из соосажденных прекурсоров отмечено при 450°C [43].

Размер кристаллических зерен SrMoO_4 составлял после отжига на 400°C 3-5 мкм, на 500°C – 5-7 мкм. Таким образом, синтез изученных сложных оксидов из полимерно-солевых прекурсоров осуществлялся при более низких температурах. Наличие нескольких экзотермических эффектов на термограммах образцов, содержащих ПВС, молибдат аммония и нитрат лантана или стронция (табл. 3.2.2.4), можно отнести за счет кристаллизации избыточного оксида молибдена. Для более корректного сравнения с образцами без полимера было взято одинаковое мольное соотношение $\text{La/Mo}=1:3$, близкое к точке эквивалентности соосаждения компонентов. Подобные эффекты наблюдали авторы работы [48], хотя они отнесли их за счет синтеза сложнооксидного продукта, а далее его кристаллизации.

В комплекс методов анализа процессов термодеструкции были включены кондуктометрический и dilatометрический. Эффекты, обнаруженные (рис. 3.2.2.4) на температурных кривых электросопротивления пленок (пикообразные минимумы сопротивления), неплохо коррелируют со стадиями удаления воды, например, в системе молибдат аммония-нитрат стронция – ПВС. Из табл. 3.2.2.5 видно, что при одновременном введении двух солей в полимерсодержащие образцы наблюдался сдвиг отмеченных эффектов в сторону более низких температур. Это косвенно подтвердило, с другой стороны, вывод о снижении температуры ступеней дегидратации в композициях с полимером. Dilатометрические данные (рис. 3.2.2.5, табл. 3.2.2.6) также указывали на снижение температуры ступеней усадки пленок при наличии в них молибдата аммония и нитрата стронция. ПВС подвергался сжатию за счет уплотнения сшивки в пространственных сетках при дегидратации, в отличие от чисто полимерных пленок, в которых могло реализоваться его химическое течение, проявлявшееся в расширении образцов [25].

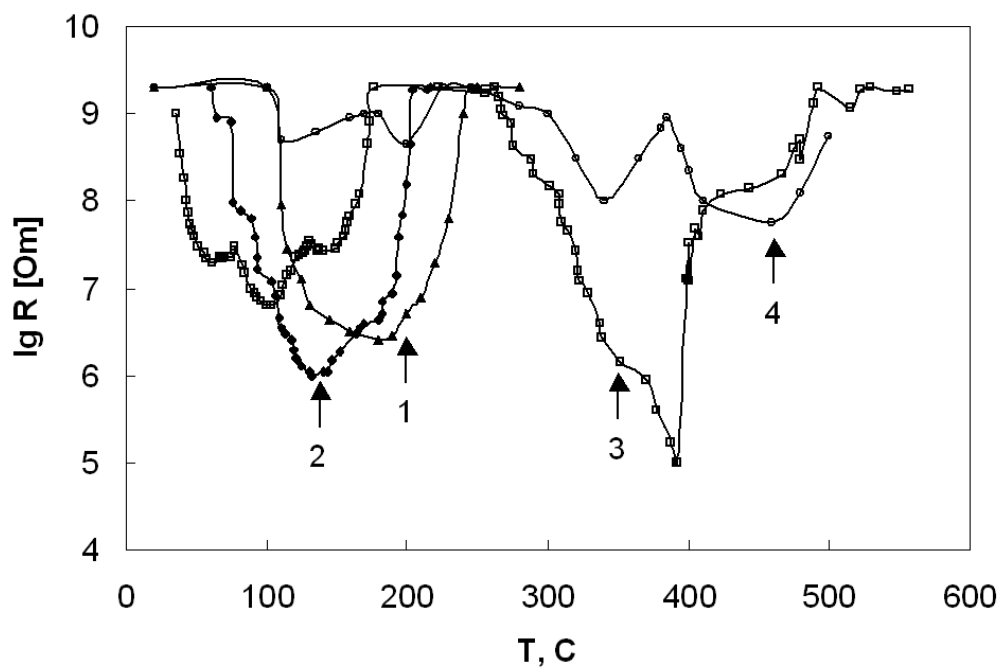


Рис. 3.2.2.4. Температурные кривые электрического сопротивления полимерно-солевых композиций: 1 - ПВХ; 2 - нитрат Sr – ПВХ; 3 - Мо – Sr – ПВХ; 4 - Мо – ПВХ (без подкисления).

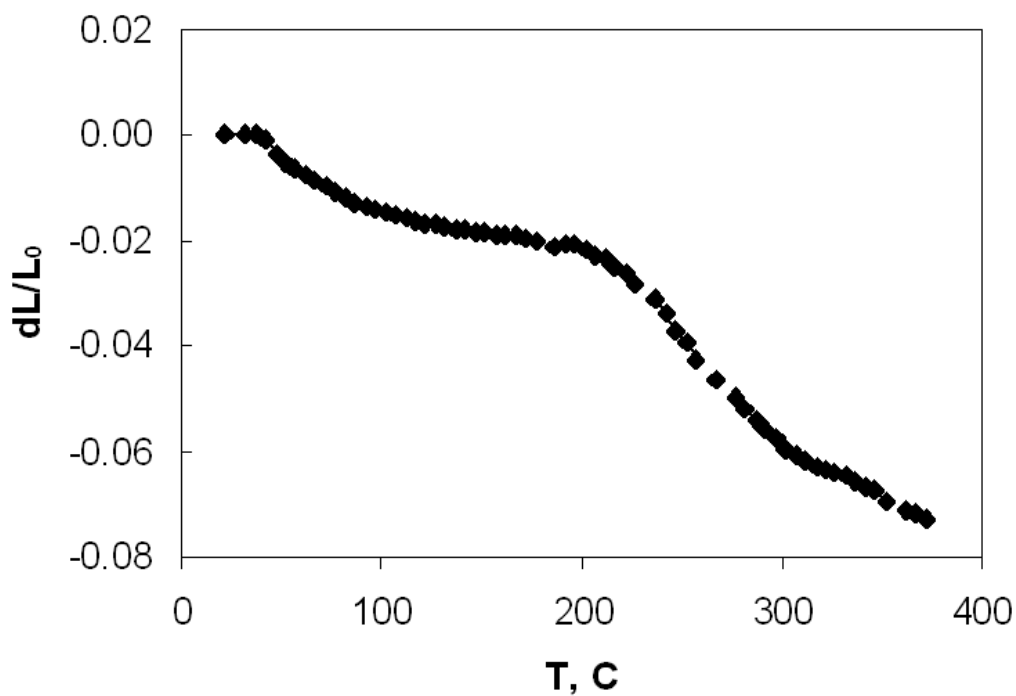


Рис. 3.2.2.5. Дилатометрическая кривая полимерно-солевой композиции нитрат стронция - молибдат аммония – ПВХ.

Таблица 3.2.2.5

Данные кондуктометрического анализа полимерно-солевых композиций (температуры минимумов электрического сопротивления в °C)

ПВС	Sr – ПВС	Mo – Sr – ПВС	Mo – ПВС (без подкисления)
180	75	60	
	135	100	105-110
	180	150	195-205
			340
		390	460

Таблица 3.2.2.6

Данные дилатометрического анализа полимерно-солевых пленок (температуры начала ступеней усадки приведены в °C)

ПВС	Mo - Sr – ПВС	Mo – ПВС (без подкисления)
50	40	40-50
220-230*	190	340-380

Изотермические кривые удаления растворителя из полимерно-солевых композиций, содержащих нитрат стронция и молибдат аммония, практически не имели ступеней. Такой факт еще раз, как и данные рентгеновского и микроскопического анализа, указывал на образование аморфизованных пленок без промежуточной кристаллизации компонентов. Скорость удаления воды на начальном этапе ее испарения из композиции была близка к скорости испарения чистой воды и составляла 0,95 последней, что говорило об удалении свободной воды, не участвующей в образовании полимерно-солевых ассоциатов.

При взаимодействии нитратов La и Sr с гептамолибдатом аммония (2, 3) происходит повышение кислотности среды, что хорошо видно при записи уравнений соответствующих реакций в ионной форме:



Это также могло оказывать влияние на характер термодеструкции композиций, в частности, условий возникновения в них оксидов молибдена и вольфрама. Для выяснения влияния указанного фактора было проведено исследование термического разложения образцов, полученных из подкисленных азотной кислотой растворов молибдата и вольфрамата аммония, в т.ч. с ПВС.

Рентгенограммы высушенных образцов полимерно-солевых композиций молибдата и вольфрамата аммония с ПВС, подкисленных азотной кислотой до pH 1 (рис. 3.2.2.6), указывали на отсутствие выраженной кристаллической структуры, которая наблюдается для образцов, полученных без полимера. Осадки, выделенные из водных растворов соответствующих солей без полимеров в присутствии азотной кислоты, представляли собственно твердые вольфрамовые или молибденовые кислоты [51]. Процесс термического разложения таких кислот, в отличие от исходных молибдатов или вольфраматов аммония, уже не включает стадии деаммонизации [17-20], а только дегидратацию [51], т.к. “деаммонизация” произошла в растворе. Соответствующим образом выглядят и термограммы указанных систем (табл. 3.2.2.4). Отсутствие кристаллизации в свободном состоянии твердых кислот в полимерсодержащей среде, подтвержденное также непосредственными микроскопическими наблюдениями, придает термодеструкции, как и в рассмотренных выше системах, специфические черты (табл. 3.2.2.4). Здесь также имеется экзотермический эффект, обусловленный наличием нитрата аммония. Температура стадий выделения воды была также несколько более низкой, аналогично системам, содержащим соли La, Sr. Подкисление исходных полимерсодержащих растворов не приводило к снижению температуры образования оксидов молибдена и вольфрама. Судя по температуре кристаллизационных эффектов этих соединений, синтез сложных оксидов лантана и стронция осуществлялся без предварительного формирования MoO_3 , WO_3 .

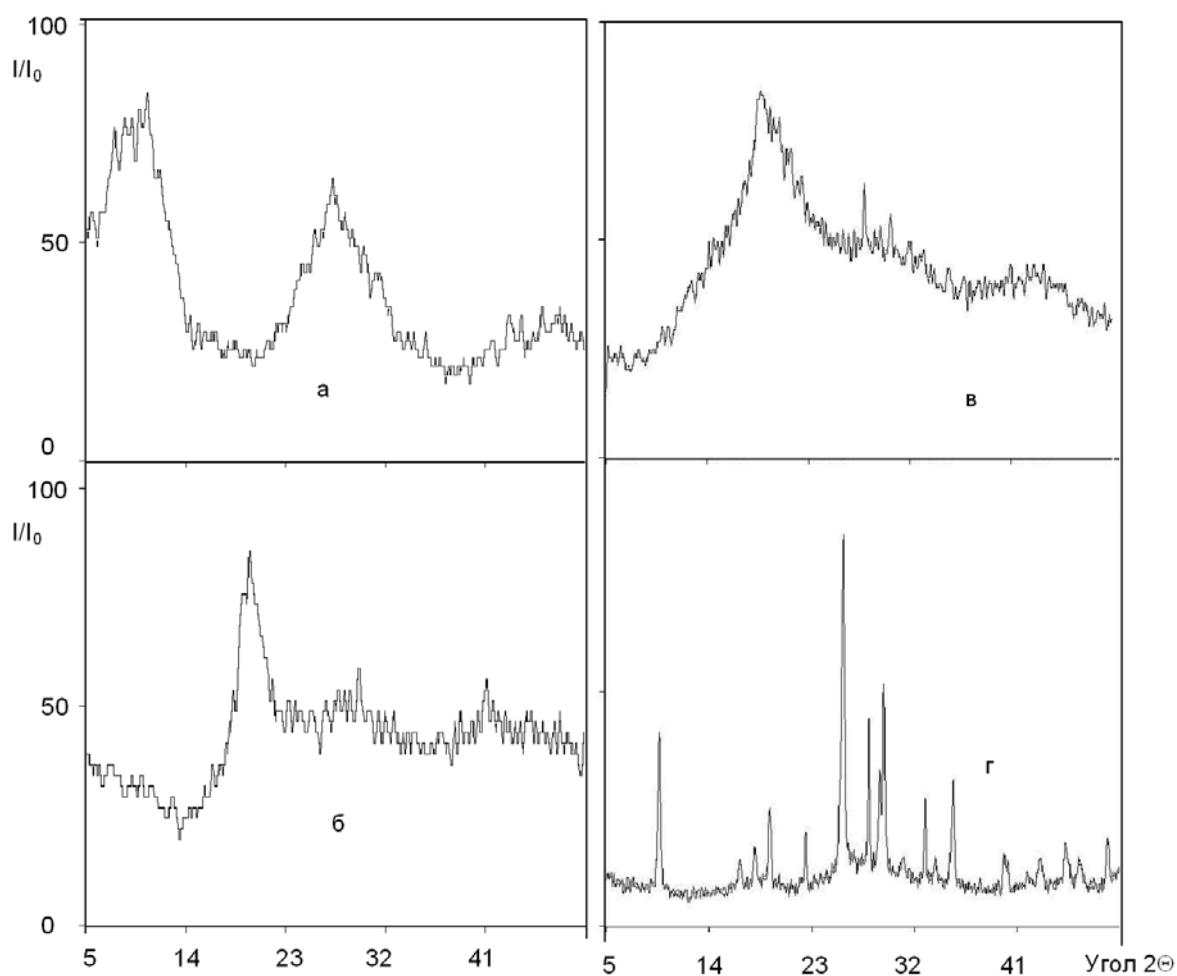


Рис. 3.2.2.6. Рентгеновские дифрактограммы: а) воздушно сухого акваполимолибдата лантана, полученного соосаждением из водных растворов; б) композиции, содержащей ПВС, молибдат аммония, нитрат лантана; в) композиции, подкисленной азотной кислотой и содержащей ПВС с молибдатом аммония; г) осадка молибденовой кислоты.

Одним из важнейших классов сложнооксидных материалов являются перовскитные фазы ABO_3 на основе РЗЭ (кристаллографическая позиция А) и d-металлов типа Mn, Co и др. (позиция В). При этом для достижения необходимых свойств (каталитическая активность, электропроводность) в перовскитах допируется подрешетка А, в частности ионами ЩЗЭ. С другой стороны возможно допирование подрешетки В путем введения туда неизоэлектронных заместителей, например ионов V, Mo. Перовскиты с такими замещениями известны [52], однако их синтез требует высокой температуры (1720-1770 К). При этом говорить о таких параметрах как высокая каталитическая активность по отношению к гетерогенным реакциям [53],

определяемых большой удельной поверхностью, сложно. Для снижения температуры синтеза было проведено получение перовскитов из полимерно-солевых композиций. Системы содержали нитраты лантана, стронция, кобальта, а также гептамолибдат или метаванадат аммония. При использовании в качестве полимерного компонента ПВС удалось получить однородные гелеобразные прекурсоры, содержащие все металлические компоненты в заданных стехиометрических соотношениях. Например, был получен прозрачный гель ванадийсодержащего прекурсора оранжевого цвета. Не всегда желательное подкисление исходных растворов до pH 1 тем не менее играло в данном случае положительную роль, препятствуя образованию осадков. Ионы d-металлов переходили в форму кислородсодержащих катионов, не способных к выделению с ионами La, Sr малорастворимых соединений. Способность к образованию полимерных комплексов и трехмерных пространственных сеток сохранялась. Вводимая азотная кислота не должна быть в большом избытке, чтобы не произошла коагуляция полимера за счет его интенсивной сшивки. Эффективным оказалось использование ПВП, гели которого проявили устойчивость к коагуляции. Самопроизвольный пиролиз композиций после его инициирования с дальнейшей термообработкой в течение 8 час при 600°C обеспечивал, получение допированных перовскитов, в частности, состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3\pm y}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_{3\pm y}$.

Таким образом, синтез сложных оксидов, содержащих молибден, ванадий, например молибдатов лантана, стронция, допированных Mo, V перовскитов, из полимерно-солевых композиций обладает преимуществами. По сравнению с методом соосаждения акваполисоединений значительно упрощается достижение заданного состава прекурсоров. В сравнении с керамическим способом синтеза достигается снижение температуры его проведения.

Литература.

1. Энциклопедия полимеров. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1977. Т.1-3.
2. Кулаков А.Б., Тескер А.М., Залищанский М.Е. и др. Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1989. Т.25. Вып.9. с.1499-1503.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т.1-3.
4. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Химия, 1975. 670с.
5. Фотиев А.А., Кошечева С.Н., Рождественский Ф.А. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.3-10.
6. Рябин В.А., Титов В.Н., Фотиев А.А. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.45-51.
7. Середа Г.А., Фотиев А.А., Розенталь О.М. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.60-63.
8. Середа Г.А., Фотиев А.А., Розенталь О.М. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.69-71.
9. Середа Г.А., Фотиев А.А., Розенталь О.М. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.72-79.
10. Семириков И.С., Фотиев А.А., Тельных Т.Ф. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. с.122-126.
11. Фотиев А.А., Кошечева С.Н. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпров. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. с.81-90.

12. Середа Г.А., Фотиев А.А., Кошечева С.Н. и др. В кн. Физико-хим. основы получения высокотемп. сверхпровод. матер. / Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1990 с.98-109.
13. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360с.
14. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. Томск. ун-та, 1958. 332с.
15. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263с.
16. Химическая энциклопедия. - М.: Российская энциклопедия, 1992. - Т.2 - С.760-763.
17. Остроушко А.А., Квасница К., Видмер Х., Аксенова В.И., Петров А.Н. Взаимодействие покрытий $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с металлическими подложками // [Там же]. - No.3. С.436-438.
18. Остроушко А.А., Шуберт Э., Макаров А.М., Миняев В.И., Удилов А.Е., Елохина Л.В., Аксенова В.И. Каталитическая активность сложнооксидных перовскитсодержащих композиций в реакциях окисления СО и органических соединений // Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.8. С.1292-1297.
19. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
20. Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И., Остроушко И.П. Исследование процессов, сопровождающих синтез оксидных соединений из солевых полимерсодержащих растворов // Журн. неорган. хим. - 1991. - Т.36. - No.4. - С.823-827.
21. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Вилкова Н.В., Попов К.А. Комплексный анализ характеристик и термического поведения полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.10. С.1604-1611.

22. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наукова думка, 1987. - 829с.
23. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. - Т.1-2.
24. Колокольчиков В.В. Физические свойства твердых полимеров. - Куйбышев: Куйб. гос. ун-т, 1978. - 87с.
25. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. - М.: Наука, 1988. - 303с.
26. Hongfong I., Tinghua Y. Smallangle X-ray scattering studies on poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) blends // [Там же]. - pp.375-380.
27. Поздняков В.М., Вольф Л.А., Меос А.И. Волокна из синтетических полимеров. - М.: Химия, 1970. - 97с.
28. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ag, Sr) // Физика твердого тела. 2003. Т.45. Вып.12. С.2222-2226.
29. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. - М.: Металлургия, 1976. - 271с.
30. Липатов Ю.С. Коллоидная химия. - Киев: Наукова думка, 1984. - 344с.
31. Остроушко А.А., Шуберт Э., Журавлева Л.И., Исупова Л.А., Аликина Г.М., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Могильников Ю.В., Удилов А.Е., Остроушко И.П. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (где A=La, Sr, Ag; B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V) // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.8. С.1311-1320.
32. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Изучение полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов // Журн. неорган. хим. 1998. Т.44. №6. С. 923-929.

33. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Особенности термодеструкции полимерно-солевых композиций, включающих d-металлы в форме кислородсодержащих анионов, при синтезе оксидных материалов // Неорган. матер. 2000. Т.36. №6. С.730-739.
34. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.
35. Kiss A.B., Gado P., Asztalos I. et. al. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1970. v.66. №3. p.235-249.
36. Park I.H. Bull. Soc. Jap. 1972. v.45. p.2739-2744.
37. Каров З.Г., Багов И.Х. В кн. Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик. 1971. Вып.1. с.255-263.
38. Тарасова Д.В., Михайленко Е.Л., Максимов Н.Г. В кн. Химия и технология молибдена и вольфрама. Ташкент: Фан, 1980. с.118.
39. Багов И.Х., Каров З.Г. В кн. Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик. 1971. Вып.1. с.264-268.
40. Беляев И.Н., Разумовская О.Н., Баглей Р.И. Неорган. матер. 1974. Т.10. №4. с.650-657.
41. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах. Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Вып. 24. Свердловск, 1971. 191 с.
42. Taniguchi M., Ingraham T.R. Canad. J. Chem. 1964. 42. p.2467.
43. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // Неорган. матер. 2000. Т.36. Вып.12. С.1490-1498.
44. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А., Вилкова Н.В., Журавлева Л.И., Остроушко И.П. Взаимодействия между катионами Me^{2+} , Me^{3+} и комплексными анионами d-металлов в полимерсодержащих растворах // Журн. неорган. химии. 1999. Т.44. №8. С.1402-1408.
45. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983. 208с.

46. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267с.
47. Химия соединений Мо(VI) и W(VI) / Сб. статей. Новосибирск: Наука, 1979. 159с.
48. Антонова С.С., Шахно И.В., Плющев В.Е.//Изв. Высш. Учебн. Завед. Химия и химич. технол. 1972. Т.XV. №9. С.1289-1292.
49. Остроушко А.А.// Российск. химич. журн. (Журн. ВХО им.Д.И.Менделеева) 1998. Т.XLII. Вып.1-2. С.123-133.
51. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т.1. 656 с.
52. Махнач Л.В., Кононюк И.Ф.//Неорган. матер. 1988. Т.24. №8. С.1348-1352.
53. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.

3.3. Каталитическое воздействие неорганических ионов на окислительно-восстановительные процессы в ходе синтеза сложных оксидов

На скорость и интенсивность пиролизических процессов в ходе получения сложнооксидных материалов оказывает ряд факторов, например, состав полимерно-солевых композиций. Результаты синтеза целевых продуктов с точки зрения фазового состава, размера частиц и других параметров зависят от режимов горения композиции, развивающейся в процессе пиролиза температуры. Было замечено, что некоторые неорганические ионы, входящие в состав полимерно-солевых композиций, оказывают каталитическое действие на окислительно-восстановительные процессы в них [1-3]. Если в качестве солей используются нитраты, или композиции имеют в составе азотную кислоту в качестве вещества, создающего кислую среду, то неорганические ионы оказывают воздействие на реакцию окисления нитратом полимерного компонента, например поливинилового спирта. Это наблюдали в ходе удаления растворителя из

полимерно-солевых растворов [2]. Каталитические явления отмечены и при пиролизе полимерно-солевых композиций, в случае получения сложных оксидов интенсивность пиролизических реакций возрастала [3]. Ниже мы обобщим наблюдаемые каталитические явления, чтобы установить физико-химические закономерности, которые их обуславливают. Изучение поведения полимерно-солевых композиций проводили с использованием поливинилового спирта средней молекулярной массы (количество негидролизированных ацетатных групп не более 2 %) и различных солей.

Наиболее сильное каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные процессы в полимерно-солевых растворах наблюдали для нитрата железа, которое проявлялось непосредственно в растворах. В концентрированных водно-полимерных растворах этой соли, имевших кислую реакцию и содержавших порядка 500 г/л наногидрата тринитрата железа квалификации “ч” и 80 г/л поливинилового спирта марки 11/2, после нагрева до 70-80⁰С, происходил дальнейший саморазогрев до температуры кипения с бурным выделением оксидов азота и окислительной деструкцией полимера [7, 8]. Аналогичным образом протекало взаимодействие и в присутствии нитрата стронция при подготовке прекурсоров для синтеза SrFe₁₂O₁₉. Особенностью полимерсодержащих систем с нитратом железа является то, что железо находится первоначально в форме Fe³⁺, с другой стороны в растворах способна существовать восстановленная форма Fe²⁺ (табл. 3.3.1, реакция 1). Определенную роль играет растворимость солей, т.к. при повышении концентрации металлических компонентов интенсивность окислительно-восстановительных процессов возрастает. Нитрат железа может быть введен в растворы с высокой концентрацией [9]. Для других солей, например нитратов меди, кобальта, марганца, хрома и пр. указанного явления в растворах не наблюдали, что связано, вероятно, с меньшим значением окислительного потенциала E [9] для реакций (5), (8) или невозможностью существования в изучаемых растворах окисленных форм Mn³⁺, Co³⁺, хотя реакции (2), (3) имеют высокое положительное значение E . У серебра

напротив не существует в растворе восстановленная форма, хотя значение E (табл. 3.3.1, реакция 9) тоже довольно высокое. Признаком каталитического характера воздействия ионов железа на окислительно-восстановительные реакции является то, что в ходе реакции оно остается преимущественно в первоначальной степени окисления, а возникновение Fe^{2+} носит обратимый характер. Окислителем полимерного компонента является нитрат-ион, значения E для которого в кислой среде выше (реакции 15, 16) [9], чем у Fe^{3+} (реакция 1). Доказательством этого служит выделение оксидов азота. Наличие ионов железа может снижать энергетический барьер окислительно-восстановительной реакции за счет изменения ее пути. Этому вероятно способствует возникновение промежуточных комплексов ионов Fe^{2+} с NO [10] и других переходных состояний.

Таблица 3.3.1

Окислительный потенциал реакций и каталитическое воздействие неорганических ионов

№	Реакции	E , В	№	Реакции	E , В
1	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771*	10	$\text{MoO}_2^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{MoO}_2^+$	+0.48**
2	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51***	11	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{W}^0 + 8\text{OH}^-$	-1.05
3	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.95***	12	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{W}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.05
4	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}^0$	-0.29	13	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sr}^0$	-2.89
5	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.159	14	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{La}^0$	-2.52
6	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.345	15	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
7	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.531	16	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
8	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	17	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0.14
9	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$	+0.7994**	18	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.73

* Каталитическое воздействие проявляется непосредственно в растворах;

** воздействие начинает проявляться в пленках;

*** каталитическое воздействие при пиролизе.

Промежуточное место по каталитическому воздействию занимают ионы солей, содержащих молибден, вольфрам, в подкисленных азотной кислотой полимерно-солевых композициях. Для приготовления растворов берутся тетрагидрат гептамолибдата и гидрат пара-додекавольфрамата аммония, растворимость которых по сравнению с нитратами не очень высока [5, 9, 11]. Однако, при удалении воды из кислых растворов в момент возникновения полимерно-солевых пленок происходит взаимодействие азотной кислоты с полимером [2]. Выделяются оксиды азота, пленки становятся губчатыми и приобретают синюю окраску, характерную для восстановленных форм Мо и W. При этом в восстановленное состояние переходит лишь часть ионов металла, обеспечивая таким образом каталитическое воздействие на систему. В нейтральной и щелочной среде ионы этих металлов не обладают окислительными свойствами, их окислительные свойства проявляются в кислой среде (табл. 3.3.1, реакции 11, 12). Восстановленные формы Мо и W достаточно устойчивы в растворах и полимерных пленках [4-6, 12], а значение E , например для молибдена (10), является достаточным для осуществления катализа. Сходное явление образования губчатых пленок, наблюдали для композиций поливинилового спирта с нитратами серебра и марганца в мольных соотношениях 1:2. В отличие от водных растворов в твердом состоянии реализуется возможность образования аморфного или металлического серебра (табл. 3.3.1, реакция 9) и проявляются каталитические явления. Аналогичным образом (губчатая масса) выглядели после удаления воды и прекурсоры, содержащие нитрат железа, где имелось каталитическое воздействие как в растворах, так и в пленках.

При пиролизе полимерно-солевых композиций в виде пленок [1], получаемых непосредственно при упаривании соответствующих растворов, или путем предварительной сушки, наблюдается существенное влияние солевого состава композиции на скорость процесса пиролиза. В качестве

критерия динамики пиролитического процесса мы выбрали по аналогии с самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) скорость горения: в процессах СВС этот показатель изменяется обычно в пределах $0.1-10 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$ [13]. Измерения проводили на образцах полимерно-солевых пленок, содержащих нитраты различных металлов, толщиной 400-700 мкм, шириной 1 см и длиной 2-7 см, с пламенным инициированием горения. Пленки высушивали при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 20-30 % в течение 5 суток. Соотношение массы солей и полимера составляло как правило от 3:1 до 6:1. Пленки закрепляли горизонтально в зажиме.

Ощутимо быстрее (табл. 3.3.2) горели образцы, в которых происходил синтез сложных оксидов [1, 3]. Первоначально в пленках такие металлы как кобальт, марганец, медь присутствуют в степени окисления 2+. В возникающих сложных оксидах марганца, кобальта перовскитного типа в отличие от простых оксидов стабилизируются более окисленные формы металлов, а именно со степенью окисления 3+, что частично возможно также и для меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Скорость горения композиции, включающей нитраты иттрия, бария, меди, близка к скорости горения композиций, рассчитанных на получение перовскитов. В процессе пиролиза полимерно-солевых в реакционной среде присутствует оставшаяся от раствора и возникающая при окислении полимера вода. Сложный оксид может возникать при пиролизе как в кристаллическом, так и аморфном состоянии [14], т.е. квазижидком состоянии. Эти моменты позволяют формально использовать значения E (табл. 3.3.1, реакции 2, 3), приводимые для растворов. Кроме того часть ионов металлов (кобальта, марганца) переходят в степень окисления 4+ [3, 15]. Окислительный потенциал таких ионов должен быть еще выше. В отличие от сложных оксидов при пиролизе композиций, образующих простые оксиды, стабилизируются напротив более восстановленные формы металлических компонентов [14, 16]. Видно, что для реакций (4) - (7) значение окислительного потенциала ниже, чем для (2), (3), соответственно

меньше и скорости горения композиций (табл. 3.3.2). Следовательно скорость горения композиций также связана с возможностью сосуществования окисленных и восстановленных форм металлов и окислительным потенциалом, т.е. каталитическим воздействием неорганических ионов.

Таблица 3.3.2

Скорость горения композиций на основе поливинилового спирта

№	Состав солевой части композиции	Скорость горения, см·мин ⁻¹
1	Нитрат кобальта	3-4
2	Нитрат стронция	3-5
3	Нитрат лантана	2-4**
4	Нитрат марганца	5-7
5	Нитрат серебра	10-15
6	Нитраты стронция и кобальта (SrCoO _x)*	11-13
7	Нитраты лантана и кобальта (LaCoO _{3±y})*	14-18
8	Нитраты лантана, марганца (LaMnO _{3±y})*	13-16
9	Нитраты лантана, серебра, марганца (La _{1-x} Ag _x MnO _{3±y})*	15-20
10	Нитраты серебра, марганца (AgMn ₂ O ₄)*	30-40

Для оценки каталитического воздействия может быть использовано также значение ΔG реакций взаимного превращения оксидов с разными степенями окисления металла [9]. Например, при температуре пиролиза 1000К имеется марганец в различных степенях окисления. Степени окисления 3+ и 4+ стабилизируются, как отмечено выше, в сложных оксидах, а для простых оксидов характерны 3+ и 2+. Термодинамически выгодным является процесс восстановления MnO₂ до Mn₂O₃ в отличие от перехода Mn₂O₃ в MnO. Это согласуется с более высокой каталитической активностью систем при синтезе сложных оксидов, где может возникать Mn⁴⁺.

Скорости горения композиций, содержащих один из нитратов: кобальта, стронция, лантана, - сравнимы, хотя щелочноземельные и редкоземельные металлы не способны восстанавливаться в данных условиях (таблица 3.3.1, реакции 13, 14). Несколько более низкая скорость горения и неустойчивый его характер для нитрата лантана возможны из-за наличия дополнительного

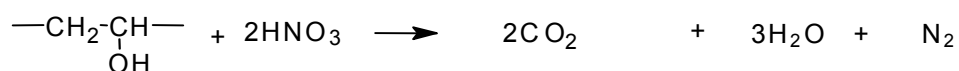
количества воды, удерживаемой композицией при наличии соли, более склонной к образованию кристаллогидратов по сравнению со стронцием. В композициях с солями кобальта, марганца снижение скорости горения из-за возможности удерживания ими кристаллогидратной воды компенсируется за счет каталитического воздействия ионов металла.

Горение композиций, содержащих нитрат серебра, происходит быстрее, чем для других составов, включающих одну соль (табл. 3.3.2, п.5). Это происходит благодаря возникновению металлического серебра в соответствии с реакцией (9). В ходе получения сложных оксидов, например перовскита, серебро частично входит в его структуру [3, 17], а часть его выделяется в виде металла. Введение серебра при синтезе сложного оксида $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ ускоряет процесс пиролиза (табл. 3.3.2) по сравнению с составом без серебра. Еще одним существенным фактором является значительное увеличение количества марганца в степени окисления 4+ при вхождении серебра в структуру перовскита [3]. Содержание d-металла 4+ повышается и при допировании перовскита такими металлами как стронций, с тем отличием, что ими генерируется вдвое меньше ионов Me^{4+} на формульную единицу допирующей добавки. Понятно теперь, почему скорость горения композиции, рассчитанной на получение AgMn_2O_4 [18-20] максимальна. В этом сложном оксиде половина марганца должна иметь степень окисления 4+. На ускорение горения работают два фактора, т.к. анализ продуктов пиролиза и в данном случае показывает частичное образование металлического серебра. Скорость горения композиции с солевым составом, соответствующим AgMnO_2 [18-21], меньше, чем AgMn_2O_4 , потому что эффективная степень окисления марганца в AgMnO_2 ниже (3+). Для тонких полимерно-солевых пленок, содержащих нитрат серебра, скорость горения композиций может достигать 100 см/мин и более.

Пиролиз композиций, содержащих вместо нитратов органические соли [1, 8, 16, 22, 23], в том числе и при получении сложных оксидов, протекает

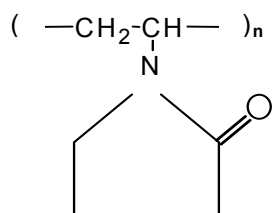
значительно медленней и зачастую не может происходить самопроизвольно, требуя подвода дополнительной энергии извне, что вполне понятно в свете изложенных фактов. В таких композициях на основе ацетатов, формиатов и пр. при пиролизе часто наблюдается наличие восстановленных форм металлов, например меди, вплоть до металлической [16] (табл. 3.3.1, реакция 7), в них отсутствует внутренний окислитель – нитрат. Сочетание в композициях неорганических и органических солей или добавок [8], а также измерение кислотности позволяет регулировать скорость горения. При повышении рН, например путем нейтрализации нитратных композиций аммиаком, скорость их горения снижается, т.к. происходит уменьшение E для нитрат-иона в нейтральной (реакция 17) и щелочной среде.

С точки зрения минимизации выделения вредных веществ при получении оксидных материалов оптимальными составами композиций и условиями пиролиза являются такие, при которых происходит окисление полимерного компонента до CO_2 и H_2O , а нитрат восстанавливается (таблица 3.3.1, реакция 18) до молекулярного азота в соответствии со схемой:



При расчетах следует учитывать также количество нитрата, потребное для окисления металлического компонента, в частности, перевода имеющихся в композиции Co^{2+} , Mn^{2+} в более высокую степень окисления, характерную для сложного оксида. В ходе термического разложения нитратов выделяется кислород [24], окислителем указанных ионов может служить атомарный кислород *in status nascendi*. При общем избытке полимерного компонента для его окисления требуется некоторое количество кислорода из окружающей атмосферы. Атмосферный кислород потребляется и на окончательное окисление ионов металлов в сложном оксиде. Избыточное количество нитрата приводит к выделению оксидов азота. Исследования газообразных продуктов пиролиза полимерно-солевых композиций показали, что при

правильном подборе состава композиции реализуются условия, при которых выделение оксидов азота незначительно. Использование азотсодержащего полимера поливинилпирролидона [1, 8, 23]



также может дать в этом плане неплохой эффект, за счет компропорционирования азота, находящегося в разных степенях окисления. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа состава газов в ходе пиролиза пленочной композиции поливинилпирролидона с нитратами Ag, La, Mn после удаления воды наблюдалось две ступени выделения N_2O , а затем значительного количества CO_2 (с примесями органических веществ) и лишь в небольшого количества высших оксидов NO и NO_2 [25]. Оценка показывает, что мольные соотношения поливинилпирролидон – нитрат (в расчете на азотную кислоту), обеспечивающие максимальное протекание окислительно-восстановительной реакции, аналогичной приведенной для поливинилового спирта, находятся в области 1:6.

Таким образом, каталитическое воздействие неорганических ионов на окислительно-восстановительные процессы в полимерно-солевых композициях связано с возможностью одновременного существования окисленных и восстановленных форм металла, а значение окислительного потенциала E для соответствующей реакции перехода из одной степени окисления в другую должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить наличие катализа. Для оценки каталитического воздействия также может быть использовано сравнение ΔG реакций взаимного превращения оксидов. Обнаруженные закономерности применимы помимо полимерно-солевых систем и к другим вариантам пиролитического получения оксидных материалов с использованием композиций на основе нитратов и различных органических соединений: цитратному [3, 26], карбамидному и пр. [1, 27].

Литература.

1. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Российск. химич. журн. 1998. Т.42. №1-2. С.123-133.
2. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // Неорган. матер. 2000. Т.36. №12. С.1490-1498.
3. Остроушко А.А., Шуберт Э., Журавлева Л.И., Исупова Л.А., Аликина Г.М., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Могильников Ю.В., Удилов А.Е., Остроушко И.П. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (где $A=La, Sr, Ag$; $B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$) // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. №8. С.1311-1320.
4. Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Могильников Ю.В. Строение и свойства молибдатных и вольфраматных комплексов поливинилового спирта // Журн. общей химии. 2002. Т.72. №1. С.3-11.
5. Остроушко А.А., Вилкова Н.В. Фазовые соотношения в системе гептамолибдат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журн. неорган. хим. 2001. Т.46. №8. С.1374-1378.
6. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Система гептамолибдат аммония – поливинилпирролидон – вода // Журн. неорган. хим. 2003. Т.48. №4. С.655-660.
7. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т. 1-2.
8. Остроушко А.А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: 1996. 205с.
9. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. 829с.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1970. Т.3. 413с.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А.Большакова. М.: Высшая школа, 1976. Ч.3. 320с.

12. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Изучение полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов // Журн. неорганич. хим. 1998. Т.44. №6. С. 923-929.
13. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т.4. С.291.
14. Удилов А.Е., Остроушко А.А. Некоторые особенности процессов, происходящих при синтезе различных сложных оксидов методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Новые неорганические материалы и химическая термодинамика. 2 семинар СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 24-26 сентября 2002 / Тез. докладов / Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2002. С.215.
15. Журавлева Л.И., Остроушко А.А. Синтез из полимерно-солевых композиций сложнооксидных материалов и изучение их каталитических характеристик // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции "Оксиды. Физико-химические свойства. Технология." Екатеринбург, 27-31 января 1998. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. С.152-153.
16. Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И., Остроушко И.П. Исследование процессов, сопровождающих синтез оксидных соединений из солевых полимерсодержащих растворов // Журн. неорганич. хим. 1991. Т.36. №4. С.823-827.
17. Удилов А.Е., Остроушко А.А. О природе гетерогенных композиций состава $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов / Тезисы докладов 7 Всероссийского совещания / Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002. СПб: ИХС РАН, "Янус", 2002. С.175.
18. Rienäcker G., Werner K. Über neue Silber-Mangan-Doppeloxyde // Z. anorg. allg. Chem. 1963. B.320. S.141-149.

19. Chang F.M., Jansen M. Darstellung und Kristallstruktur von Ag_2MnO_4 // Z. anorg. allg. Chem. 1983. B.507. S.59-67.
20. Heinze R., Nobst S., Graf Th., Schubert E., Teske K., Ullmann H. $\text{AgMn}_2\text{O}_4/\text{LaMnO}_3$ mixed catalysts for total oxidation of VOC's // Abstracts Book 4 of 5 European Congress on Catalysis. Limeric (Irland), 2-7 Sept. 2001. P.7-P-57.
21. Пат. KR 9503413 (1991). Корея. Preparation and use of manganese-silver combustion catalysts for use in cooking stoves / Park Y., Kang T. / Kist, S. Korea.
22. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Портнова С.М., Красилов Ю.И. Использование формиатов для получения ВТСП пленок // Журн. неорганич. хим. 1991. Т.36. №5. С.1099-1101.
23. Остроушко А.А., Миронова Н.В., Остроушко И.П., Петров А.Н. Кристаллизация солевых компонентов при синтезе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Журн. неорганич. хим. 1992. Т.37. №12. С.2627-2631.
24. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т.1. 656с.
25. Удилов А.Е., Остроушко А.А. Влияние условий пиролиза полимерно-солевых композиций на характеристики получаемых сложных оксидов // Тезисы докладов 9 Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург, 21-23 апреля 1999. С.51-52.
26. Толочко С.П., Ващук В.В., Ломоносов В.А., Махнач Л.В. Сравнительное изучение синтеза некоторых оксидов с перовскитной и перовскитоподобной структурами // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов / Тезисы докладов 7 Всероссийского совещания / Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002. СПб: ИХС РАН, “Янус”, 2002. С.174.
27. Воробьев В.А., Сокульская Н.Н., Голота А.Ф. Применение метода горения для получения ИАГ:Се субмикронных размеров // Новые неорганические материалы и химическая термодинамика. 2 семинар СО РАН – УрО РАН.

3.4. Термохимическое генерирование зарядов в полимерно-солевых пленках

Синтез сложнооксидных материалов методом пиролиза полимерно-солевых композиций включает стадии удаления растворителя и нагревания полученного пленочного прекурсора. В процессе нагревания полимерно-солевых пленок на основе поливинилового спирта толщиной 30-100 μm , содержащих гептамолибдат или метаванадат аммония (2-10 mass %) обнаружено возникновение зарядов. Пленки были получены путем сушки на воздухе при естественном освещении. Если пленочные образцы размером 4 на 30 mm подвешены на диэлектрическом подвесе вертикально и параллельно друг другу на расстоянии 5-10 mm, то возникающие при 40-100°C заряды приводят к взаимному отталкиванию пленок. Сильное взаимодействие между образцами указывает на высокую плотность зарядов, оно приводит к изгибанию пленок вплоть до достижения их нижними частями положения перпендикулярного первоначальному.

Пленки помещали между электродами, подключенными к источнику постоянного тока, расстояние между электродами составляло 3 cm, напряженность поля - 100 V/cm. Для создания электрического поля использовали стабилизированные источники тока типа Б5-67, Б5-44А. Пленки изгибались аналогичным образом в сторону отрицательного электрода, что свидетельствует о наличии заряда одинакового знака с обеих сторон. При смене полярности электродов направление отклонения и изгиба пленок также менялось на противоположное. Пленки поливинилового спирта, не содержавшие вышеназванных солей, при нагревании в электрическом поле лишь слабо отклонялись в направлении отрицательного полюса, а испытанные пленки различных промышленно изготавливаемых полимеров

электрической активности не проявляли. Возникновение положительного заряда зафиксировано также для пленок поливинилового спирта с другими солями, а именно: нитратами марганца, кобальта. Наблюдаемый эффект был более слабым, чем для пленок с гептамолибдатом аммония. Пленки с ванадатом аммония, подвешенные параллельно друг другу, при нагревании выше 100°C постепенно приходили в первоначальное состояние, теряя, по-видимому, заряд, но сохраняя пластичность. Остальные пленки оставались в изогнутом состоянии, потеряв гибкость.

Оценка плотности зарядов по работе, совершаемой электрическим полем против силы гравитации (подъем груза), даже без учета работы по преодолению упругих свойств самих пленок, показывает, что ее порядок составляет несколько микрокулонов на квадратный сантиметр. Пленка размером 4 на 30 mm, толщиной 50 μm способна поднять груз не менее 100 mg в поле напряженностью 10 kV/m (работу совершает нижняя половина пленки). В этом случае плотность заряда составляет не менее $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$, что в пересчете на элементарные заряды даст величину порядка 10^{13} зарядов на 1 cm^2 . Точное определение величины и плотности зарядов указанным выше способом затруднительно, поэтому в дальнейшем предполагается измерение этих величин электрическими методами [1].

Осуществлены эксперименты по поляризации пленок поливинилового спирта, содержащего гептамолибдат аммония (6 mass %), в контакте с металлическими электродами в электрическом поле напряженностью порядка 15 kV/cm. Пленка толщиной 70 μm была нагрета до 100°C , затем включено поле и проведено охлаждение со скоростью 5 градусов в минуту. После разрядки полученного электрета на стандартный конденсатор, было определено напряжение на нем и рассчитан заряд на пленке, составивший величину более 600 nC/cm². Измерения заряда пленок выполняли при помощи электрометрического усилителя с высоким входным сопротивлением У5-6, вольтметров типа В2-38, В7-34А, а также прибора ИПЭП-1 (измеритель параметров электростатического поля) [2]. Представляется, что полученная

при этом плотность зарядов созданного гетерозлектрета не является предельной и может быть повышена за счет оптимизации условий поляризации.

Что может служить причиной термохимического генерирования зарядов высокой плотности и возникновения моноэлектретного эффекта в частности в пленках с гептамолибдатом аммония? Как мы уже отмечали, при воздействии света происходит частичное восстановление молибдена (аналогично и ванадия) и окисление полимерного компонента. В ходе последующего нагревания молибден(V) стремится приобрести более термодинамически устойчивую форму молибден(VI), т.е. окислиться [3]. Окислительный потенциал ионов молибдата положительный. С другой стороны полимер также склонен к окислению при нагревании [4], т.е. склонен к отдаче электронов. В этих условиях, вероятно, может значительно снижаться работа выхода электрона из пленочного материала. Для полимерных материалов в принципе известен и туннельный эффект при выходе из них зарядов. При нагревании полимерно-солевых образцов происходит деструкция их компонентов и выделение летучих веществ [5, 6]: вода, аммиак, углекислый газ и др. Явления “прилипания” электронов к первоначально нейтральным частицам и ионизация молекул газа описаны, например, в работах [7, 8]. Некоторая потеря массы образцов при температурах эксперимента фиксируется при помощи термогравиметрического анализа. Выделение летучих веществ облегчает вынос зарядов из пленки в окружающую среду. При изучении механоэмиссии электронов из полимерных материалов отмечена такая возможность [9], а также способность воздуха ионизироваться вблизи поверхности полимера с возникновением частиц типа $\text{CO}_3(-)$, способных уносить заряд. Кстати дополнительное действие механоэффекта в исследуемых образцах также не исключено, поскольку они испытывают довольно сильную усадку при нагревании [5, 6].

Ионы, входящие в состав других солей, например кобальт в процессе термообработки также проявляют склонность к окислению [3], особенно ярко

это проявляется при синтезе из полимерно-солевых композиций сложных оксидов типа перовскита [10] и др. Логично выглядит экспериментально обнаруженное приобретение пленками, содержащими эти соли (в частности, нитрат кобальта), положительного заряда. Взаимодействие таких пленок с электродами было более слабым по сравнению с пленками, включающими гептамолибдат аммония. Сам поливиниловый спирт по условиям его получения содержит некоторое количество ацетата натрия, который термически разлагается с выделением таких продуктов, как оксиды углерода, водород и пр. При термообработке полимерно-солевых композиций, содержащих нитрат стронция, пленки оставались электрически нейтральными. Стронций в условиях эксперимента не склонен к изменению степени окисления. Отметим, что медь, находящаяся в ряду электрохимических напряжений правее водорода, напротив имеет тенденцию к восстановлению при нагревании в присутствии органических веществ [3, 11], окислительный потенциал меди отрицательный. Если взять медь в форме нитрата, то характер разложения, состав выделяющихся веществ будет принципиально отличаться от предыдущих случаев. В ходе нагревания могут выделяться оксиды азота, не исключено образование частиц типа NO(+). Азоту, также как и меди термодинамически выгодно восстановление. В присутствии сильно гидролизующейся соли меди, дающей кислую среду, может также происходить изменение природы полимерного компонента за счет его нитрования (этерификации) и образование поливинилнитрата [12], имеющего иной характер термодеструкции, чем исходный полимер. Следовало бы ожидать изменения знака заряда, генерируемого на пленках. Эксперименты, проведенные с пленками поливинилового спирта, содержащими нитрат меди, показали, что при нагревании они действительно заряжаются отрицательно. Это касается пленок с нитратом меди при естественно установившейся кислотности, а также при дополнительном подкислении исходных растворов азотной кислотой. Температурная зависимость величины потенциала пленки приведена на рис. 3.4.1. Если

исходные растворы были нейтрализованы аммиаком, что не приводит к выпадению гидроксида меди ввиду образования комплексных соединений (аммиакатов), заряды на пленках не фиксировались. К этому приводило несколько факторов: введение аммонийного азота и образование нитрата аммония, который разлагается с выделением N_2O ; снижение кислотности среды, приводящее к уменьшению окислительного потенциала нитрат-ионов [3]. Положительный заряд наблюдали на пленках, приготовленных из чистого полимера с добавкой азотной кислоты, но без солевых добавок. Отсюда видно, что знак заряда связан с окислительно-восстановительными свойствами полимерного и солевого компонентов пленки, характером их термической деструкции.

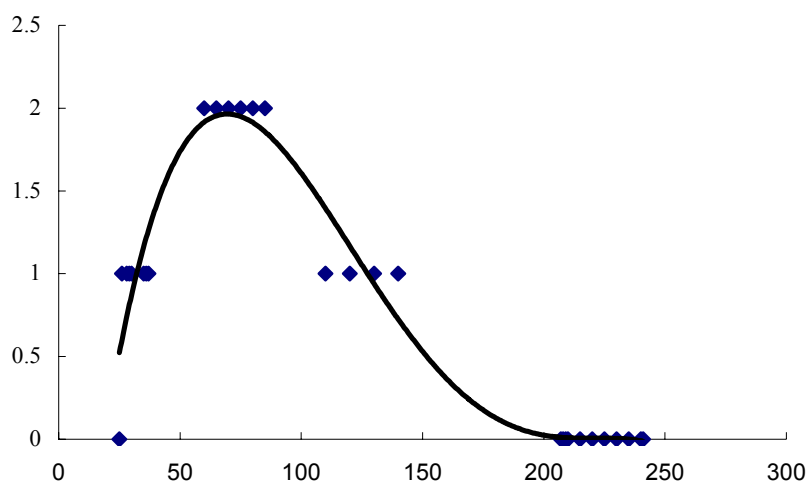


Рис. 3.4.1. Температурная зависимость потенциала пленки поливинилового спирта с нитратом меди (толщина 70 мкм).

Еще один эксперимент ярко демонстрирует наличие зарядов. Пленки поливинилового спирта, содержащие нитраты иттрия, бария и меди, рассчитанные на получение сложного оксида состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [11] были подвергнуты пиролизу по принципу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3], процесс которого протекает интенсивно при нагревании пленок выше $100^\circ C$, в зоне горения кратковременно развивается температура $600^\circ C$ и выше. Продукты пиролиза, содержавшие

некоторое количество остаточного углерода, были высыпаны в массивную медную чашу, находящуюся на диэлектрическом основании. Частицы в виде чешуек за счет взаимного отталкивания и взаимодействия с зарядом, индуцированным в металлической чаше, образовали облако, которое длительное время левитировало над поверхностью чаши (рис. 3.4.2). Таким образом, приобретенные заряды могут сохраняться после пиролиза, проведенного при достаточно высокой температуре. Однако, в некоторых случаях, как отмечено для пленок, включающих ванадат аммония, происходила компенсация зарядов. Это может быть связано, например, с изменением в ходе нагревания процессов, отвечающих за образование зарядов того или иного знака, а также с существенным возрастанием ионной проводимости (установлено экспериментально) указанных пленок при температурах выше температуры стеклования, лежащей в интервале 80-90°C. Пленки на основе поливинилового спирта с нитратными солями, рассчитанными на синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приобретали в проведенных экспериментах отрицательный заряд. А если использовались формиаты соответствующих металлов, то наблюдающийся при 80-90°C положительный заряд мог меняться при дальнейшем повышении температуры (140-160°C) на противоположный. Концентрация солей была выбрана таким образом, чтобы пиролиз протекал при более высоких температурах. Интересно кстати, что и изменение размера пленок такого рода при нагревании знакопеременное, они могут давать не только усадку, но и расширяться. Однако главной роли при создании зарядов того или иного знака изменение размеров пленок, по-видимому, не играет, т.к. прямой корреляции между этими явлениями пока не отмечено. Кроме того, подобные процессы обеспечивают меньшие плотности зарядов [13]. То же касается возможности возникновения зарядов на пленках в момент их отделения от подложек.

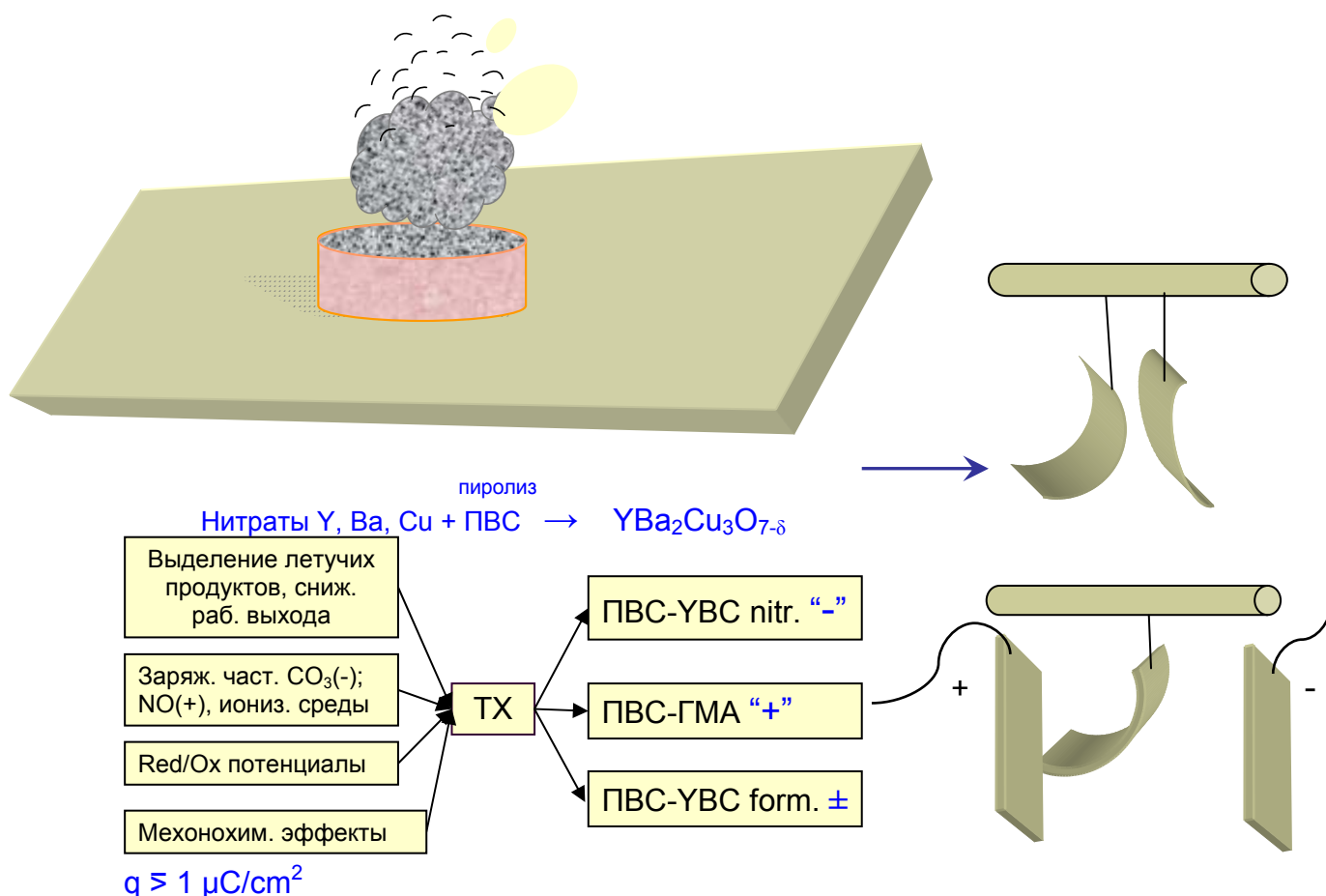


Рис. 3.4.2. Иллюстрация эффекта термохимического генерирования (TX) зарядов q : левитация порошков; изгиб пленочных образцов в самонаведенном и внешнем электрическом поле; условия, обеспечивающие возникновение зарядов, и их знак.

Синтез простых и сложных оксидов из полимерно-солевых композиций [14-19] позволяет получать различные функциональные материалы, состоящие из микро- и наночастиц. В свете полученных результатов следует обратить внимание на то, что образование зарядов в ходе термообработки исходных композиций может оказывать влияние на процессы синтеза, обладающие рядом специфических особенностей по сравнению с керамическим методом. Возможно, по крайней мере, влияние на кинетику и последовательность фазообразования, дисперсность получаемых продуктов.

Нельзя исключить дополнительную возможность управления процессами синтеза, например под воздействием электромагнитных полей. Практическое приложение может быть найдено, в частности, в области формирования нанотекстурированных каталитических материалов.

Представляет интерес оценка соотношения количества удалившихся из пленки летучих веществ и возникающих при этом зарядов. Используем сделанное выше оценочное значение плотности элементарных зарядов 10^{13} на 1 cm^2 . Такое количество зарядов при условии уноса одного электрона одной молекулой вещества с массовым числом 17-18 (аммиак, вода) может обеспечиваться при удалении примерно $1.8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$ этого соединения. Если предположить, что изучаемая пленка теряет только 1 % своей массы, то это составит около $5 \text{ } \mu\text{mol}$ с 1 cm^2 . Получается, что при удалении порядка 230000 молекул, генерируется один элементарный заряд. Плотность заполнения ловушек зарядами (в расчете на объемный заряд при удельной массе пленки 1.4 g/cm^3) соответственно оценке достигает величин порядка $2 \cdot 10^{15}$ зарядов на кубический сантиметр, т.е. приближается к предельным значениям для некоторых полимерных пленочных материалов [9].

Процесс возникновения зарядов может сопровождаться ионизацией окружающего воздуха и возникновением свечения [9]. Для установления наличия такого эффекта были проведены эксперименты с фотографической регистрацией свечения на черно-белой негативной фотопленке чувствительностью 100 ISO. Пленочные образцы поливинилового спирта с гептамолибдатом аммония (9 mass %) подвергали нагреву в течение 5 h при 80°C одновременно с контрольным образцом фотопленки. Ореол свечения на краях образца был четко зафиксирован на фотопленке после ее проявления.

Для подтверждения существования зарядов у интермедиатов в ходе пиролиза и его продуктов были проведены непосредственные измерения при помощи ИПЭП-1. Они показали, что в ходе получения [44, 51, 52] допированного самарием оксида церия на стадии удаления растворителя из полимерно-нитратных водных растворов возникает отрицательный потенциал

порядка 400 В. Удаление растворителя проводилось путем нагревания в фарфоровой чашке. После протекания процесса пиролиза полученный продукт имел отрицательный заряд и потенциал около 200 В. Это также подтверждает высказанные предположения [20] о возможности воздействия на синтез сложных оксидов электрическим полем. Возникновение положительных зарядов и здесь, по-видимому, определяется уносом электронов с молекулами воды, а отрицательных может быть связано с выделением оксидов азота и образованием частиц NO^+ [20].

Таким образом, установлено наличие процесса термохимического генерирования зарядов на полимерных пленках, обусловленного присутствием в них ионогенных добавок. Знак заряда определяется главным образом окислительным потенциалом составных частей пленки, в частности солевого компонента. Процессу генерирования способствует выделение пленками летучих веществ и, возможно, изменение геометрических размеров пленок. Обнаруженный эффект представляет интерес в плане его дальнейшего фундаментального изучения, а также возможных практических приложений для создания функциональных материалов на гибридной основе. Он позволяет, например, решить проблему электростатического улавливания возникающих при пиролитическом синтезе наночастиц без использования специального высоковольтного оборудования для создания на них заряда.

Литература

1. *Луцкейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160с.
2. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Рогачевских О.С.* // Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов Шестого Семинара СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С.125.
3. *Остроушко А.А.* // Неорганические материалы. 2004. Т.40. №3. С.312.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. Т.1-3.

5. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Вилкова Н.В., Попов К.А.* // Журн. прикладной химии. 2000. Т.73. №10. С.1604.
6. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А.* // Неорганические материалы. 2000. Т.36, №6. С.730.
7. *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // Журн. технической физики. 2006. Т.76. Вып.12. С.1-15.
8. *Зайцев Ю.В., Соловьёв А.В., Носачёв К.В.* // Электронный журнал «Исследовано в России». <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/154.pdf>. С.1666-1672.
9. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1976. 224с.
10. *Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е.* // Физика твердого тела. 2003. Т.45. №12. С.2222.
11. *Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И., Остроушко И.П.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т.36. №4. С.823.
12. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т.1-2.
13. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1976. 224с.
14. *Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е.* // Физика твердого тела. 2003. Т.45. №12. С.2222.
15. *Остроушко А.А.* // Российск. химич. журн. (Журн. ВХО им.Д.И.Менделеева) 1998. Т.42. №1-2. С.123.
16. *Удилов А.Е., Остроушко А.А.* // II семинар СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”, Екатеринбург, 24-26 сентября 2002. /Тезисы докладов/. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2002. С.215.
17. *Udilov A.E., Ostroushko A.A., Kudrevatyh N.V., Andreev S.V., Veselkina V.N.* // Abstracts of XIV International Conference on Permanent Magnets. 22-26

September 2003, Suzdal. Moscow: Sci. Council on the Problem "Magnetism" Russ. Acad. Sci., 2003. A-3-11. p.97.

18. *Валиев Э.З., Остроушко А.А., Богданов С.Г., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Могильников Ю.В.* // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2001. №11. С.38.

19. *Богданов С.Г., Остроушко А.А., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е.* // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2004. №2. С.21.

20. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю.* // Журн. неорган. хим. 2005. Т.50. №6. С.1013-1017.

3.5. Процессы агрегации и текстурирования частиц в ходе синтеза сложнооксидных материалов

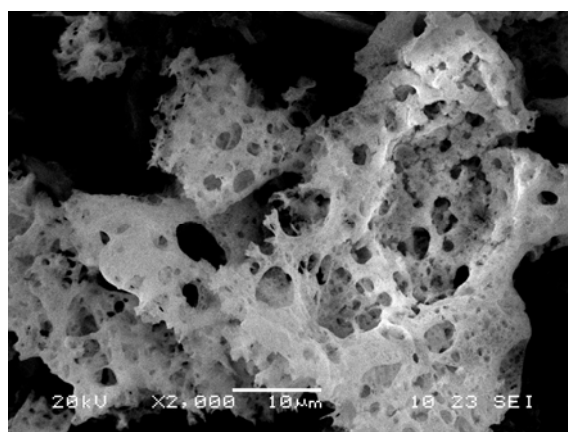
Как мы показали выше, метод пиролиза полимерно-солевых композиций позволяет успешно получать порошковые и керамические материалы, а также пленочные и толстослойные функциональные покрытия на различных носителях. Одним из аспектов, самым существенным образом влияющих на свойства получаемых материалов, является процесс агрегации возникающих частиц продукта, а также возможность текстурирования этих частиц. Ниже рассмотрены некоторые особенности вышеназванных процессов при синтезе сложнооксидных материалов.

Эксперименты показали, что эффективный размер получаемых при пиролитическом синтезе сложнооксидных частиц составляет для перовскитных фаз от 10-20 нм [1-3]. Данные о их размерах были получены, в частности, с использованием малоуглового рассеяния нейтронов. У оксидов молибдена, вольфрама зафиксированы частицы размером от 3-4 и 2-3 нм, соответственно [4-6]. Получаемые наночастицы могут обладать высокой фрактальной размерностью (развитой поверхностью). В сложнооксидных материалах, состоящих из наночастиц, установлено существование размерного эффекта, когда размер зерен определяет, например, их магнитные

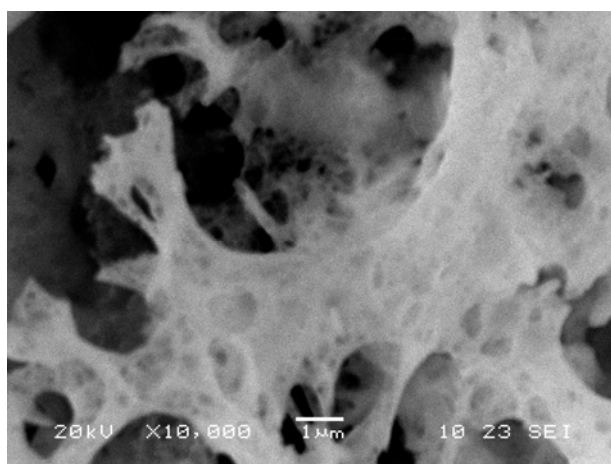
характеристики [2]. Были изучены сложнооксидные системы $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. При этом намагниченность Mn-ионов увеличивалась во всех трех системах образцов при увеличении размера частиц от 30 до 300-700 нм. Высказано предположение, что рост размера наночастиц приводит к увеличению намагниченности благодаря уменьшению угла между ближайшими магнитными моментами Mn-ионов. Причиной различия указанных углов является разное соотношение поверхности и объема при изменении размера наночастиц. Это подтверждает, что нанометровые зерна обладают в материале индивидуальностью, и указывает на возможность изменения других свойств, например, каталитических (селективности реакций) за счет изменения размера частиц наноструктурированных катализаторов. С другой стороны одним из характерных свойств нанопорошков является агрегация частиц в силу их высокой поверхностной энергии. Здесь проявляется некоторая двойственность свойств систем с наночастицами.

Эксперименты показывают, что в оксидных материалах непосредственно после пиролиза может наблюдаться образование достаточно прочных контактов между зернами, приводящее к возникновению трехмерной сетки связей в ансамблях (рис. 3.5.1, 3.5.2). Агрегаты, микрофотографии которых приведены на рис. 1, напоминают губку. Они пронизаны сетью каналов и пор, удельная поверхность таких сложнооксидных порошков достигает $50\text{-}60 \text{ м}^2/\text{г}$ и более. Наиболее эффективно непосредственное применение подобных структур в катализе, где как раз требуется большая удельная поверхность, наличие транспортных каналов. Нанесенные пиролитическим методом катализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность [1, 7-32]. Прочность межчастичных связей в данном случае играет положительную роль, обеспечивая когезионную прочность каталитических покрытий в том случае, когда обеспечено их надежное сцепление с носителем. Прочность возникающих агрегатов в некоторых случаях так высока, что межчастичные связи сохраняются после

воздействия на порошки ультразвука в жидкой среде в присутствии поверхностно активных веществ. При увеличении мощности ультразвукового воздействия происходит частичное разрушение агрегатов (рис. 3.5.3) по линиям наименее прочных связей, что подтверждают данные седиментационного анализа, по которым усредненный эффективный размер осаждающихся частиц уменьшается в 2-4 раза. Способность агрегатов к разрушению при механическом воздействии связана, по-видимому, с характеристиками самого материала, и реализуется для более хрупких веществ (рис. 3.5.3), тогда как для дезагрегации более пластичных материалов требуется существенно более высокий уровень энергетики воздействия.



а



б

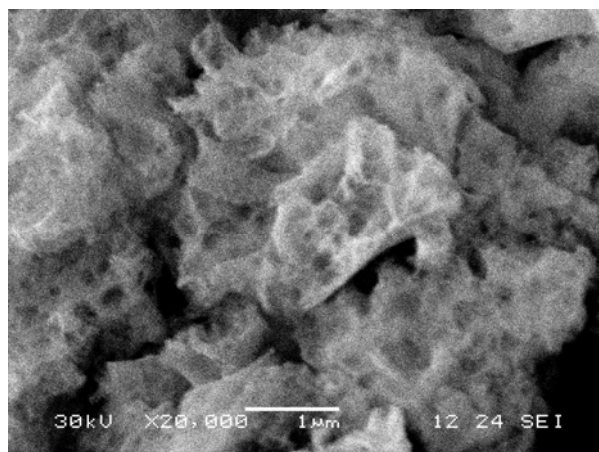


Рис. 3.5.1. Микрофотографии порошков сложного оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{O}_{2-d}$ после пиролиза полимерно-солевой композиции:

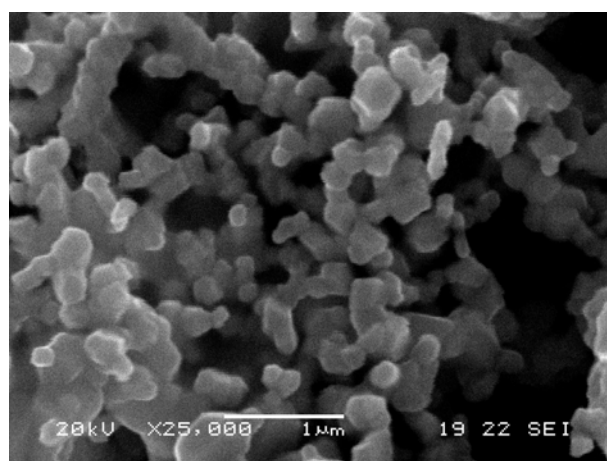


Рис. 3.5.2. Микрофотография частиц $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3+y}$ [32].

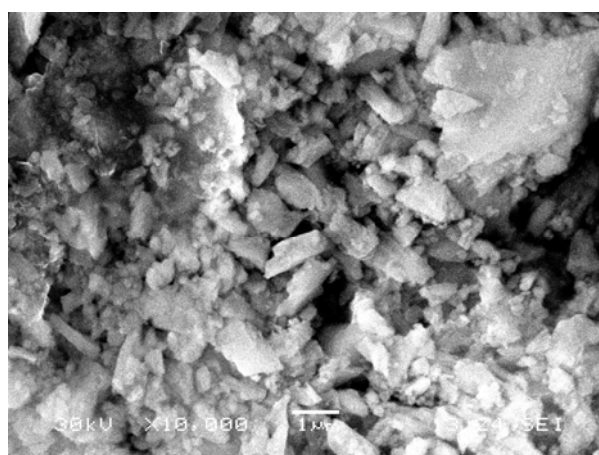
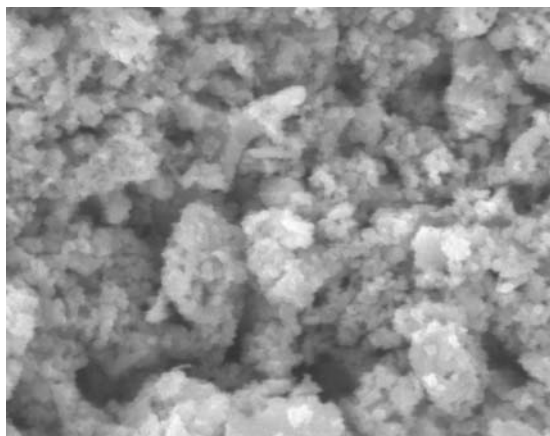


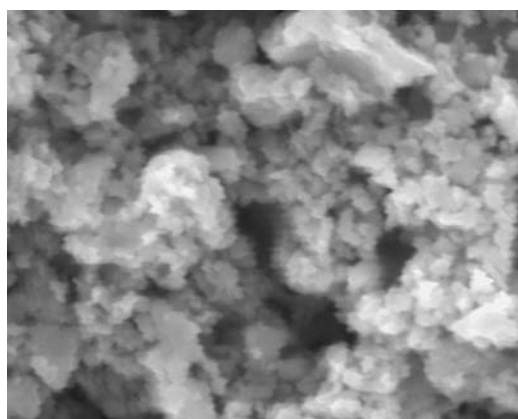
Рис. 3.5.3. Дезагрегированные частицы оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Среди причин образования губчатых структур можно назвать следующие. В ходе пиролиза полимерно-солевых композиций наблюдается термохимическое генерирование зарядов высокой плотности. О таких зарядах мы говорили выше. Возникающие оксидные частицы оказываются заряженными одноименно, что приводит к взаимному отталкиванию. В противном случае частицы бы контактировали между собой более плотно. По этой же причине получаемые пиролитическим методом материалы первоначально имеют очень небольшую насыпную массу и способны к своеобразной левитации [33]. Точечные контакты между частицами возникают, например, под действием силы тяжести и поверхностного натяжения в образующихся при пиролизе флокулах. Возникновению пор и каналов способствует газовыделение при пиролизе. Наличие электрических зарядов позволяет надеяться на возможность управления процессами пиролитического синтеза, воздействуя на них электрическим полем, по аналогии с воздействием поля на процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [34].

Еще одной из особенностей агрегации частиц является иерархическое устройство агрегатов. При электронно-микроскопическом “проникновении” в глубь ансамблей частиц, или использовании туннельной микроскопии, становится видно, что имеется как минимум два-три уровня взаимной организации частиц [35] (рис. 3.5.4). Более крупные ансамбли состоят из более мелких и так далее. В частности, для порошков гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ обнаружены иерархические уровни с размерами ансамблей 20-80 мкм, 4-15 мкм, 300-500 нм. Данные нейтронографии изученных других сложнооксидных систем подтверждают это [1, 4-6], т.к. по результатам исследований отмечено наличие рассеяние нейтронов не только на частицах “основного” наноразмера, но и на более крупных образованиях. Кроме того, о иерархическом строении агрегатов говорит высокая фрактальная размерность сложнооксидных систем, полученных пиролитическим методом [4].



а



б

Рис.3.5.4. Микрофотография агрегации частиц гексаферрита стронция.

При формировании керамики из пиролитических порошков также проявляется их иерархическая организация с точки зрения размеров частиц. Спекание оксидных материалов протекает в две стадии (рис. 3.5.5), на первой низкотемпературной (200-300°C) – уплотнение материала реализуется за счет первичных наноразмерных компонентов, которые сближены механическим воздействием при прессовании порошка. При температуре около 500°C наблюдается эффект удаления остатков органической связки. Кроме того, здесь не исключен фазовый переход между различными кристаллографическими модификациями. Далее протекает спекание более крупных образований. Отметим, что использование пиролитических порошков позволяет получить газоплотную керамику и покрытия (рис. 3.5.5,

3.5.6) с удельным весом не менее 96% от теоретического, например, для оксида церия, допированного оксидами празеодима, самария или гадолиния $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($x = 0,05-0,3$) [36]. Один из эффективных приемов повышения плотности керамики – гидростатическая допрессовка заготовок. Спекание проводится при этом при более низкой температуре, чем для порошков, полученных традиционным керамическим методом. Керамику высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с повышенной плотностью также удалось получить из порошков пиролитического синтеза. Манганиты, полученные пиролизом с ПВС, спекаются до газоплотной керамики при более низких температурах, чем синтезированные методами соосаждения или твердофазного синтеза.

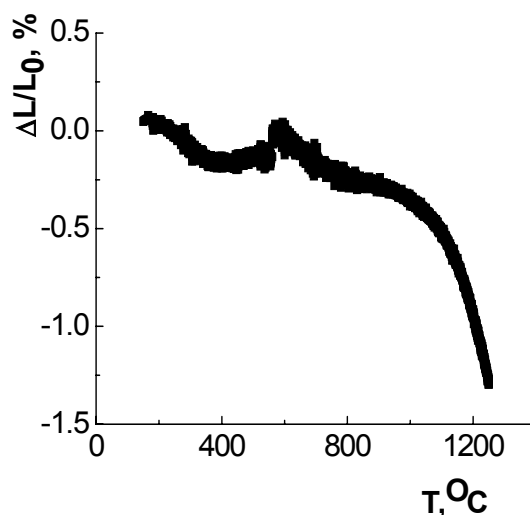


Рис. 3.5.5. Дилатометрический анализ процесса спекания $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.



Рис. 3.5.6. Сложнооксидное покрытие на носителе.

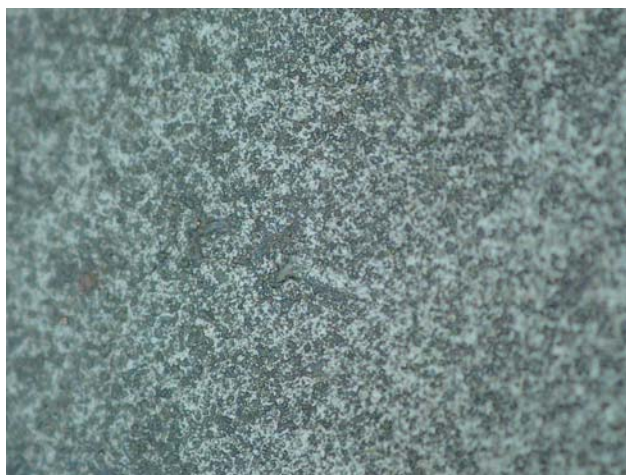


Рис. 3.5.7. Керамика $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-d}$.

При получении магнитотвердых материалов на основе гексаферритов со структурой типа магнетоплюмбита, о которых мы упоминали выше, размер и взаимное расположение зерен определяют такие важнейшие показатели, как коэрцитивная сила H_c и намагниченность насыщения. Получение высококоэрцитивных материалов на основе гексаферрита стронция возможно с одной стороны допированием его ионами лантана и кобальта:

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Например, состав с $x=0,2$ обладал рекордной для этого типа материалов величиной H_c более 7 кЭ [37]. Такое замещение, возможно, оказывает некоторое влияние на константу магнитной анизотропии, а также создает микроскопические дефекты в кристаллической структуре в виде кластеров, содержащих ионы с зарядом, отличающимся от матричных ионов. Нельзя исключить, что такие дефекты задерживают движение доменных стенок при перемагничивании, повышая H_c . С другой стороны повышение значений H_c возможно путем изменения условий получения гексаферритов, в том числе собственно $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Пиролитический синтез обеспечивает получение зерен на наноуровне, размер которых меньше размера монодоменных частиц [38]. Таким образом, один магнитный домен может состоять из нескольких нанометрических зерен, и при перемагничивании их границы тормозят продвижение доменной стенки. Повышение H_c при повышении температуры термообработки гексаферрита до 900°C связано с постепенным формированием собственно магнитной фазы, дальнейшее

снижение – с ее рекристаллизацией и уменьшением количества микро- и макродефектов, тормозящих доменные стенки (рис. 3.5.8, табл. 3.5.1). Таким образом, подтверждаются выводы относительно индивидуальности частиц, полученных пиролитическим синтезом.

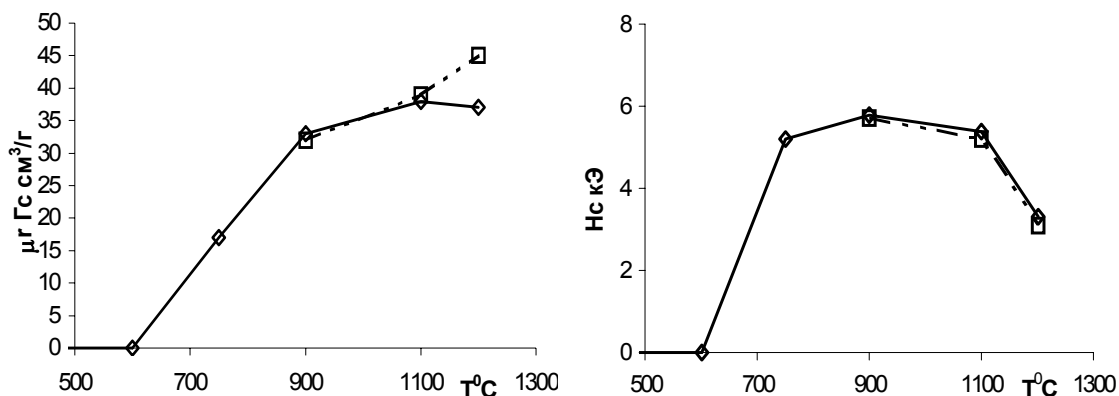


Рис 3.5.8. Зависимость полученных значений коэрцитивной силы H_c и остаточной удельной намагниченности μ_r для изотропных (сплошная линия) и текстурированных в магнитном поле (пунктир) образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ от температуры (одностадийного) отжига приведена на рисунке.

Таблица 3.5.1.

Характеристики образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$

T °C	H_c , кЭ	μ_r Гс см ³ Г ⁻¹
1000	7.1	31
1100	6.7	33
1200	5.2	33

Возможность управления свойствами сложнооксидного материала и условия возникновения агрегатов при пиролитическом синтезе изучали на примере гексаферрита стронция, что было удобно, учитывая магнитные свойства этого оксида со структурой типа магнетоплюмбита. Использование двухстадийной термообработки при пиролитическом синтезе гексаферритов показало возможность влияния условий пиролитического синтеза на значения H_c . Первая стадия, собственно пиролиз, осуществлялась при нагревании полимерно-солевых композиций при температурах, которые ниже температуры Кюри $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Измерения свойств проводили после

окончательной термообработки при 900°C. При первичной термообработке варьировались два фактора: наличие и величина магнитного поля, а также скорость удаления газообразных продуктов в ходе пиролиза. Меньшая скорость удаления газов обеспечивала формирование восстановительной среды и достигалась путем уменьшения отверстия при естественной вентиляции трубчатого реактора. Бóльшая скорость удаления газов была, если использовали принудительную вентиляцию воздухом при сохранении заданной температуры.

Значения H_c существенно повышались (рис. 3.5.9) при проведении пиролиза в восстановительной среде, которая обеспечивала, по-видимому, генерирование в сложнооксидном материале дефектов, о которых речь шла выше, например ионов двухвалентного железа, фазовых микропримесей. Первичная обработка в магнитном поле не позволила с другой стороны существенно изменить свойства, например, повысить намагниченность насыщения гексаферрита, хотя этого можно было ожидать за счет получения преимущественной ориентации зародышей магнитной фазы в соответствии с направлением поля. Полученный материал не обладал способностью и к последующему текстурированию в магнитном поле, магнитное текстурирование с повышением намагниченности насыщения было возможно для образцов, прошедших окончательную термообработку при более высокой температуре. Причиной этого являлось образование на стадии пиролиза достаточно прочных агрегатов частиц, не обладающих результирующей ориентацией в пространстве. Дальнейшая термообработка сопровождается многократным двойникованием кристаллических зародышей. Дезагрегация частиц для их дальнейшего текстурирования возможна, по-видимому, в мощных ультразвуковых полях.

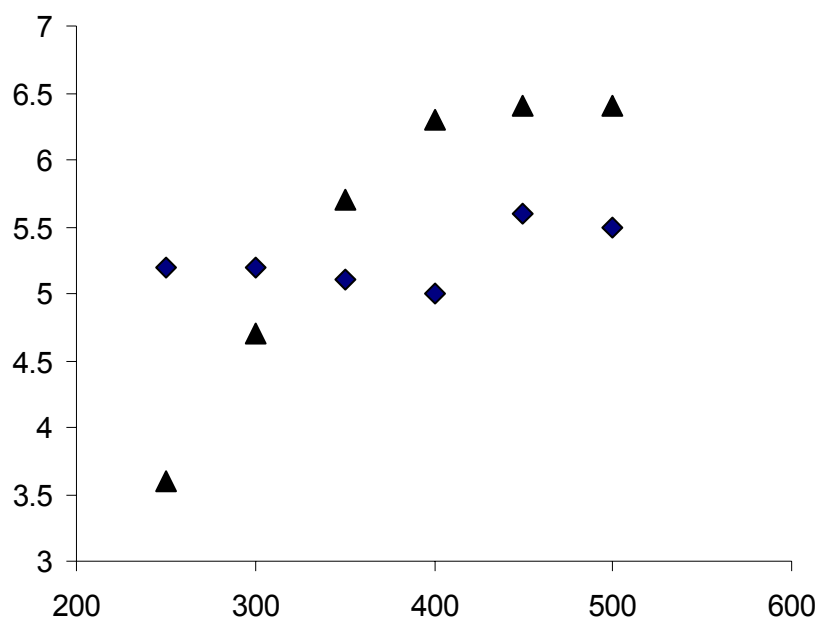


Рис 3.5.9. Зависимость коэрцитивной силы образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ полученных с помощью двухстадийной термообработки от температуры промежуточной стадии отжига: 1- предварительная термообработка на воздухе, 2- предварительная термообработка в восстановительной среде.

На рекристаллизацию частиц и их текстуру оказывает сильное влияние кристаллографический фактор. При получении пиролитических покрытий на носителях особенно монокристаллических, ориентирующее действие может наблюдаться уже на начальных стадиях нанесения полимерно-солевых композиций в холодном состоянии, как мы показали выше (рис. 2.21). При дальнейшей термообработке сложнооксидная фаза наследует преимущественную ориентацию солевых кристаллитов (рис. 2.22). Процесс рекристаллизации первоначальной губки из агрегатов частиц, полученной путем спрей-пиролиза (нанесение на разогретую подложку) также демонстрирует ориентирующее действие поверхности носителя, что видно на микрофотографиях, опубликованных нами ранее [39]. На текстуру получаемого сложного оксида оказывает воздействие топологический фактор (рельеф поверхности носителя). Кристаллиты располагались, как правило, так, что ось их быстрого роста была направлена по нормали к микровыступам подстилающей поверхности. Рекристаллизация сложнооксидных частиц в

особых условиях, например, в полостях, образованных пористым носителем, приводит к получению длинномерных (игольчатых) кристаллитов, имеющих высокую удельную поверхность, как мы отмечали ранее [39].

Современные исследования показывают, что кристаллографическая ориентация частиц катализатора способна принципиально влиять на скорость и особенно селективность каталитических процессов. Локализация реакции на определенных кристаллографических плоскостях позволяет управлять каталитическими процессами. Возможность ориентирования каталитических частиц, о которой мы сказали выше, является предпосылкой создания новых наноструктурированных каталитических материалов. Одним из эффектов, которые могут быть использованы для повышения селективности каталитических реакций – магнитоселективный. В этом плане возможности создания заданной текстуры каталитических наночастиц приобретают большое значение. Как мы выяснили выше, наиболее мощным ориентирующими факторами является кристаллографический и топологический. С другой стороны следует обратить внимание на изучение возможности управления ориентацией частиц в электрических полях, учитывая наличие описанного нами эффекта термохимического генерирования зарядов.

Литература

1. Остроушко А.А., Шуберт Э., Журавлева Л.И., Исупова Л.А., Аликина Г.М., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Могильников Ю.В., Удилов А.Е., Остроушко И.П. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (где $A=La, Sr, Ag$; $B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$) // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.8. С.1311-1320.
2. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е. Размерный

эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Sr}$) // Физика твердого тела. 2003. Т.45. Вып.12. С.2222-2226.

3. Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Ostroushko A.A., Udilov A.E. Magnetic and Fractal Properties of Nanocrystalline LaMnO_3 // The Physics of Metals and Metallography. 2001. Vol. 91. Suppl.1. pp. S229-S233.

4. Э.З.Валиев, А.А.Остроушко, С.Г.Богданов, А.Н.Пирогов, А.Е.Теплых, Ю.В.Могильников Процессы формирования оксидных фаз с участием полимерно-солевых комплексов молибдата и вольфрамата аммония // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2001. №11. С.38-48.

5. Богданов С.Г., Остроушко А.А., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е. Влияние кислотности полимерно-солевых композиций на механизм формирования частиц оксидов молибдена и вольфрама // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2004. №2. С.21-32.

6. Valiev E., Bogdanov S., Pirogov A., Teplykh A., Ostroushko A., Mogilnikov Yu. The formation processes of oxide phases from polymer-salt complexes of ammonium molybdate and tungstate // Physica B. 2000. 276-278. p.p.854-855.

7. Журавлева Л.И., Остроушко А.А. Синтез из полимерно-солевых композиций сложнооксидных материалов и изучение их каталитических характеристик // Тез. докл. Всеросс. Научно-практ. Конф. "Оксиды. Физико-химические свойства. Технология." 27-31 января 1998. Екатеринбург. С.152-153.

8. А.А.Остроушко, Э.Шуберт, Л.И.Журавлева, В.И.Дейнеженко, А.М.Макаров, Е.С.Порозова, Ю.В.Могильников Гетерогенные катализаторы очистки газовых выбросов // Тез. докл. Научно-практ. конф. "Уралэкология-Техноген-99". Екатеринбург, 8-11 июня 1999. С.130.

9. A.A.Ostroushko, A.M.Makarov, S.E.Porozova et al Investigation of the Automotive Exhaust Catalytic Converter // Int. Conf. "Automobile & Technosphere". June 16-20, 1999. Kasan. B.3. P.79.
10. Остроушко А.А., Макаров А.М. Нейтрализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов и сложнооксидных композиций для очистки газовых выбросов химических производств и автотранспорта // Сб. тез. научно-техн. конф. "Экологические проблемы промышленных регионов". "Уралэкология-Техноген-2000". Екатеринбург 4-6 апреля 2000. С.92.
11. Остроушко А.А., Макаров А.М. Опытное производство и испытания каталитических нейтрализаторов отходящих газов промышленных производств, теплоэнергетики, автотранспорта // Сборн. статей "Экология и рациональное природопользование". РИЦ СПГГИ. 2000. С.126-128.
12. Ostroushko A.A., Udilov A.E., Makarov A.M., Schubert E., Nechaev V.A., Deineshenko V.I. Some results of the development of exhaust emission catalytic converters on the base of complex oxide materials // International Conference "Automobile & Technosphere" (ICATS'01). June 13-15, 2001. Kasan. B.3. 005.
13. Остроушко А.А., Удилов А.Е., Миняев В.И., Макаров А.М., Дейнеженко В.И. Разработка каталитических материалов и устройств, применение термокаталитического метода защиты атмосферы от загрязнения токсичными выбросами // Мат. научной конф. "Экология и рациональное природопользование". С.-Петербург. 15-16 ноября 2001. СПб: РИЦ СПГГИ, 2001. С.52-56.
14. Ostroushko A., Schubert E., Bogdanov S., Pirogov A., Teplykh A., Valiev E. Catalytic and other Properties of the Ceramic, Thick Layers on the Base $\text{Ag}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{MnO}_{3\pm y}$ Fabricated from Salt Precursors // Abstr. of IV Bilateral Russian-German Symp. "Physics and Chemistry of Novel Materials". Ekaterinburg, Febr. 24 – March 1, 1999. P1.4.
15. Остроушко А.А., Удилов А.Е., Миняев В.И., Макаров А.М., Дейнеженко В.И. Материалы для каталитических нейтрализаторов выхлопных газов и

другие аспекты повышения экологичности транспорта // Отчетная конференция-выставка по подпрограмме “Транспорт” научно-технической программы Министерства образования России “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”, Москва-Звенигород, 11-13 февраля 2002, С.412-413.

16. Остроушко А.А., Макаров А.М., Нечаев В.А., Дейнеженко В.И., Шатравка Е.И., Будников В.И. Новые достижения в использовании сложнооксидных катализаторов для защиты атмосферы от токсичных выбросов // Международная научно-техн. конф. “Экологическая безопасность Урала”, 27-29 марта 2002, Екатеринбург, С.100.

17. Удилов А.Е., Остроушко А.А. Некоторые особенности процессов, происходящих при синтезе различных сложных оксидов методом пиролиза полимерно-солевых композиций // II семинар СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”, Екатеринбург, 24-26 сентября 2002. /Тезисы докладов/, С.215.

18. Остроушко А.А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. /Научно-практ. издание/. Екатеринбург: Изд. Уральск. ун-та, 2002. 26с.

19. Остроушко А.А., Макаров А.М., Будников В.И., Дейнеженко В.И., Нечаев В.А., Удилов А.Е., Миняев В.И. Сложнооксидные катализаторы для очистки газовых выбросов химической промышленности, энергетики, выхлопных газов автотранспорта // Труды региональн научно-практ семинара РФФИ “Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности”, 26-28 ноября 2002. Казань. Казань: Унипресс, 2002. С.107-108.

20. Остроушко А.А., Шуберт Э., Макаров А.А., Миняев В.И., Макаров А.М. Каталитическая активность сложнооксидных композиций в реакциях окисления токсичных веществ // Научно-практ. конф. "Экологические

проблемы промышленных регионов". Екатеринбург, 19-21 марта 2003. С.66-67.

21. Остроушко А.А., Шуберт Э., Макаров А.М., Миняев В.И., Удилов А.Е., Елохина Л.В., Аксенова В.И. Каталитическая активность сложнооксидных перовскитсодержащих композиций в реакциях окисления СО и органических соединений // Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.8. С.1292-1297.

22. Ostroushko A.A., Minyaev V.I., Makarov A.M. Experimental Study of the Decrease Opportunity of Soot and Nitrogen Oxide Emission from Diesel Engines with Thermocatalytical Neutralizers // 3 International Conference "Automobile & Technosphere" (ICATS'03). June 17-20, 2003. Kasan. Kazan: KSTU named after A.N.Tupolev, 2003. B. Ref.370.

23. Остроушко А.А. Термокаталитический метод очистки отходящих газов от токсичных веществ // Проблемы совершенствования экономического механизма обеспечения экологической безопасности региона – II. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2003. С.35.

24. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции // В сб. «Российская наука: "Природой здесь нам суждено..."» / Сб. научно-популярных статей — лауреатов конкурса Российского фонда фундаментальных исследований 2002 г. М.: «Октопус» - «Природа», 2003. С.117-126.

25. Остроушко А.А., Макаров А.М., Миняев В.И. Окисление углерода в присутствии катализаторов на основе ванадата лантана-цезия // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. №7. С.1136-1143.

26. Остроушко А.А., Шуберт Э., Миняев В.И., Удилов А.Е., Мокина Ю.В. Новые научные и практические аспекты разработки катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ // Мат. Всеросс. конференции "Экологические проблемы промышленных регионов". 10-12 марта 2004, Екатеринбург. С.240-242.

27. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей на основе высокопористых ячеистых материалов // I Всеросс. конф. "Химия для автомобильного транспорта". 27-30

октября 2004. Новосибирск. / Тезисы докл. Новосибирск: Ин-т катализа им Г.К.Борескова СО РАН, 2004. С.44-47.

28. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., Minjaev V.I., Tonkushina M.O., Mokina Yu.V. Modeling of oxidation processes of soot particles on complex oxides catalysts // The 4th International Conference “Automobile & Technosphere” ICATS’2005. 14-16 June 2005, Kazan (Russia). Sect. B. Ref.585.

29. Остроушко А.А., Журавлев В.Д. Синтез сложнооксидных нано- и микроматериалов методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов Шестого Семинара СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С.122.

30. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Суслов Е.А., Тонкушина М.О. Каталитические свойства сложнооксидных систем на основе манганита и ванадата лантана // Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов Шестого Семинара СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С.126.

31. Остроушко А.А. Разработки Уральского государственного университета им.А.М.Горького в области защиты окружающей среды и химического материаловедения // Сборн. докладов научно-практ. конф. “Современные тенденции и направления в химических производствах” в рамках выставки “Уральская неделя химических технологий”. 21-22 ноября 2006. Екатеринбург. Екатеринбург: Уральские выставки – 2000, 2006. С.74-75.

32. В.Д.Журавлев, Н.И.Лобачевская, А.А.Остроушко, О.Г.Резницких Синтез нанопорошков манганитов // "Новые магнитные материалы микроэлектроники. Сб. трудов XX международной школы-семинара". Москва, 12-16 июня 2006. М.: МГУ, 2006. с.788-789.

33. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Термохимическое генерирование зарядов в полимерно-солевых пленках // Журн. неорганич. химии. 2005. Т.50. №6. С.1013-1017.

34. Максимов Ю.М., Итин В.И., Смоляков В.К., Кирдяшкин А.И. СВС в электрических и магнитных полях // Аналитический обзор РФФИ. 2002. С.1-17.
35. А.А.Остроушко, А.Е.Удилов, С.В.Андреев, Н.В.Кудреватых, И.Г.Григоров
Получение тонкодисперсных порошков гексаферрита стронция методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Труды междунар. научн. конф. “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”, 13-18 октября 2002. Кисловодск. СКГТУ. С.67-68.
36. Вылков А.И., Цветков Д.С., Шафигина Р.Р., Карпов Е.Н., Остроушко А.А., Петров А.Н. Получение газоплотных покрытий стабилизированного оксида циркония и свойства электрохимических ячеек на их основе // III Всероссийский семинар с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”. 31 января- 3 февраля 2006. Россия, Екатеринбург. / Тезисы докладов. Екатеринбург: изд-во Уральск. ун-та, 2006. С.184-185.
37. Udilov A.E., Ostroushko A.A., Kudrevatyh N.V., Andreev S.V., Veselkina V.N. Preparing of the fine powdered $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0; 0.2$) by pyrolysis of polymeric-salt compositions // Abstracts of XIV International Conference on Permanent Magnets. 22-26 September 2003. Suzdal. A-3-11. P.97.
38. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М.: Металлургия, 1979. - 470с. стр. 11.
39. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.

3.6. Механизм образования примесных фаз при синтезе сложных оксидов

При синтезе сложнооксидных, в т.ч. каталитических материалов одним из важных вопросов является получение заданного химического и фазового состава и возможность образования примесных фаз. Примесные фазы при этом могут быть как желательными (обладающие, например, промотирующим действием), так и нежелательными. На рис. 3.6.1 приведена схема возможного образования примесей, а ниже даны более подробные комментарии по этому поводу.

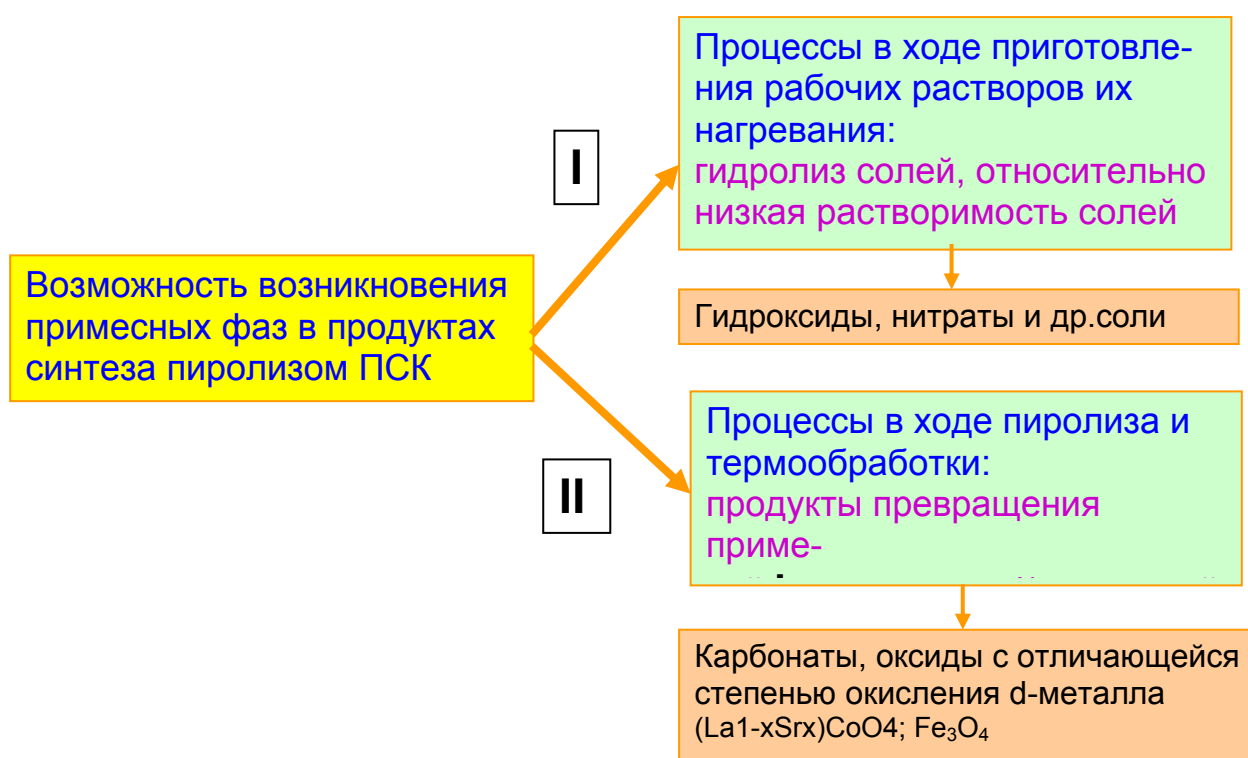


Рис. 3.6.1. Схема образования примесных фаз при синтезе сложнооксидных материалов.

Помимо пиролиза полимерно-солевых композиций здесь можно вести речь и о схожих методах синтеза сложных оксидов с использованием солевых форм в качестве исходных соединений, например цитратов [1, 12, 19-21]. Для подобных способов чаще всего характерно наличие, по крайней мере, трех этапов: подготовки аморфного прекурсора, содержащего растворитель, стадии пиролиза, окончательной термообработки. В результате осуществления синтеза сложных оксидов при использовании таких методик

могут возникать помимо целевого продукта примесные фазы. В большинстве случаев механизм этих фаз возникновения не рассматривается исследователями, а в ряде случаев их наличие даже игнорируется.

Для прогнозирования фазового состава продуктов синтеза, поиска путей управления процессами синтеза необходимо учитывать следующие факторы. Продукты пиролиза, которые не прошли окончательную термообработку, как правило, содержат в качестве основной фазы аморфный сложный оксид [22, 23], состав которого по соотношению металлических компонентов близок к составу исходной полимерно-солевой композиции и целевого продукта. При этом в реакционной смеси может содержаться также целевой кристаллический сложный оксид и иные фазы, в том числе не совпадающие с ним по соотношению металлических компонентов. Впоследствии происходит окончательная кристаллизация сложного оксида.

Все рассматриваемые процессы синтеза осуществлялись следующим образом. Готовился водный раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт (ПВС). Использовался ПВС марок 6/1 и 11/2, шестиводный нитрат кобальта квалификации “ч.”, все остальные реактивы не ниже “чда”. Нитрат иттрия был приготовлен путем растворения оксида в азотной кислоте. Дальнейший синтез велся двумя способами. При первом раствор выливался на ровную поверхность и высушивался при комнатной температуре до состояния пленки. Пленку поджигали, и полученные продукты пиролиза подвергали окончательной термообработке. Второй способ заключался в нагревании раствора в фарфоровой чашке. При этом происходило удаление воды и последующий пиролиз ПСК. Для обозначения соотношения полимер/соль применялась условная величина k [24]. 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 определялся с помощью рентгенофазового анализа в $\text{Cr}(K_\alpha)$ и $\text{Cu}(K_\alpha)$ излучениях.

Были исследованы фазовые составы промежуточных продуктов на разных этапах синтеза ряда широко изучаемых сложных оксидов. На рис. 3.6.2 приведены рентгеновские дифрактограммы реакционной смеси ($k=2$) для синтеза $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$, полученные после термообработки при различных температурах. Наблюдается постепенная кристаллизация целевого продукта. При этом в образцах обнаруживается примесная фаза, сходная по рентгенограмме с La_2CoO_4 , в которой, судя по всему, часть лантана замещена на стронций. С ростом содержания целевого продукта, по мере повышения температуры, количество этой фазы, по-видимому, не меняется. При температурах $350 - 750^\circ\text{C}$ различима также фаза карбоната стронция. В таблице представлены составы промежуточных продуктов при синтезе различных сложных оксидов.

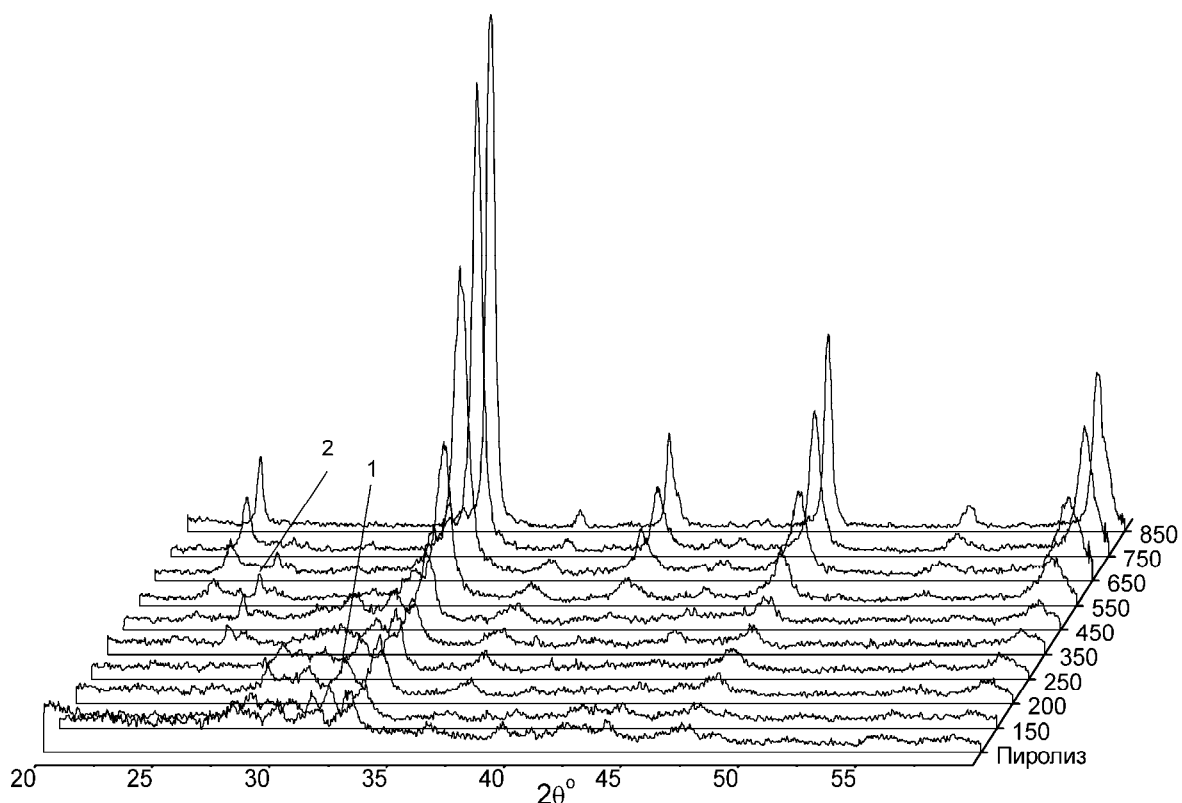


Рис. 3.6.2. Рентгеновские дифрактограммы промежуточных продуктов синтеза $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$, отожженных после пиролиза при различных температурах. Отмечены наиболее интенсивные рефлексы $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_4$ (1) и SrCO_3 (2).

Во многих случаях после завершения кристаллизации реакционная смесь содержит целевой продукт и небольшое количество примесных фаз. Если целевым продуктом является твердый раствор или соединение переменного состава, имеющие нестехиометрию по металлическим компонентам, его состав будет отличаться от состава исходной полимерно-солевой композиции за счет разделения металлических компонентов ПСК при их частичном переходе в примесные фазы. В случае, когда сложный оксид, соответствующий по составу аморфной фазе, не существует, после окончания кристаллизации целевого продукта и могут возникнуть дополнительные фазы.

На завершающем этапе синтеза сложнооксидных материалов, если термообработка осуществляется при достаточной для этого температуре и обеспечен контакт между соответствующими фазами, происходит твердофазное взаимодействие компонентов реакционной смеси аналогичное процессам собственно твердофазного синтеза при использовании традиционных керамических методов. Это позволяет получить однофазный конечный продукт, соответствующий по составу исходной ПСК. Следует отметить, что указанные взаимодействия протекают с более высокими скоростями и при несколько более низких температурах [8] по сравнению с обычными керамическими методами. Такой эффект достигается благодаря высокой активности мелкодисперсных реагентов возникающих в ходе кристаллизации.

Для получения материалов со специальными свойствами, например катализаторов, обладающих высокой удельной поверхностью [12, 14, 15], а также в ряде иных случаев, целесообразно отказаться от осуществления последней стадии высокотемпературного отжига, включающей собственно взаимодействия между кристаллическими фазами. При этом может быть получен продукт, содержащий некоторое количество фазовых примесей, которые часто дают эффект дополнительного повышения каталитической активности.

Можно предположить, что существуют две основных причины разделения металлических компонентов в реакционной смеси. Первая связана с нарушением однородности ПСК на первой стадии синтеза, когда имеется в наличии растворитель и происходит его удаление. Примеси, возникающие в таком случае, отнесем условно к первой (I) группе. Примеси второй (II) группы могут возникать в том случае, если кристаллизация сложного оксида частично происходит в условиях, когда целевой продукт неустойчив.

Механизм возникновения примесей I типа может быть различным. Поясним это на примерах. При синтезе сложных оксидов, содержащих щелочноземельные элементы (ЩЗЭ), в полимерно-солевой композиции наблюдается кристаллизация их нитратов, которые имеют относительно низкую растворимость по сравнению с другими нитратами. Это относится к барии и стронцию, при синтезе иттрий-бариевого купрата (таблица 3.6.1) и стронций-замещенного кобальтита лантана. При термообработке или в процессе пиролиза нитраты могут переходить в карбонаты соответствующих металлов [8] благодаря углероду, содержащемуся в полимере и продуктах его превращения, одним из которых является углекислый газ. Если имеются соединения, склонные к гидролизу, в частности, соли железа, то могут возникать примеси на основе гидратированных оксидов и продуктов их разложения (таблица).

Таблица 3.6.1

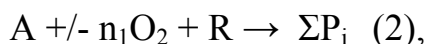
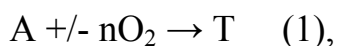
Состав промежуточных и окончательных продуктов при синтезе различных сложных оксидов из композиции, содержащей поливиниловый спирт и нитраты

Целевой сложный оксид	Состав продуктов пиролиза	Превращения в процессе термообработки
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	BaCO_3 , идентификация других фаз затруднена	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (900 ⁰ C)
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$	$(\text{LaSr})\text{CoO}_3$, SrCO_3 , $(\text{LaSr})_2\text{CoO}_4$, Co_3O_4 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	С повышением температуры рост содержания перовскита

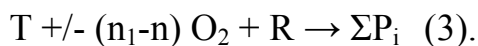
LaMnO_3	$\text{LaMnO}_{3.04}$	$\text{LaMnO}_{3.18}$ (600°C) (кислородная нестехиометрия приблизительно определена из данных PCA)
$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 + аморфная фаза	Гексаферрит + Fe_2O_3 + аморфная фаза (750°C), завершение синтеза до 1200°C
$\text{Y}_{2.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{4.7}\text{O}_{12}$	Аморф. фаза + оксиды железа	Кристаллизация фазы граната при последующих отжигах от 450°C .

Для уменьшения количества таких примесей необходим выбор условий, в которых сведена к минимуму возможность кристаллизации солевых компонентов и их гидролиз. Это может быть достигнуто с использованием полимерных компонентов обладающих высокой способностью к комплексообразованию, и образованию стеклообразного состояния с включением в аморфный прекурсор солевых компонентов. Такими свойствами обладает, например, поливинилпирролидон. При выборе полимерно-солевых систем и реализации синтеза оксидных материалов важную роль играют диаграммы фазового состояния, которые дают информацию о концентрационных областях существования гомогенных аморфных фаз. Такие диаграммы уже изучены для некоторых нитратов и аммонийных солей переходных металлов [25-31], а ряд диаграмм находится в стадии изучения. Кроме того, в полимерно-солевых композициях могут быть использованы дополнительные комплексообразователи [8].

Образующаяся в процессе пиролиза аморфная сложнооксидная фаза, являющаяся метастабильной, при повышении температуры и времени ее воздействия претерпевает кристаллизацию. Если целевой продукт неустойчив в условиях кристаллизации, то в ходе кристаллизации в зависимости от химической природы системы возможны два пути, приводящие к получению целевого продукта или примесных фаз. Обозначим эти процессы в общем виде следующим образом:



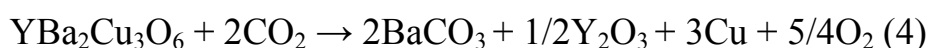
где A – аморфная фаза, T – целевой продукт, R – различные вещества вступающие в контакт с аморфной фазой (CO₂, углерод и пр.). P_i – вещества, которые могут образоваться при разложении целевого продукта. Ввиду того, что свойства образующихся аморфных фаз к настоящему времени не изучены, для первичного прогнозирования ситуации целесообразно оценивать термодинамическую возможность гипотетической реакции разложения целевого продукта в условиях его кристаллизации. Уравнение реакция разложения представляется как алгебраическая разность (1) и (2):



В большинстве случаев ставится задача получения соединения устойчивого при температуре пиролиза (порядка 600-700⁰С) на воздухе. Т.к. недостаток полимерного компонента снижает устойчивость аморфной фазы и ухудшает однородность продуктов синтеза за счет образования примесей первого типа, обычно требуются значения k большие единицы. При этом в ходе пиролиза обычно могут создаваться условия восстановления целевого продукта, что и приводит к образованию примесей второго рода или полному разложению целевого продукта за счет разделения металлических компонентов. При синтезе LaMnO_{3+d} практически полная кристаллизация целевого продукта происходит уже на стадии пиролиза. На воздухе при соответствующей температуре равновесное значение d составляет 0.18 [32]. Данное значение находится далеко от границы области гомогенности по кислороду для LaMnO_{3+d}, и потому продуктов его разложения не возникает. Однако кристаллизующаяся фаза имеет параметры кристаллической решетки характерные для d порядка 0.04. Следовательно, давление кислорода в ходе пиролиза составляет порядка 10⁻⁶-10⁻⁷ атм.

Рассмотрим синтез YBa₂Cu₃O₇. Данное соединение легко подвергается восстановлению, в процессе которого сначала происходит изменение его состава в пределах области гомогенности вплоть до YBa₂Cu₃O₆. При

дальнейшем восстановлении образуется ряд промежуточных продуктов [33]. В случае применения обычных восстановителей, не способных к вытеснению металлических иттрия и бария из их соединений, этот ряд завершается смесью металлической меди, оксида бария и двойных оксидов иттрия и бария. В присутствии углекислого газа оксид бария переходит в карбонат. Если пренебречь возможностью взаимодействия карбоната бария и оксида иттрия, которая, как будет видно далее, не повлияет принципиально на наши выводы, реакция (3) выразится как



Вычисленное с использованием данных работ [23, 24] значение константы равновесия данной реакции $K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^{5/4}}{P_{\text{CO}_2}^2}$ составляет $8.75 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-3/4}$ при 700°C . Таким образом, в процессе пиролиза с одновременной кристаллизацией, создаются условия для глубокого восстановления целевого продукта (давление кислорода в процессе пиролиза принято 10^{-6} на основании вывода, сделанного выше, а для CO_2 давление - 0,2 атм). Образование двойных оксидов в еще большей степени способствует такому восстановлению, а следовательно, и невозможности кристаллизации целевого продукта. По-видимому, условия кристаллизации варьируются как на различных этапах синтеза, так и в различных точках реакционной смеси, что приводит к образованию большого числа различных фаз. В связи с тем, что кристаллы этих фаз, за исключением карбоната бария не успевают сформироваться в достаточной степени, а также тем, что они имеют переменный состав и подвержены дальнейшим превращениям, их идентификация посредством РФА чрезвычайно затруднена. Целевой продукт в данном случае образуется только в процессе дальнейшего отжига за счет реакции между различными мелкодисперсными кристаллическими фазами. Этим объясняется невозможность существенного, по сравнению с иными способами синтеза, снижения температуры синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в отличие от других сложных оксидов [8].

При синтезе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$ могут образоваться примеси обоих типов: карбонат стронция (тип примеси I) и $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$, совместно с оксидами кобальта, как правило, трудно идентифицируемыми по РФА (тип примеси II). В условиях пиролиза возможность восстановления целевого продукта до $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$ и Co_3O_4 приводит к кристаллизации данных соединений. На рис. 3.6.3 показаны зависимости интенсивности рентгеновских линий этих примесей в зависимости от состава полимерно-солевых композиций (первый способ синтеза). По-видимому, в данном случае введение дополнительного количества полимера стабилизирует аморфную фазу, удерживая ее от кристаллизации в восстановительных условиях. Хотя различные попытки синтеза $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$ дают слабо воспроизводимые результаты в плане количества различных примесей, тем не менее прослеживаются некоторые закономерности. При прочих равных условиях увеличение количества примесной фазы карбоната стронция приводит к снижению содержания примесей II типа. Это хорошо согласуется с вышесказанным: частичная кристаллизация нитрата стронция, образующего далее карбонат, приводит к обеднению по стронцию аморфной фазы, а снижение количества стронция снижает стабильность $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$. Из пленочной ПСК, приготовленной для синтеза $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$, были вырезаны участки с наибольшим и наименьшим количеством кристаллов нитрата стронция. Из них были получены два сложнооксидных образца с окончательным отжигом при 650°C . Первый образец в качестве примесей содержал в основном карбонат стронция, второй – фазу $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$.

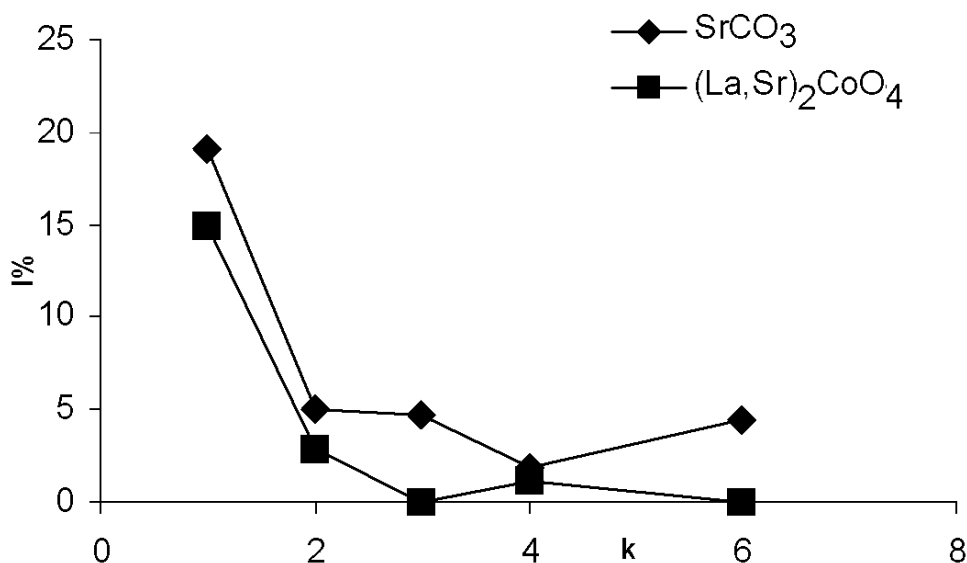


Рис. 3.6.3. Зависимость относительной интенсивности стопроцентных рентгеновских пиков примесей, содержащихся в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm y}$ от соотношения полимерной и солевой частей (k) в исходной полимерно-солевой композиции. Образцы приготовлены путем пиролиза и последующего отжига при 650°C пленки, полученной сушкой водного раствора нитратов и ПВС.

Таким образом, выделены две причины нарушения однородности целевых продуктов при их кристаллизации из аморфной фазы: неоднородность исходной ПСК и нестабильность сложноксидного продукта в условиях его кристаллизации. На данные причины можно в определенной степени влиять изменением состава исходной ПСК, как это показано выше. В случае если продукт кристаллизации имеет приемлемый для конкретных целей состав, температура синтеза может быть значительно снижена по сравнению со стандартной керамической методикой. В случае же несоответствия состава продукта кристаллизации заданным требованиям, скорее всего, существенно снизить температуру окончательной термообработки не удастся. В качестве примера целенаправленного синтеза сложноксидного материала здесь уместно привести получение методом пиролиза ПСК однофазных образцов перовскитов, допированных серебром $\text{La}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm y}$ [13, 35]. На первых этапах синтеза необходима защита

композиций от воздействия света для предотвращения появления примесей I типа за счет фотохимического восстановления серебра. На завершающем этапе синтез также был организован, чтобы не происходило разложение перовскита с выделением серебра в качестве примеси II типа. Синтез указанных составов традиционным керамическим методом не дает положительных результатов.

При пиролитическом получении каталитических материалов на основе ванадата лантана-цезия для окисления углеродистых веществ также возможно протекание процессов гидролиза в растворах, частичного восстановления ванадия при термообработке. Поэтому выявленные здесь закономерности могут быть использованы для анализа фазообразования и в этой системе.

Литература.

1. Остроушко А.А. // Российск. химич. журн. 1998. Т.XLII. Вып.1-2. С.123-133.
8. Остроушко А.А. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1996. 205с.
12. Остроушко А.А. и др. // Журн. прикл. хим. 2000. Т.73. №8. С.1311-1320.
13. Теплых А.Е. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т.45. №12. С.2222-2226.
14. Остроушко А.А. и др. // Журн. прикл. хим. 2003. Т.76. №8. С.1292-1297.
15. Kim B.J., Lee J, Yoo J.B. // Thin Solid Films. 1999. V. 341. P. 13-17.
19. Патент ФРГ DE4217339. Meye H. et al / Leuna Werke AG. Publ. date 1993-12-02.
20. Толочко С.П. и др. // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов / Тезисы докладов 7 Всероссийского совещания / Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002. СПб: ИХС РАН, “Янус”, 2002. С.174.
21. Воробьев В.А., Сокульская Н.Н., Голота А.Ф. // II семинар СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”, Екатеринбург, 24-26 сентября 2002. /Тезисы докладов/. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2002. С.47.

22. Удилов А.Е., Остроушко А.А. // [Там же]. С.215.
23. Удилов А.Е., Остроушко А.А. // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов / Тезисы докладов 7 Всероссийского совещания / Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002. СПб: ИХС РАН, “Янус”, 2002. С.175.
24. Остроушко А.А. // Неорган. матер. 2004. Т.40. №3. С.312-316.
25. Остроушко А.А., Миняев В.И. // Журнал неорган. хим. 2003. Т.48. Вып.11. С.1880-1882.
26. Глазырина Ю.А., Сенников М.Ю., Остроушко А.А. // Тезисы докладов XVI Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 25-28 апреля 2006. Екатеринбург: Изд. Уральск. ун-та, 2006. С.166.
27. Остроушко А.А., Вилкова Н.В. // Журн. неорган. хим. 2001. Т.46. №8. С.1374-1378.
28. Остроушко А.А., Решетникова Н.В. // Журн. неорган. хим. 2002. Т.47. Вып.11. С.1896-1900.
29. Остроушко А.А., Михалев Д.С. // Журн. неорган. хим. 2003. Т.48. №3. С.501-504.
30. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. // Журн. неорган. хим. 2003. Т.48. №4. С.655-660.
31. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. // Журн. неорган. хим. 2005. Т.50. №2. С.322-328.
32. Mizusaki J. et al // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 163–177.
33. Янкин А.М. Автореферат дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 2005. 48с.
34. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360с.
35. Удилов А.Е., Остроушко А.А. // Сборн. тезисов докл. Всеросс. конф. “Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004”. 25-28 окт. 2004. Екатеринбург. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С.416.

4. Перспективы в области исследования полимерно-солевых композиций и синтеза из них оксидных материалов

В качестве перспектив развития указанного направления могут быть названы как новые фундаментальные исследования, так и возможные практические аспекты использования их результатов. Необходимо более детальное изучение строения полимерно-солевых комплексов и механизма их образования с применением современных методов. При этом интерес представляет изучение строения комплексов, как в водных растворах, так и в полимерных пленках, содержащих соли. Один из аспектов изучения полимерно-солевых систем, который также необходимо исследовать — возможность внедрения фрагментов полимерных цепей в солевые кристаллы [1, 2], что существенно изменяет свойства последних. Получение новых данных в указанной области позволит сделать процессы синтеза сложных оксидов более целенаправленными и управляемыми. Важным направлением является расширение круга сложнооксидных материалов, получение которых возможно методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Так введение в состав получаемых продуктов ионов, соли которых гидролизуются (например, висмута), требует особого подхода к приготовлению рабочих растворов. В частности, возможно решение проблемы за счет добавок сильных комплексообразователей [3].

Важнейшим направлением исследований остается изучение процессов, происходящих в полимерно-солевых композициях при удалении из них растворителя и в ходе термообработки. Интерес представляют не только конечные оксидные или сложнооксидные продукты, но и интермедиаты, образующиеся в прекурсорах на разных стадиях, которые могут обладать различным составом и своеобразными свойствами, например каталитическими. Процессы пиролиза композиций, включающих помимо водорастворимых неионогенных полимеров другие органические вещества, позволяют варьировать температуру, достигаемую при горении композиций, его интенсивность [3, 4]. Это влияет в свою очередь на характеристики

получаемых материалов (степень аморфизации, размер частиц, их дефектность, фазовый состав, наличие примесей и т.д.). Целенаправленное изменение состава прекурсоров – один из перспективных путей формирования заданных целевых свойств сложных оксидов.

Использование полимерно-солевых композиций за счет существенного снижения температуры синтеза сложных оксидов и уменьшения времени температурного воздействия позволяет получать фазы термодинамически неустойчивые при более высоких температурах, необходимых для их получения традиционными методами. Это было опробовано на синтезе перовскитоподобных соединений, содержащих РЗЭ и d-металлы, в частности при получении никелата лантана LaNiO_3 . Этот момент открывает перспективу синтеза новых, ранее не изученных, сложных оксидов. В целом создание новых прецизионных технологий и путей синтеза оксидных материалов подразумевает и более тонкое регулирование их свойств, получение новых ценных характеристик уже известных веществ. В настоящее время успешно развивается направление, связанное с синтезом наноматериалов, в том числе наноструктурированных катализаторов.

Важнейшим моментом является оптимизация процессов синтеза сложнооксидных материалов с точки зрения минимизации выброса в атмосферу вредных веществ. Как мы указывали выше, соответствующий выбор состава композиций для пиролиза позволяет получать в качестве газообразных продуктов нетоксичные молекулярный азот, воду, а также углекислый газ. В тех случаях, когда не удастся избежать выделения небольшого количества CO или оксидов азота, вполне приемлема каталитическая очистка отходящих газов собственно при помощи тех же самых сложных оксидов [4-6].

Большой интерес связан с изучением собственно полимерно-солевых композиций, включающих кислородсодержащие соли молибдена, вольфрама, ванадия. Они пригодны для получения сложнооксидных материалов, и перспективны для использования в виде растворов, гелей, пленок [7, 8]. Как

мы уже отмечали, в этих композициях обнаружено уникальное сочетание свойств. В них обнаружен эффект возникновения наведенной жесткости полимерных цепей, установлено протекание обратимых фотохимических реакций, часть из которых протекает в колебательном режиме, открыто явление термохимического генерирования зарядов. Эти объекты представляют интерес как новые гибридные полифункциональные материалы, использование которых возможно в качестве катализаторов тонких процессов органической химии, протекающих в мягких условиях [9, 10], в электрохимических устройствах, в качестве сенсоров и пр.

К перспективным направлениям, несомненно, следует отнести модифицирование получаемых каталитических материалов. В частности, - создание катализаторов, использующих магнитогазоселективный эффект при беспламенном окислении газообразного топлива. Благодаря магнитногазоселективному эффекту движение потока молекул парамагнитного кислорода строго детерминировано и «привязано» к твердой магнитной матричной поверхности катализатора. Это служит потенциальным энергетическим барьером, препятствующим вовлечению в окислительную реакцию диамагнитных молекул азота воздуха, и, таким образом, принципиально исключает синтез оксидов азота (NO_x) в отличие от гомогенно-факельного горения. Этот эффект приводит и к активному выталкиванию из микрзоны каталитического окисления углеводородов конечных продуктов окисления – диамагнитных молекул воды и углекислоты, благодаря чему они не подвергаются вторичному расщеплению. Имеет серьезные перспективы создание наноструктурированных катализаторов, где катализ осуществляется на определенных кристаллографических плоскостях. К важным направлениям относится изучение воздействия электрических и магнитных полей на ход синтеза сложнооксидных материалов (катализаторов).

Изучение вопросов промотирования катализаторов также относится к приоритетным направлениям научных исследований и практических

разработок. С одной стороны необходим поиск эффективных промоторов для конкретных каталитических реакций, включая окисление углеродистых веществ (сажи). Нельзя исключить открытие новых промоторов для описанного в данной монографии ванадата лантана-цезия. С другой стороны детальное изучение реакций на нанесенных катализаторах позволяет установить и использовать эффекты промотирования за счет подстилающих поверхностей. Так для нанесенных на ВПЯМ катализаторов перовскитоподобной структуры обнаружено промотирующее действие никелевых подложек, промежуточных слоев оксида алюминия и возникающих между оксидом алюминия и перовскитом шпинельных фаз [5, 11]. Промотирующее действие на катализаторы окисления сажи на основе ванадата лантана-цезия оказывают фазовые примеси (см. главу 3.6).

Указанные исследования дают перспективы качественного скачка в создании сложнооксидных материалов нового поколения, в том числе катализаторов, эффективность которых будет превосходить существующие в несколько раз.

Литература

1. Остроушко А.А., Вилкова Н.В. Фазовые соотношения в системе гептамолибдат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журнал неорганической химии. 2001. Т.46. №8. С.1374-1378.
2. Остроушко А.А., Решетникова Н.В. Фазовые соотношения и физико-химические свойства системы метаванадат аммония - поливиниловый спирт – вода // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. Вып.11. С.1896-1900.
3. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций. Дисс. ... докт. хим. наук. М.1996. 205с.
4. Остроушко А.А., Журавлева Л.И. Получение сложнооксидных материалов из полимерно-солевых растворов // Изв. высш. учебн. завед. Хими и хим. технология. - 1992. - Т.35. - Вып.10. - С.87-90.

5. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
6. Остроушко А.А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. /Научно-практ. издание/. Екатеринбург: Изд. Уральск. ун-та, 2002. 26с.
7. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции // В сб. «Российская наука: "Природой здесь нам суждено..."» / Сб. научно-популярных статей — лауреатов конкурса Российского фонда фундаментальных исследований 2002 г. М.: «Октопус» - «Природа», 2003. С.117-126.
8. Ostroushko A.A., Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Lyashenko A.K., Lileev A.S., Mikhalev D.S., Reshetnikova N.V., Sennikov M.Yu. Salt-polymeric compositions on the base of water-soluble nonionic polymers and oxygen-containing salts of molybdenum, tungsten, vanadium // Proceedings of European Congress “Materials Week 2002”. Munich (Germany), 30 Sept.- 2 Oct. 2002. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 2003. F423. pp. 1-8.
9. Меньшиков С.Ю., Сенников М.Ю., Романова Ю.В., Сычева Н.С., Остроушко А.А. Гомогенные и гетерогенизированные на полимере катализаторы в реакции кислородного окисления α -пинена // Журн. органич. химии. 2004. Т.40. Вып.6. С.830-833.
10. Остроушко А.А., Рогачевских О.С., Сенников М.Ю. Каталитическое окисление сульфид-ионов в присутствии полимерно-солевых композиций // Мат. Всеросс. заочн. конф. “Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях”. Вып.6. Тверь, 17 мая 2004. С.20-21.
11. Остроушко А.А., Шуберт Э., Макаров А.М., Миняев В.И., Удилов А.Е., Елохина Л.В., Аксенова В.И. Каталитическая активность сложнооксидных перовскитсодержащих композиций в реакциях окисления СО и органических соединений // Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.8. С.1292-1297.