

*На правах рукописи*

Павлова Светлана Станиславовна

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ханты-Мансийск – 2019

Работа выполнена на кафедре Химии в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Югорский государственный университет» (ЮГУ)

**Научный руководитель**

**Котванова Маргарита Кондратьевна**  
кандидат химических наук,  
доцент ЮГУ

**Официальные оппоненты**

**Ситников Александр Андреевич**  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

**Кузнецов Денис Валерьевич**  
кандидат технических наук, доцент  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСиС», г. Москва

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Алтайский государственный университет» г. Барнаул

Защита диссертации состоится « 12 » февраля 2020 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[http://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/pavlova.pdf](http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/pavlova.pdf)

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.т.н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертационного исследования

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

Большинство оксидных бронз имеют искаженную структуру прототипа, т. е. оксида состава  $\text{ЭO}_2$  или  $\text{ЭO}_3$ , где  $\text{Э}$  – переходный металл. Ионы щелочного металла располагаются в пустотах или каналах кристаллической решетки, образующихся вследствие связывания октаэдров  $\text{ЭO}_6$  посредством вершин, ребер, граней.

Природа химических связей в кристаллах оксидных бронз переходных металлов, а также сочетание особенностей кристаллической и электронной структуры порождают большое разнообразие их электрических и оптических свойств. Щелочные оксидные бронзы давно и успешно используются в качестве компонентов различных функциональных неорганических материалов. Однако следует заметить, что именно в последние годы в связи с появлением приборной и вычислительной техники нового поколения появилась возможность зафиксировать некоторые интересные свойства оксидных бронз, не выявленные и не известные ранее.

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **Научная новизна работы заключается:**

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

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

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

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

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

#### **На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

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

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

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

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

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

### **Практическая значимость полученных результатов**

1. Разработаны простые высокоэффективные энергосберегающие методы получения оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, являющихся основой перспективных полифункциональных материалов (патент №2683150 «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы»)

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

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

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

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

### **Реализация результатов**

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

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

### **Апробация работы**

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

28, 2017 Tbilisi, Georgia; International Conference on Recent Trends in Engineering & Sciences is being held during, 10-11 Feb. 2018.

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

### **Публикации**

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

### **Личный вклад автора**

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

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

### **Структура и объем работы**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

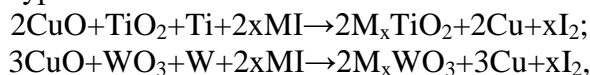
**В первой главе** на основе опубликованных данных выполнен анализ физико-химических свойств материалов на основе соединений  $M_xTiO_n$  и методов их синтеза. Выполнен анализ современного состояния работ по методам синтеза и технологиям получения оксидных бронз переходных металлов. Рассмотрены физико-химические основы СВС и механохимического синтеза. Проведено описание кристаллических структур оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама и их известных физико-химических свойств.

**Вторая глава посвящена** описанию методов установления химического состава, фазового состава и исследования структуры полученных соединений, в том числе методов оптического и электронно-микроскопического определения размера частиц, методов определения электропроводности и удельной поверхности, метода определения коэффициента поглощения лазерного излучения. Описаны используемые в работе методики получения и исследования эксплуатационных характеристик покрытий из сложных оксидов титана. Методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств покрытий на основе полученных наноматериалов (ГОСТы)

**Третья глава** посвящена разработке методики СВС оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, установлению параметров синтеза, определяющих его возможность и эффективность; идентификации продуктов синтеза.

Поскольку образование оксидных бронз сопряжено с процессом восстановления атомов *d*-металла, для проведения синтеза необходимо использовать восстановитель. В настоящей работе в качестве восстановителей использовались иодиды щелочных металлов.

СВС проводили согласно уравнениям



где М – Na, K.

Общая масса смеси составляла 2 г. Смесь растирали в агатовой ступке до однородной массы и тщательно перемешивали. Готовили таблетки диаметром 1,5 см с использованием в качестве связующего этанола. Синтез проводили в атмосфере аргона. СВС инициировали электрической спиралью. Продукты представляли собой порошки темно-синего или черного цвета с металлическим блеском. Очистку от металлической меди и йода проводили концентрированной азотной кислотой и этанолом.

Фазовый состав продуктов СВС устанавливали методом РФА.

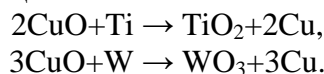
Возможность протекания СВС оценивали, рассчитывая энтальпии образования и адиабатическую температуру реакции. Расчет проводили по формулам:

$$T_{\text{ад}} = T_0 + \frac{-\Delta H_{298}^0 + \mu \Delta H_{\text{пл}}}{\sum_i \bar{c}_i},$$

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

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

Предварительные расчеты энтальпий реакций взаимодействия исходных компонентов (таблица 1) показали невозможность их протекания в режиме СВС (положительные энтальпии). Предложенная и используемая нами так называемая экзотермическая смесь (CuO+Ti или CuO+W) изменяет механизм реакции. Иницирующей является высокоэкзотермическая реакция



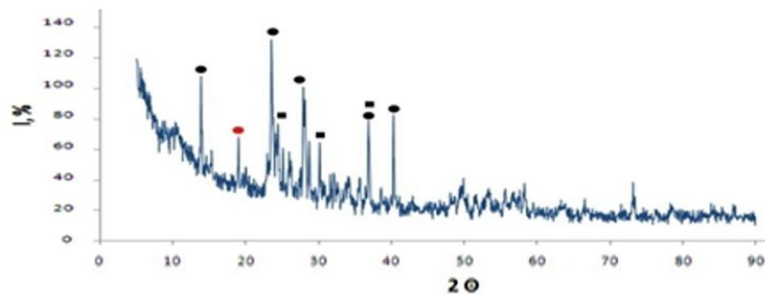
Расчеты выполнены для всех систем последовательно с шагом по CuO 0,5 моль. Выборочно результаты расчета энтальпий и адиабатических температур процесса СВС калий-вольфрамовой бронзы состава  $\text{K}_{0,5}\text{WO}_3$  приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамический анализ

№	Состав шихты (мольные соотношения) CuO: W: WO <sub>3</sub> : KI	$\Delta H_{298}$ кДж/моль	$T_{\text{ад}}$ , С	Состав продуктов после очистки по данным РФА, %		
				$\text{K}_{0,5}\text{WO}_3$	WO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>
1	WO <sub>3</sub> + KI	+2,5	-	СВС не идет		
2	3CuO + W + WO <sub>3</sub> : + KI	-1580	1200	50	47	3
3	6CuO + 2W + WO <sub>3</sub> : + KI	-2650	2000	75	25	0
4	9CuO + 3W + WO <sub>3</sub> : + KI	-2900	2400	80	20	0

Для состава шихты 1 реакция не протекает. Эксперимент показал, что в случае состава 4 (и при большем содержании экзотермической добавки) СВС протекает со взрывом.

На рисунке 1 показано распространение фронта горения при получении натрий-вольфрамовой оксидной бронзы методом СВС, а также рентгенограмма полученной калий-вольфрамовой бронзы.

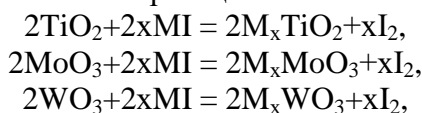


● -  $K_{0,2}WO_3$ , ■ -  $WO_3$ , ● -  $I_2$

а  
б  
Рисунок 1 –  $K_{0,2}WO_3$ : а – Процесс СВС, б – Рентгенограмма продукта

В результате в режиме СВС с использованием экзотермических добавок получены оксидные бронзы следующих составов:  $K_xTiO_2$  ( $0,06 \leq x \leq 0,13$ ),  $Na_xTiO_2$  ( $0,25 \leq x \leq 0,5$ ),  $Rb_xTiO_2$  ( $0,06 \leq x \leq 0,13$ ),  $Cs_xTiO_2$  ( $0,06 \leq x \leq 0,13$ ),  $Na_xWO_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,30$ ),  $Na_{0,04}WO_3$ ,  $Na_{0,1}WO_3$ ,  $K_xWO_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,33$ ),  $K_{0,1}WO_3$ ,  $K_{0,5}WO_3$ . Продукты СВС не являются индивидуальными веществами, в качестве второго компонента в каждом случае содержится  $TiO_2$  и  $WO_3$  соответственно.

В основу механосинтеза были положены реакции



где  $y = M$  – атомы Na, K.

**Четвертая глава** направлена на разработку методики механосинтеза. Навеску (стехиометрическую смесь исходных веществ массой около 30 г) помещали в барабан планетарной мельницы АГО-3. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 0,8 см. Продолжительность механобработки составляла 350-400 с. Очистку продуктов синтеза от йода и примесей железа проводили этанолом и концентрированной азотной кислотой. Продукты представляли собой порошки темно-синего или черного цвета с металлическим блеском.

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

Таблица 2 – Фазовый состав продуктов механобработки при синтезе калий-титановой бронзы

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

\* Размер частиц определен спектрофотометрическим методом

\*\* Размер частиц определен методом лазерной дифракции

На рисунке 2 приведена рентгенограмма продукта, полученного при использовании мельницы-активатора АГО-3.

Возможность механохимического взаимодействия компонентов определяется исключительно характеристиками измельчительного аппарата. Достаточно большой объем барабана и высокая частота его вращения обеспечивают необходимое ускорение мелющих тел и, как результат, активацию реагирующих веществ.



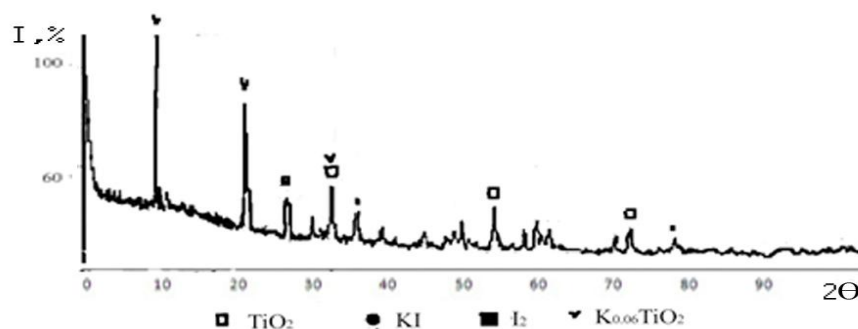


Рисунок 2 – Рентгенограмма продукта механосинтеза

Глубину протекания механохимического взаимодействия можно увеличить, варьируя размеры мелющих тел ( $d$ ), степень заполнения барабана и продолжительность помола (таблица 3). Соотношение массы мелющих тел к массе шихты составляет 2:1 и соответствует методикам, описанным в литературе.

Таблица 3 – Параметры синтеза

Параметры		Выход продукта, %
Диаметр мелющих тел $d$ , мм	6,0	70
	7,5	75
Степень заполнения барабана, %	10	60
	20	70
	30	80
Продолжительность механобработки, с	100	0
	200	40
	300	60
	400	80
	500	80

Таким образом, оптимальными условиями синтеза являются: использование стальных шаров 7,5 мм, степень заполнения барабанов 30 %, продолжительность механобработки 400 с. Соотношение масс мелющих тел и исходных веществ 1:2.

В результате механохимического взаимодействия получены следующие соединения:  $K_xTiO_2$  ( $0,06 \leq x \leq 0,13$ ),  $Na_xTiO_2$  ( $0,25 \leq x \leq 0,5$ ),  $Na_xWO_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,30$ ),  $K_xWO_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,33$ ),  $K_xMoO_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,40$ ),  $Na_xMoO_3$  ( $0,33 \leq x \leq 0,48$ ). Для подтверждения индивидуальности полученных веществ проводился расчет параметров их решеток с использованием пакета программного обеспечения PDWin, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры элементарных ячеек полученных соединений

Вещество	Система	Параметры ячейки, Å	Способ получения
$K_{0,06}TiO_2$	тетрагональная	$a = 10,176$ (2), $c = 2,80$ (5)	СВС
$K_{0,12}TiO_2$	тетрагональная	$a = 10,165$ (4), $c = 2,79$ (2)	СВС, механосинтез
$K_{0,20}WO_3$	гексагональная	$a = 7,375$ (5), $c = 7,492$ (4)	СВС
$Na_{0,10}WO_3$	тетрагональная	$a = 5,139$ (7), $c = 3,905$ (6)	СВС, механосинтез
$Na_{0,04}WO_3$	тетрагональная	$a = 5,241$ (4), $c = 3,86$ (2)	Механосинтез
$Na_{0,50}WO_3$	кубическая	$a = 3,813$ (6)	СВС
$Na_{0,36}WO_3$	тетрагональная	$a = 12,121$ (3), $c = 3,748$ (4)	СВС
$K_{0,1}MoO_3$	моноклинная	$a = 18,154$ (5), $b = 7,521$ (2) $c = 9,614$ (3), $\beta = 117,19$ (3)	Механосинтез
$K_{0,40}MoO_3$	моноклинная	$a = 14,102$ (4), $b = 7,837$ (8) $c = 6,310$ (6), $\beta = 92,7$ (4)	Механосинтез
$Na_{0,3}WO_3$	тетрагональная	$a = 12,121$ (3), $c = 3,748$ (4)	Механосинтез

**Пятая глава** посвящена изучению степени дисперсности полученных соединений и физико-химических свойств оксидных бронз переходных металлов.

Разделение частиц по размерам нами проведено седиментацией.

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

Для определения размера крупнодисперсных частиц использовали метод лазерной дифрактографии. Для определения размеров частиц использовался косвенный метод – спектрофотометрический. Определение проводили в водной суспензии. Для объяснения рассеяния света дисперсными частицами в рамках теории Ми использовали поведение кривой ослабления света от длины волны. Для малых частиц  $r \ll \lambda$  теория Ми дает релеевскую зависимость ослабления от длины волны  $\lambda^{-4}$ , а для крупных частиц или агломератов наночастиц -  $\lambda^{-0.4}$ .

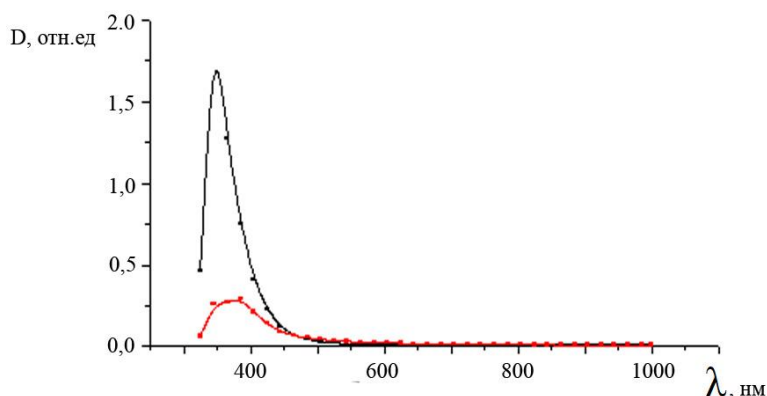


Рисунок 3 – Спектр поглощения водной суспензии  $K_{0,40}MoO_3$ : красный – в верхней фракции, черный – в нижней фракции

В ближней УФ-области (рисунок 3) наблюдается максимум поглощения, который традиционно приписывается межзонному переносу от заполненной электронами валентной зоны (образованной, в основном, 2p-орбиталями кислорода), в зону проводимости  $\pi$  – типа (образованную смешиванием 5d<sub>2g</sub> орбиталей вольфрама и 2p<sub>л</sub> орбиталей кислорода).

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

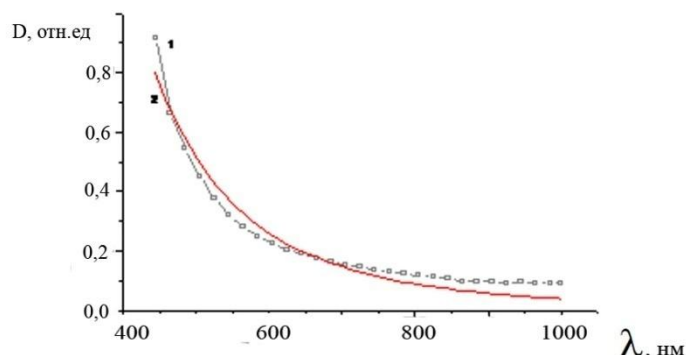


Рисунок 4 – Спектр поглощения водной суспензии  $K_{0,40}MoO_3$  в диапазоне 450-1000 нм: 1 – экспериментальные данные; 2 – обратная степенная аппроксимация экспериментальной кривой поглощения в зависимости от длины волны

Кривая поглощения вне полосы 345-365 нм (рисунок 4) аппроксимируется обратной степенной зависимостью от длины волны  $\sim 1/\lambda^{3.8}$ . Такой вид зависимости соответствует рассеянию Релея, характерному для частиц размером  $d \ll \lambda/20$ . Таким образом, можно полагать, что в полученных нами водных дисперсиях синих бронз  $K_xMoO_3$  содержатся наночастицы размером менее 25-30 нм. Для количественного определения абсолютного диаметра частиц были проведены измерения с помощью аналитической центрифуги CPS, совмещенной с фотометром рассеяния света.

На рисунке 5 представлены результаты измерения распределения частиц по размерам в исследуемой водной дисперсии  $K_{0,40}MoO_3$ .

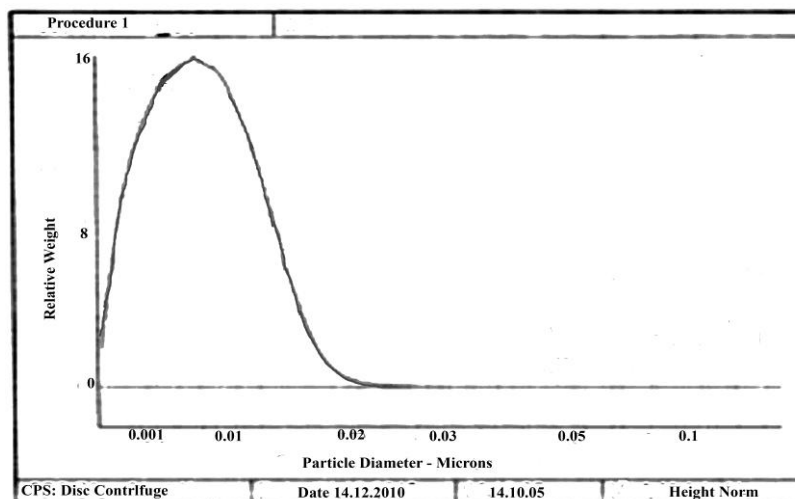


Рисунок 5 – Распределение частиц оксидной бронзы  $K_{0,40}MoO_3$  по размерам

Из кривой распределения следует, что в водной дисперсии содержатся наночастицы диаметром менее 20 нм. Средний диаметр наночастиц составляет 9 нм. Аналогичные размеры наблюдаются для всех полученных образцов.

Для установления корреляции электрохимических свойств нанопорошков оксидных бронз с их кристаллической структурой использовали метод вольтамперометрии. Сконструирован угольно-пастовый электроактивный электрод (УПЭЭ), представляющий собой фторопластовый стержень диаметром 4 мм, длиной 50 мм с полостью в торце, заполненной смесью тонкоизмельченного спектрально чистого графита и исследуемого нанопорошка. В качестве связующего применялся парафин. Электродом сравнения выступал хлорсеребряный электрод.

На рисунке 6 представлены катодные вольтамперные кривые некоторых исследованных образцов (полярограф ПУ-1).

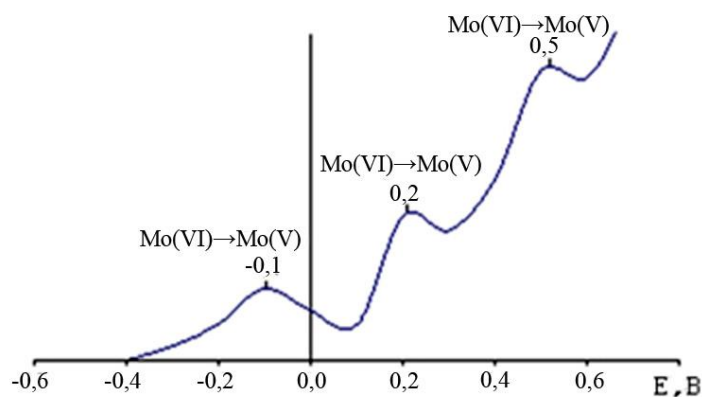


Рисунок 6 – Вольтамперограмма  $K_{0,2}MoO_3$

Анализ катодных поляризационных кривых (таблица 5) позволяет констатировать, что катодное восстановление всех образцов протекает ступенчато. В частности, продуктами восстановления оксидных бронз молибдена при различных значениях потенциала являются оксидные формы молибдена (V) (ни в одном из случаев не зафиксировано продуктов более глубокого восстановления) – все это говорит в пользу ступенчатого восстановления  $M(VI) + e^- \rightarrow M(V)$  для неэквивалентных в структурном отношении атомов молибдена. Полученные данные создают предпосылки для управления электрохимическими свойствами покрытий. 2Θ

Таблица 5 – Потенциалы восстановления  $K_{0,2}MoO_3$

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления	Тип кристаллохимически неэквивалентных атомов молибдена
0,10	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$K_{0,3}MoO_3$	Mo–O–Mo   Mo
-0,20	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$K_{0,4}MoO_3$	Mo–O–Mo
-0,50	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$K_{0,6}MoO_3$	Mo=O

Электропроводность оксидных бронз определяли в спрессованных таблетках (пресс лабораторный ПЛГ-12,  $P = 20$  МПа) четырехзондовым методом. Измеренные значения удельной электропроводности образцов приведены в таблице 6. Характеристики компакта:  $r = 1$  см,  $h = 0,5$  см,  $\rho = 3,84$  г/см<sup>3</sup>,  $V_n = 10\%$ .

Таблица 6 – Удельная электропроводность компакта нанопорошков оксидных бронз в сравнении с крупнодисперсными образцами

Образец	Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	
	При постоянном токе	При переменном токе
$K_{0,12}TiO_2$ *	0,057	0,009
$K_{0,12}TiO_2$ **	0,076	0,013
$Na_{0,36}WO_3$ *	0,022	0,002
$Na_{0,36}WO_3$ **	0,040	0,008
$K_{0,57}WO_3$ *	0,016	0,002
$K_{0,57}WO_3$ **	0,026	0,007

\*Средний размер частиц ~200 нм

\*\* Средний размер частиц ~40 нм

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

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

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

Температурная зависимость удельной электропроводности, полученная при постоянном токе, представлена на рисунке 7.

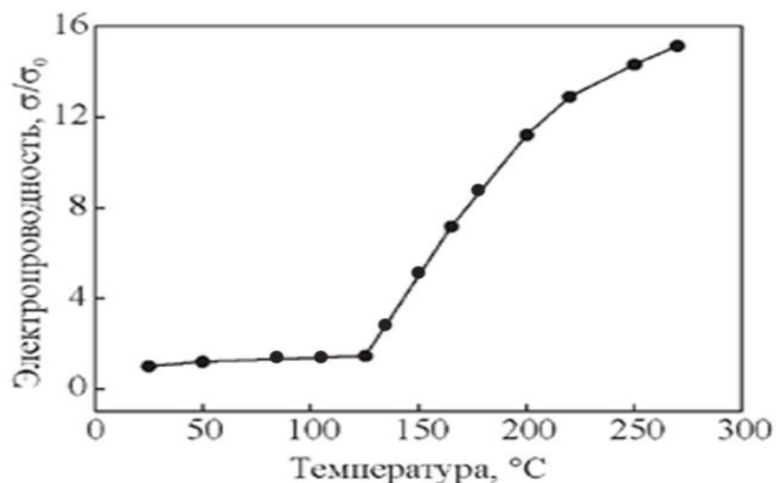


Рисунок 7 – Температурная зависимость удельной электропроводности

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

Расчитаны энергии активации в низкотемпературной (основной вклад электронная составляющая) и высокотемпературной (основной вклад ионная составляющая) областях  $E_a=0,101$  кДж/моль и  $E_a=0,159$  кДж/моль соответственно (рисунок 8).

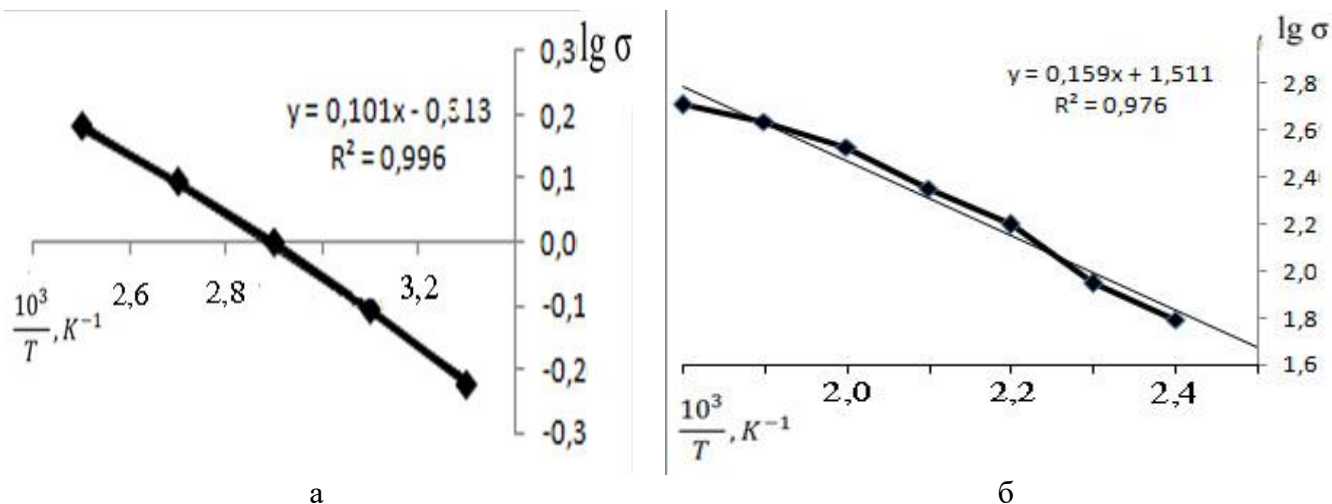


Рисунок 8 – Энергии активации электропроводности: а – низкотемпературная область, б – высокотемпературная область

Полученная нами серия ПЭМ-изображений для образцов разной степени дисперсности демонстрирует значительное увеличение числа дефектов при увеличении степени дисперсности образца. Отметим, что во всех случаях средний размер кристаллитов, определенных с помощью электронной микроскопии, совпадает со средним размером, определенным методом рентгеновской дифракции.

На электронограмме, соответствующей выделенному участку ПЭМ-изображения (рисунок 9), для образцов с размерами кристаллитов около 40 нм четко просматривается формирование краевой дислокации в направлении (321). Межплоскостное расстояние для этой узловой сетки соответствует самому малоинтенсивному рефлексу на рентгенограмме оксидной бронзы. Анализ уширений линий на рентгенограмме данного образца дает размер области когерентного рассеяния  $50 \pm 10$  нм.

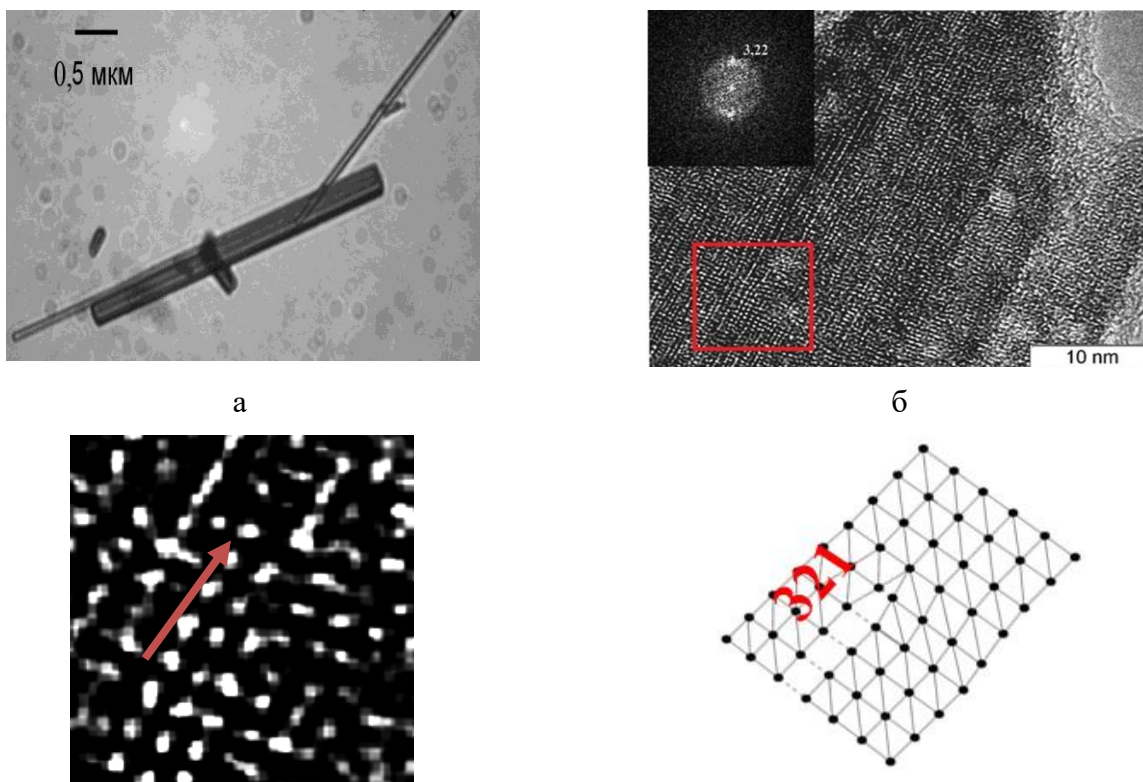


Рисунок 9 – Нанокристаллы  $K_xTiO_2$ : а – микрофотография, б – ПЭМ-изображение и электронограмма, в – схема дислокации

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

Нами изучена химическая и термическая стойкость наноматериалов на основе оксидных бронз переходных металлов (Q-дериватограф MOM, Венгрия). В интервале температур 570–750 °С оксидные бронзы разлагаются, разложение сопровождается их окислением до соответствующих оксидов. Результаты исследования химической стойкости оксидных бронз (на примере вольфрамовых и титановых) представлены в таблице 7. Химическую стойкость оксидных бронз оценивали по отношению к воздействию агрессивных сред.

Таблица 7 – Химическая стойкость оксидных бронз

Реагент	$Na_{0,05}WO_3$		$K_{0,2}WO_3$		$K_{0,1}TiO_2$	
	$\alpha$ , %	время, ч	$\alpha$ , %	время, ч	$\alpha$ , %	время, ч
Кислород воздуха	0	1080	0	1080	0	1080
$HNO_3$ , 68 %	15	528	35	528	50	528
$H_2SO_4$ , 90 %	0	720	0	720	0	720
$HNO_3+3HCl$	25	360	45	360	60	360
$H_2O_2 (H^+)$	8	528	25	528	40	528
$NaOH$ , 50 %	0	720	5	720	10	720
$H_2SO_4$ , 30 %	0	720	0	720	0	720
$HCl$ , 30 %	0	720	0	720	0	720

Все без исключения оксидные бронзы являются химически стойкими при воздействии агрессивных сред.

В работе проводилось сравнительное изучение фототермической эффективности биогелей, приготовленных на основе наночастиц оксидных бронз, при их нанесении на тефлоновую подложку и последующем лазерном облучении.



Для оценки поглощающей способности наночастиц оксидных бронз эксперимент проводился в диапазоне условий, традиционно применяемых в лазерной медицине. Использовался Ег-волоконный лазер ( $\lambda = 1560$  нм). Лазер работал в непрерывном режиме излучения; заданная выходная мощность составляла 0,5 и 0,9 Вт. Измерения проводились в сравнении с оксидом железа  $Fe_3O_4$ , который является биосовместимым и используется в лазерной медицине в качестве поглотителя лазерного излучения. Результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Коэффициенты поглощения исследуемых смесей при различной мощности лазера

Заданная мощность, Вт	Гель		Гель : $K_{0,4}MoO_3 = 1 : 1$	
	Измеренная мощность, Вт	$\alpha$ , $cm^{-1}$	Измеренная мощность, Вт	$\alpha$ , $cm^{-1}$
0,5	0,518	10,84	0,195	18,83
0,9	0,779	10,05	0,417	15,39

Из данных таблицы следует, что биогель с добавкой оксидной бронзы  $K_{0,4}MoO_3$  характеризуется более высокими значениями коэффициентов поглощения по сравнению с гелем без добавок.

Тепловой эффект лазерного воздействия оценивался по росту температуры, измеряемой с помощью тепловизора, который позволял снимать как пространственное распределение температуры по поверхности подложки, так и локальную температуру в зоне облучения с временным разрешением  $\sim 5$  миллисекунд. Для регистрации распределения температуры и динамики нагрева использовали бесконтактный метод контроля температуры с помощью тепловизора ИРТИС 200 М.

На рисунке 10 показана характерная термограмма поверхности подложки, облучаемой пучком Ег-волоконного лазера, и тепловая динамика в точке облучения подложки при нанесении различных биогелей.

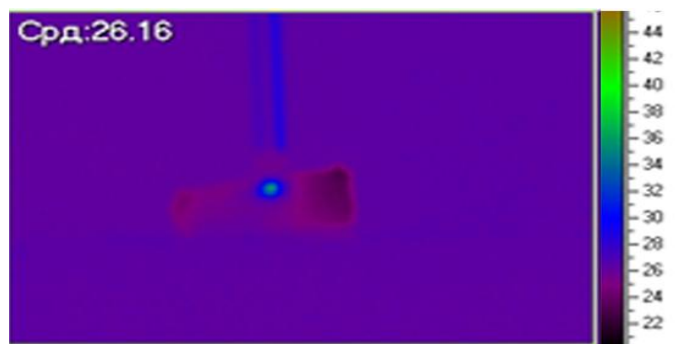


Рисунок 10 – Термограмма поверхности подложки с  $K_{0,4}MoO_3$

Наночастицы оксидной бронзы, имеющие большой коэффициент поглощения, показывают большой фототермический эффект при воздействии лазерного излучения. Кроме того, при воздействии лазерного излучения на хрящевую ткань, обработанную биогелем на основе частиц оксидных бронз, наблюдается равномерный нагрев, что открывает перспективу использования оксидных бронз в лазерной медицине.

Поглощающие свойства и энергетические характеристики исследуемых структур в наноразмерном диапазоне во многом зависят от упругих деформаций кристаллической решетки и концентрации дефектов.

По мере измельчения в кристаллах оксидных бронз формируются и накапливаются структурные дефекты. Появляются частичные дислокации (дефекты упаковки), что подтверждает наше предположение о природе аномального фототермического эффекта. В основе обнаруженного эффекта лежит, по всей вероятности, механизм подпорогового поглощения лазерного излучения на донорных дефектах поверхности наночастицы.

На основе калий-титановой бронзы, полученной двумя методами, было изготовлено защитное покрытие для стали.

Стальную основу из стали 8ЮП (размер 6x12 см) зачищали с помощью шлифовальной бумаги М40 и обезжировали ацетоном. Суспензию, наносимую на сталь, готовили в весовом соотношении  $H_2O:Na_2SiO_3(в NaOH_{водн}):K_{0.1}TiO_2=1:0,05:0,05$ . Добавка силиката способствует большей адгезии покрытия с поверхностью стали. Полученную суспензию наливают ровным слоем на стальную основу и высушивают в течение суток. Термическую обработку проводят с помощью газовой горелки (интервал температур 1100-1200°C).

Сплошность покрытий оценивали на микрофотографиях (рисунок 12), полученных на металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT.

Как видно на рисунке 11 а, защитное покрытие на основе оксидных бронз титана, полученных методом СВС, не является сплошным и равномерным. Для тех же двух образцов изучали топографию (рельеф) поверхности защитных покрытий (атомно-силовой микроскоп NanoEducator). Результаты сканирования поверхности покрытий представлены на рисунке 12.

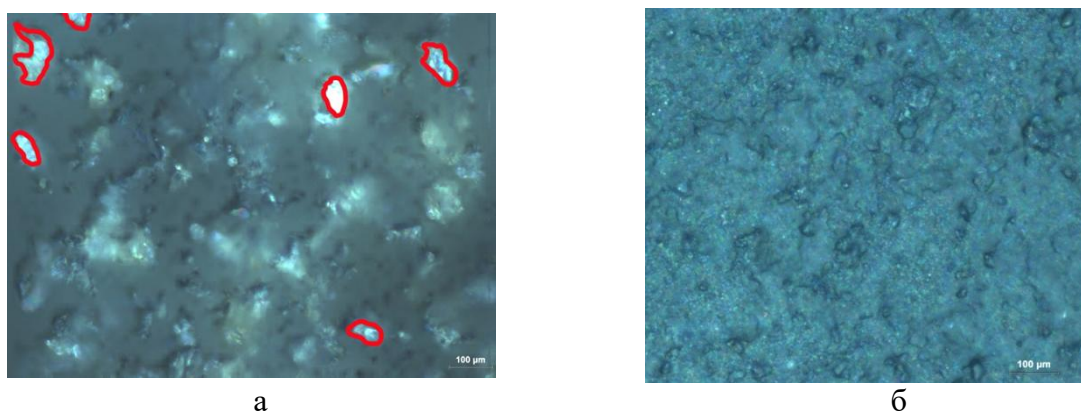


Рисунок 11 – Микрофотография поверхности защитного покрытия: а – СВС (средний размер частиц ~200 нм); б – механосинтез (размер частиц ~50 нм)

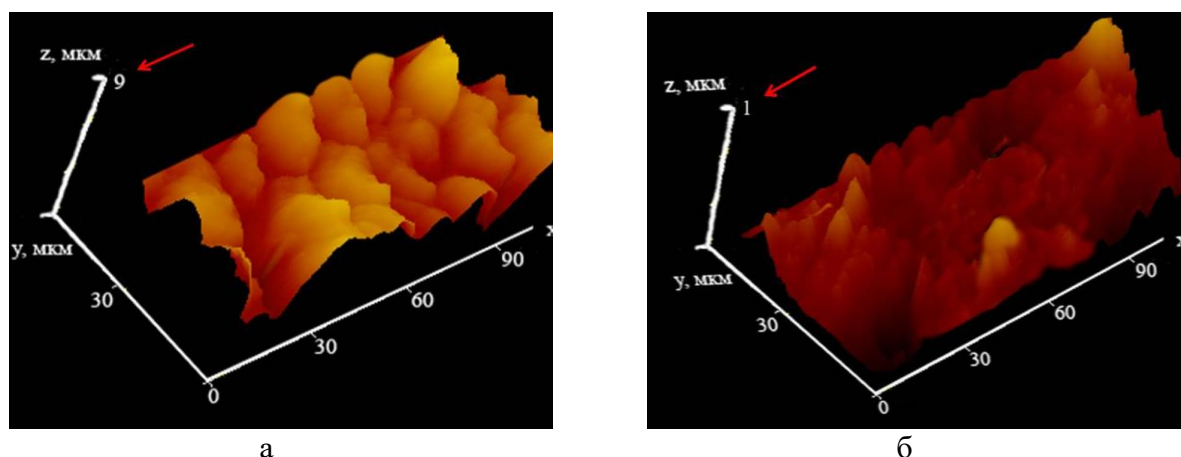


Рисунок 12 – Изображение рельефа защитного покрытия: а – СВС (размер частиц ~50 нм); б – механосинтез (размер частиц 200 нм)

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



Очевидно, что использование крупных частиц, размером порядка 200 нм не является целесообразным, так как не достигается сплошность покрытия. Фактически покрытие перестает выполнять защитную функцию.

Химическую стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. За скорость коррозии принимали изменение массы образца с течением времени. Результаты исследования приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Химическая стойкость исследуемых образцов.

Реакционная среда	Скорость коррозии образца, г/мин	
	Без покрытия	С покрытием
HNO <sub>3</sub> , ρ=1,48 г/см <sup>3</sup>	0,037(2)	0,015(2)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρ=1,83 г/см <sup>3</sup>	0,044(2)	0,018(2)
HCl, ρ=1,19 г/см <sup>3</sup>	0,236(2)	0,113(2)

Полученные покрытия подвергали испытанию на износостойкость покрытия. Было собрано устройство для проведения испытания на истирание согласно ГОСТ 20811-75. По результатам эксперимента было установлено, что полученное защитное покрытие является очень устойчивым к истиранию. Данный вывод был сделан после 16 кг пройденного песка по покрытию. Визуальных повреждений обнаружено не было.

Адгезию защитного покрытия к стальной основе определяли по методу отрыва. Эксперимента показал, что адгезия равна 120 Н/м<sup>2</sup>, что относится к категории хорошая адгезия.

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

Сила трения покоя и сила трения скольжения защитного покрытия в сравнении со стальной основой увеличились в два раза (таблица 10).

Таблица 10 – Сила трения испытываемых образцов

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

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

Результаты исследования коррозионной устойчивости кузовной стали 08Юп проводили путем нанесения автоэмали Vika, содержащей в качестве пигментов полученные наноразмерные кристаллы оксидных бронз. В качестве пигмента использовали оксидные бронзы, полученные методом механохимического взаимодействия с размером частиц 20 – 40 нм. Разделение частиц по размерам проводили седиментацией.

Оптимальное содержание нанокристаллов оксидных бронз в качестве пигмента лакокрасочного покрытия (автоэмали Vika) выявляли по результатам испытаний на укрывистость (ГОСТ 8784-75), испытаний на время высыхания (ГОСТ 19007-73), испытаний на степень перетира (ГОСТ Р 52753-2007) (таблица 11, 12)

Таблица 11 – Укрывистость и степень перетира при различном содержании пигмента

Содержание пигмента, %	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Степень перетира, мкм
0,0	82 (1)	7 (1)
1,0	83 (1)	7 (1)
5,0	84 (1)	7 (1)
10,0	85 (1)	7 (1)
15,0	103 (1)	9 (1)

При 15% содержании оксидной бронзы наблюдается значительное повышение укрывистости и степени перетира, что ухудшает качество эмали.

Таблица 12 – Время высыхания при различном содержании пигмента

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

Содержание нанокристаллов в качестве пигмента автоэмали 10% сокращает время высыхания лакокрасочного покрытия при сохранении степени перетира и незначительном увеличении укрывистости.

Качество покрытия оценивали по результатам испытаний на адгезию (ГОСТ 15140 - 78, Метод №2), прочность при изгибе вокруг цилиндрического стержня (ГОСТ Р 52740 - 2007 Прибор типа 1), прочности при ударе (ГОСТ 4765 -7 3, Прибор типа У-1), истирание (ГОСТ 20811 - 75), стойкость к статическому воздействию жидкостей (ГОСТ 9.403-80, метод А) (таблица 13, 14). Подготовку поверхности, способ нанесения лакокрасочного покрытия производился согласно ГОСТ 9.402 – 2004.

Таблица 13 – Эксплуатационные характеристики антикоррозионного покрытия при различном содержании пигмента

Лакокрасочное покрытие	Водопоглощение, %	Воздействие переменных температур	Истирание, кг/мкм	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе	Светостойкость, ч	Адгезия, ст
Без пигмента	0,00 (1)	–	0,40 (2)	2	–	30,0 (1)	1
С пигментом	28,57 (1)	–	0,39 (2)	2	–	30,0 (1)	1

Таблица 14 – Устойчивость антикоррозионного покрытия к воздействию статических жидкостей при различном содержании пигмента

Жидкость	Изменение блеска, %	Изменение оттенка, %	Побеление плёнки, %	Появление пузырей, %	Отслаивание, %	Сморщивание плёнки, %	Коррозия под покрытием, %	Адгезия после воздействия, степень
Автоэмаль с пигментом/без пигмента								
HNO <sub>3</sub> 25%	100/100	100/100	0/0	0/0	100/100	0/0	70/80	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25%	100/100	100/100	0/0	20/25	0/0	0/0	5/5	4/4
Бензин	0/0	0/0	0/0	1/3	0/0	0/0	0/0	2/2
NaCl 5%	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/5	3/4
HCl 25%	100/100	100/100	0/0	0/0	25/40	0/0	0/0	4/4
NaOH 3%	100/100	100/100	0/0	0/0	95/100	0/0	4/6	4/4

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

### **Выводы**

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

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

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

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

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

## **СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Публикации в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus**

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

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

3. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., **Павлова С.С.**, Соболев Э.Н., Омельченко А.И. Фототермические эффекты лазерного нагрева наночастиц оксидов железа и оксидных бронз в хрящевых тканях // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. – № 3-4. – С. 62-65.

Gulyaev P.Y., Kotvanova M.K., **Pavlova S.S.**, Sobol E.N., Omelchenko A.I., Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues // *Nanotechnologies in Russia*. 2012. – Vol. 7. – No 3-4. – P. 127-131. DOI: 10.1134/S1995078012020097

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

5. Котванова М.К., **Павлова С.С.**, Стась И.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и свойства оксидных титановых бронз // *Ползуновский вестник*. 2010. – № 1. – С. 207-209.

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

#### Патенты

1. Патент № 2683150 «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы» **Павлова С.С.**, Котванова М.К., Сологубова И.А., Ефанов М.В. Дата регистрации 26 марта 2019 г.

2. Патент № 2698160 «Способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности» **Павлова С.С.**, Котванова М.К., Сологубова И.А. Дата регистрации 22 августа 2019 г.

#### Публикации в других изданиях

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

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

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

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

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

6. Котванова М.К., **Павлова С.С.**, Стась И.Е. Методы инверсионной вольтамперометрии в исследовании структуры оксидных бронз молибдена и вольфрама // *Ползуновский альманах*. 2010. – № 2. – С. 85-89.

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

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