

Из проведенных исследований очевидно, что в диапазоне температур 1080 – 1100 °С возможно получение клинкерного кирпича класса Б согласно СТБ 1787-2007. Образцы характеризуются следующими значениями физико-механических свойств: водопоглощение – не более 6 %; плотность черепка – не менее 1950 кг/м<sup>3</sup>; морозостойкость образцов при объемном замораживании – не менее 100 циклов, теплопроводность составила 0,42 Вт/м·К. Механическая прочность при сжатии находится в интервале 60 – 78 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1787-2007. Кирпич керамический клинкерный. Технические условия. – Введ. 01.04.2008. – Минск, 2007. – 6 с.
2. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективности естественных радионуклидов. – Введ. 01.01.1995. – М, 1994. – 8 с.

Бундюкова В.Д, Якимчук Д.В.  
(ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск)

### **НАНОСТРУКТУРЫ ЗОЛОТА, ОСАЖДЕННЫЕ В ШАБЛОНЫ SiO<sub>2</sub>/Si ИЗ РАСТВОРА НА ОСНОВАНИИ КОМПЛЕКСА СУЛЬФИТА ЗОЛОТА (I)**

Оптические свойства плазмонных наноструктур (НС) сильно зависят от размера, формы и типа металла. Форма и размер частиц зависят от параметров синтеза, таких как концентрация и температура рабочих растворов, время осаждения и т.д. Использование метода шаблонного синтеза позволяет эффективно контролировать осаждение НС, варьируя перечисленные параметры. [1-3]. Появление оксидной пленки на поверхности серебра и меди, блокирующих плазмонные эффекты, ограничивает срок их службы. Учитывая тот факт, что НС на основе золота лишены такой проблемы, в данной работе сделана попытка селективного осаждения НС золота в поры матрицы SiO<sub>2</sub>/Si. Для получения НС в качестве основы была взята методика, описанная в [4]. Следует отметить, что использование систем с НС золота в порах полимерной матрицы для ГКР-применений затруднено, поскольку полимер имеет большое количество молекулярных связей, которые вносят множество дополнительных фоновых пиков в ГКР-спектры. При использовании кремниевых шаблонов не возникает трудностей с интерпретацией полученных результатов, поскольку такие подложки дают только одну сильную вибрационную моду в области 520 см<sup>-1</sup>.

Для осаждения НС золота были использованы пористые матрицы  $n\text{-Si/SiO}_2$  с размерами пор в слое оксида кремния около 550 нм. Особенности получения таких шаблонов подробно описаны в [5]. Осаждение золота в поры  $\text{SiO}_2$  осуществлялось из раствора комплекса сульфита золота (I)  $(\text{Na})[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ . Температура раствора составляла  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$ . Осаждение осуществляли с добавлением 5 М раствора плавиковой кислоты (HF) к раствору сульфитного комплекса золота (I) в соотношении 1:1. Первичная аттестация результатов осаждения проводилась на сканирующем электронном микроскопе (SEM, Hitachi TM3030) с насадкой для исследований по энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, Bruker XFlash MIN SVE)). Детальный анализ морфологии НС золота был проведен на SEM JEOL JSM-7500F.

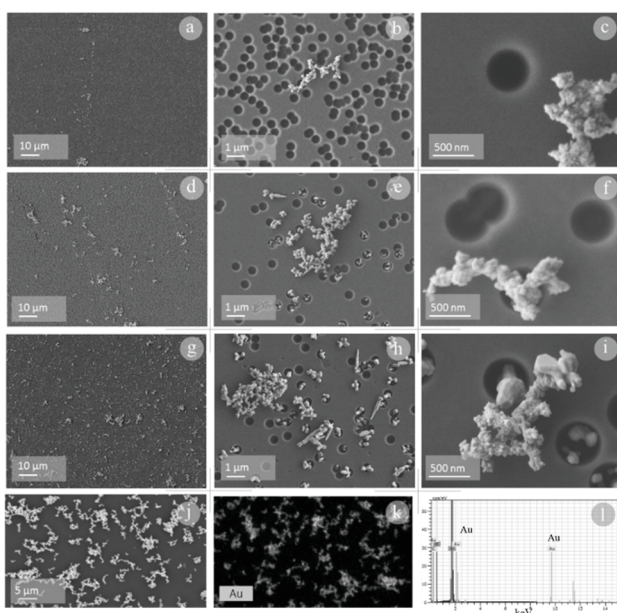


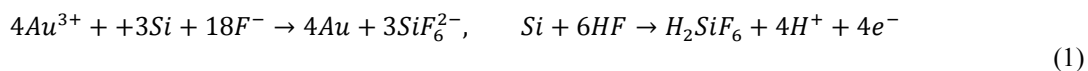
Рисунок 1. СЭМ-изображения НС золота из раствора комплекса сульфита золота на матрице  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , нанесенных при различных температурах: (a, b, c) –  $50^\circ\text{C}$ ; (d, e, f) –  $25^\circ\text{C}$ ; (g, h, i, j) –  $0^\circ\text{C}$ ; (k) – EDX-карта, соответствующая СЭМ-изображению (j) в режиме обнаружения золота, (l) – EDX-спектр соответствующей области

отдельных порах может быть осуществлено при условии, что температура раствора будет низкой. Однако из-за образования агломератов на поверхности невозможно достичь селективности процесса (осаждения исключительно в порах). Следовательно, при использовании комплекса сульфита золота без дополнительной активации кремниевой подложки,

Увеличение количества золота на поверхности  $\text{SiO}_2$  с понижением температуры электролита отчетливо видно на снимках, полученных на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1a, 1d, 1g), полученных на большой площади образца. При  $50^\circ\text{C}$  на поверхности образуются единичные агломераты золота, большинство пор остаются незаполненными (рис. 1a, 1b, 1c). Понижение температуры до  $25^\circ\text{C}$  приводит к увеличению количества металла на поверхности  $\text{SiO}_2$ , а также к образованию частиц золота в порах  $\text{SiO}_2$  (рис. 1d, 1e, 1f). Таким образом, с использованием сульфитного раствора осаждение золота в

локализованной на дне пор в оксидном слое, селективность процесса осаждения металла будет низкой.

Для химической активации поверхности кремния плавиковую кислоту добавляли в исходный раствор комплекса сульфита золота. Когда  $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$  и  $\text{HF}$  растворяются в воде, они диссоциируют на катионы и анионы, включая  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ , которые участвуют в следующих химических реакциях:



Из анализа химических реакций (1-3) очевидно, что осаждение золота в порах должно происходить при одновременном присутствии трех процессов: электрохимического восстановления золота на кремнии (1) с одновременным анодным и катодным процессами, окисления кремния (2) и травление  $\text{SiO}_2$  в плавиковой кислоте (3). Это означает, что поверхность кремния активируется плавиковой кислотой. Электроны, участвующие в восстановлении катионов золота в электролите до металлического состояния, выделяются с поверхности кремния. Реализация процессов вблизи кремниевой подложки будет способствовать селективному осаждению металла в поры матрицы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Результаты осадков представлены на рисунке 2.

На рис. 2, а показано, что на поверхности образца присутствуют две области с разными типами отложений. В первой области (I) все поры выборочно заполнены металлом (рис. 2b-2d).

В то же время зародышеобразование золота происходит в нижней части поры с образованием полусферических НС золота, состоящих из взаимосвязанных нанокристаллитов. Во второй области (II), помимо заполнения пор металлом, образуется кристаллический осадок непонятной природы (рис. 2f-2h).

Во время осаждения из комплекса сульфита золота без добавления  $\text{HF}$  металл практически не реагировал при  $50^\circ \text{C}$ , а его количество было чрезмерным при  $0^\circ \text{C}$ . По причине лучшего контроля процесса температура осаждения составляла  $25^\circ \text{C}$ .

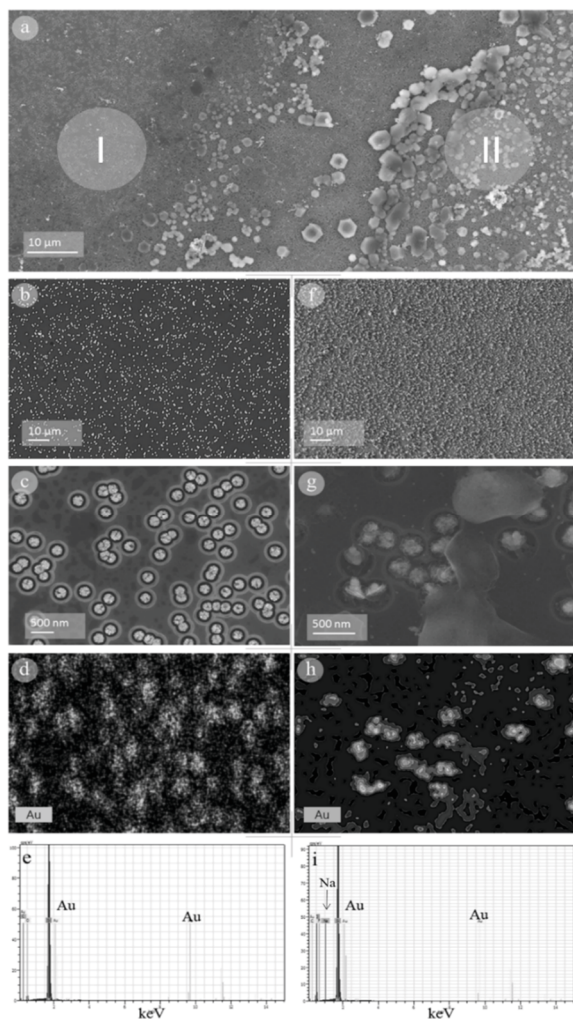


Рисунок 2. СЭМ-изображения НС золота из раствора комплекса сульфита золота на в порах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , нанесенных с добавлением плавиковой кислоты: (а) - общий вид поверхности образца; (б, в) - регионы I; (ф, г) - регионы II. EDX-карты: (д) - регион I; (з) - регион II. EDX-спектры: (е) - область I; (и) - регион II

Области образцов, которые имеют исключительно золотые наноструктуры в порах шаблона, могут быть интересны для ГКР-применений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Apel, Swift ion effects in polymers: industrial applications, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater.

EDX-картирование поверхности структур подтверждает селективность локализации золота в порах в обеих областях I и II (рис. 2d и 2h). Анализ спектров EDX (рис. 2e и 2i) показывает присутствие золота, кремния и его оксидов в области I, и в дополнение к вышеупомянутым компонентам натрий обнаруживается в области II.

Появление натрия на спектрах EDX, скорее всего, связано с осаждением натрийсодержащего сульфитного комплекса золота.

Таким образом показано, что при осаждении из комплекса сульфита золота, наноструктуры синтезируются как в порах слоя оксида кремния, так и на поверхности кремния. Добавление 5 М раствора плавиковой кислоты к раствору комплекса сульфита золота стимулирует селективное осаждение наноструктур золота в порах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  без образования золотого осадка на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Помимо золота в некоторых местах на поверхности шаблона наблюдались натрийсодержащие кристаллы. Этот факт требует дополнительных исследований.

- Atoms. 208 (2003) 11–20.
- [2] A.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov, A.L. Kozlovskiy, D.I. Shlimas, M.V. Zdorovets, M.A. Ibragimova, V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov, TEMPLATE SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF FENI NANOTUBES, Prog. Electromagn. Res. C. 75 (2017) 23–30.
- [3] D. Fink, A.V. Petrov, K. Hoppe, W.R. Fahrner, R.M. Papaleo, A.S. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L.T. Chadderton, Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 218 (2004) 355–361.
- [4] A. Mashentseva, D. Borgekov, M. Zdorovets, A. Russakova, Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Au/Poly(ethylene terephthalate) Composites, Acta Phys. Pol. A. 125 (2014) 1263–1267.
- [5] E.Y. Kaniukov, J. Ustarroz, D. V Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov, A. V Petrov, Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology, Nanotechnology. 27 (2016).

УДК 541.128

В.С. Попкова  
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
Н.М. Кочурова, аспирант  
С.Д. Васильев, аспирант, И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с.  
И.З. Исмагилов, к.х.н., н.с., М.А. Керженцев, к.х.н., с.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
Е.В. Матус, к.х.н., н.с.  
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
З.Р. Исмагилов, чл.-корр. РАН, г.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск, ИУХМ СО РАН, г. Кемерово)

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕРИЙ-КАЛЬЦИЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКСИЛИ- ТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА**

Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) известна с начала 1980-х годов как один из перспективных способов получения этана и этилена, оба из которых являются ценным химическим сырьем. Многолетние исследования во всем мире, с использованием большого