

К ЮБИЛЕЮ УНИВЕРСИТЕТА

УДК 536.42+541.124

Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ)

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА – ФУНДАМЕНТ ИННОВАЦИОННО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ

В статье приведены основные результаты научно-исследовательских работ кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета в рамках научного направления «Разработка физико-химических основ синтеза и технологии новых ферромагнитных, сегнетоэлектрических, сверхпроводящих и других оксидных материалов электронной техники» и их использования в учебном процессе по дисциплине «Физическая химия».

In this article are yielded the basic results of scientific works of faculty physical and colloid chemistry of the Belarusian State Technological University within the limits of a scientific direction “Development of physical and chemical bases of synthesis and technology new ferromagnetic, ferroelectric, superconducting and others oxide materials of electronics” and their influence on educational process on discipline “Physical chemistry”.

Введение. В течение XX в. и в настоящее время естественные науки, особенно физика, химия, биология, развиваются очень быстро. Благодаря их достижениям создаются условия для успешного развития прикладных наук, в том числе химической технологии. Например, синтезируются новые материалы, на основе которых разрабатываются принципиально новые устройства и даже создаются принципиально новые отрасли промышленности (атомная энергетика, полупроводники и микроэлектроника, полимеры, квантовые генераторы, вычислительная техника, ракетостроение, космические спутники и корабли, информационные технологии и многое другое). Учебная литература, как правило, с большим опозданием отражает эти принципиально новые положения, полученные в фундаментальных науках. В какой-то степени этот недостаток учебников и учебных пособий компенсируют обзорные статьи по новым наиболее актуальным научным направлениям, публикуемые в авторитетных научных журналах («Успехи физических наук», «Успехи химии», «Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева»), но они не всегда доступны студентам. Следует пожелать редколлегии журнала «Труды БГТУ» ежегодно публиковать подобные статьи, предварительно заказав их соответствующим преподавателям.

Основная часть. Чаще всего о новых достижениях, полученных в последние годы в определенной фундаментальной науке, преподаватель сообщает студентам на лекциях. Материал может быть изложен кратко, ясно и пра-

вильно, если преподаватель сам проводит научные исследования в одной из областей данной дисциплины. Например, во многих научных центрах мира, в том числе и в Беларуси, в течение последних 20–30 лет интенсивно проводятся исследования по использованию фотокатализаторов, которыми являются полупроводниковые оксиды металлов, для очистки воды и воздуха от вредных примесей. Имеются хорошие обзоры по этой теме, но в учебниках по физической химии, за исключением одного, изданного в 1963 г. [1], отсутствует даже само понятие – фотокатализаторы. В связи с этим в 2008 г. преподавателями кафедры физической и коллоидной химии этот термин впервые был внесен в новую типовую программу по физической химии для студентов химико-технологических специальностей. Но это было сделано лишь после того, как на кафедре физической и коллоидной химии в 2005 г. был разработан проект для Международного научно-технического центра (МНТЦ) по теме «Разработка и исследование новых эффективных фотокатализаторов на основе наногетерогенных структур с *p-n*-переходом для очистки воды и воздуха от токсичных примесей» и глубоко проработан материал по этой проблеме. В настоящее время фотокаталитические свойства диоксида титана в БГТУ исследуют на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники.

Ввиду бурного развития физики, химии, технологии наноматериалов и наноструктурированных систем и их огромной значимости для научно-технического прогресса настала

необходимость внесения наиболее значимых результатов, полученных в этой области знаний, в учебную литературу по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» («Коллоидная химия») и увеличения количества часов аудиторных занятий.

В последние 15–20 лет широко изучаются самоорганизующиеся системы, но в учебной литературе по физической химии они даже не упоминаются, хотя газообразную систему, находящуюся в химическом равновесии ($\Delta G_T = 0$), можно рассматривать как самоорганизующуюся систему, в которой состояние равновесия обратимой реакции поддерживается за счет протекания этой реакции в прямом и обратном направлениях с одинаковой скоростью. Однако одновременное протекание химической реакции в различных направлениях в равновесной макросистеме возможно в том случае, если в одних микрообластях реакционного пространства флуктуация состава из-за хаотического движения молекул приводит к таким парциальным давлениям компонентов (p_i'), при которых в соответствии с уравнением изотермы химической реакции

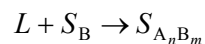
$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \left(\prod_{i=1}^n p_i'^{v_i} \right)$$

следует, что $\Delta G_T' < 0$, т. е. в этих микрообластях реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. В других микрообластях создаются такие неравновесные парциальные давления (p_i'') реагирующих веществ, при которых реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении, т. к. в соответствии с уравнением изотермы химической реакции при таких неравновесных парциальных давлениях $\Delta G_T'' > 0$. Если суммарное изменение энергии Гиббса для микрообластей, в которых обратимая реакция протекает в прямом направлении, обозначить как $\sum \Delta G_T' < 0$, и для микрообластей, в которых эта реакция протекает в обратном направлении, как $\sum \Delta G_T'' > 0$, то в состоянии равновесия

$$\Delta G_T = \sum \Delta G_T' + \sum \Delta G_T'' = 0.$$

Введение в систему одного из компонентов нарушает равенство абсолютных значений $\sum \Delta G_T'$, $\sum \Delta G_T''$, и в системе протекает процесс, приводящий к выравниванию этих величин. Система снова приходит в состояние равновесия.

Кристаллизацию при постоянном давлении инконгруэнтно плавящегося химического соединения по перитектической реакции



также можно рассматривать как процесс самоорганизации. Нонвариантное равновесное состояние такой трехфазной системы при небольшом понижении температуры нарушается, в результате чего происходит кристаллизация соединения $A_n B_m$ и обеднение расплава L компонентом B , т. к. соединение $A_n B_m$ богаче компонентом B , чем расплав L . Для восстановления состава расплава L до равновесного необходимо количество кристаллов B переходит в расплав L и при наличии небольшого переохлаждения из него снова выделяются кристаллы соединения $A_n B_m$. Такой двухстадийный процесс (кристаллизация $A_n B_m$ и растворение кристаллов B) в самоорганизующейся системе продолжается до тех пор, пока не израсходуется одна из фаз – L или S_B .

В течение последних 25 лет научно-исследовательская работа преподавателей, сотрудников и аспирантов кафедры физической и коллоидной химии проводилась в рамках научного направления «Разработка физико-химических основ синтеза и технологии новых ферромагнитных, сегнетоэлектрических, сверхпроводящих и других оксидных материалов электронно-технических». В рамках нескольких хозяйственных договоров с ВНИИ Реактивэлектрон (г. Донецк) и Институтом высоких температур АН СССР (г. Москва) были выполнены работы по разработке радиопоглощающего материала на основе ферритов бария, стронция гексагональной структуры типа Z ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$), W ($BaCo_2Fe_{16}O_{27}$) с резко выраженной дисперсией магнитной проницаемости в диапазоне частот электромагнитных волн от нескольких сотен мегагерц до 10 ГГц, в которых половина ионов Co^{2+} замещена ионами Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Разработан способ получения порошка никельцинкового феррита с игольчатой формой частиц, используемого в качестве радиопоглощающего материала. Преподавателями кафедры физической и коллоидной химии БГТУ выполнен цикл работ по исследованию взаимной диффузии ионов бария и стронция, никеля и кобальта в двойных системах ферритов бария, стронция гексагональной структуры типа Z , W , Y , получивших признание за рубежом. Впервые получены концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии катионов в исследованных системах, анализ которых позволил обнаружить взаимное влияние ионных потоков, перемещающихся в различных подрешетках. В рамках Всесоюзной программы по высокотемпературной сверхпроводимости выполнен проект, нацеленный на получение методом реакционной диффузии тонких слоев

оксидных сверхпроводников, и впервые было предложено нанести на световодную кварцевую нить пленку высокотемпературного сверхпроводника и по кабелю из таких нитей одновременно передавать световую и электрическую энергию. Впервые была также изучена взаимная диффузия ионов редкоземельных элементов при взаимодействии двух высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y, Ho, Dy}$).

Во второй половине 90-х гг. прошлого века преподавателями кафедры совместно с сотрудниками кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники проведен цикл работ, посвященных разработке химических сенсоров газов на основе полупроводникового титаната бария, обладающего позисторным эффектом. Результаты этих работ и анализ литературных данных по электрическим свойствам полупроводниковых оксидов, обладающих фазовым переходом металл – полупроводник, позволили разработать концепцию по использованию таких оксидов для изготовления чувствительных, селективных химических сенсоров газов, которая была реализована при выполнении в 2002–2005 гг. проекта, профинансированного Евросоюзом через МНТЦ (г. Москва). На основе большого экспериментального материала, полученного в рамках проекта МНТЦ, и анализа литературных данных по электропроводности оксидов *3d*-металлов, манганитов, кобальтитов, купратов редкоземельных и щелочноземельных элементов и других оксидных материалов, многие из которых являются эффективными фотокатализаторами, впервые была разработана концепция создания каскадных солнечных элементов с *p-n*-гетеропереходами на основе полупроводниковых оксидов металлов с различной шириной запрещенной зоны, позволяющих получать водород путем фотоэлектрохимического разложения воды при облучении светом без использования внешнего источника электрического тока. В настоящее время подобные работы широко проводятся в США и других странах.

В 90-е гг. XX в. резко повысился научный интерес к исследованию твердых растворов манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением в них гигантского отрицательного магнетосопротивления (ГМС), на основе которого в настоящее время разрабатывается новое поколение устройств записи и считывания информации. Это открытие не было случайным, а произошло в результате многолетних систематических исследований этого класса магнитных материа-

лов во многих ведущих научных центрах мира по физике и химии твердого тела, включая работы, выполненные в Беларуси под руководством выдающегося ученого в области физики твердого тела академика НАН Беларуси Н. Н. Сироты. Комплексное исследование кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств твердых растворов двойных систем манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов показало, что в каждой такой двойной системе существует узкая область составов, являющихся наиболее перспективными для практического использования в качестве магниторезистивных материалов. В 2001–2006 гг. на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ впервые керамическим и золь-гель методом проведен синтез и изучены кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства твердых растворов ряда квазибинарных систем манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита, в которых крайними составами были твердые растворы двойных систем $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3\pm\delta} - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Ln} -$ редкоземельный, $\text{B} -$ щелочноземельный элемент), являющихся по литературным данным наиболее перспективными магниторезистивными материалами. Установленные закономерности концентрационных зависимостей физико-химических свойств твердых растворов исследованных квазидвойных систем манганитов имеют большое научное и практическое значение, т. к. позволяют разрабатывать материалы с заданным комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям по изготовлению новых устройств записи и хранения информации магниторезистивного типа. Убедительно показано, что образцы твердых растворов манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов, полученные золь-гель методом, в магнитном отношении являются более однородными, чем образцы, полученные керамическим методом.

Проведено изучение фазового состава, магнитных и сегнетоэлектрических свойств твердых растворов и композитов, образованных на основе полупроводникового титаната бария со структурой перовскита, обладающего позисторным эффектом, и манганита лантана-стронция, обладающего фазовым переходом полупроводник – металл. Установлено, что в этой системе образуется новый сегнетомагнетик. Интерес к этим материалам в настоящее время очень высок и на них возлагаются большие надежды по созданию принципиально новых устройств электронной техники.

В последние годы повысился интерес к исследованиям кобальтитов редкоземельных эле-

ментов со структурой перовскита и твердых растворов на их основе, в которых при повышении температуры наблюдается переход ионов трехвалентного кобальта из низкоспинового в промежуточнospинное и высокоспиновое состояния, что в значительной степени определяет их электропроводность и перспективность использования в новом направлении науки и техники – спинтронике, а также в качестве терморезисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и как материал для изготовления кислородпроницаемых керамических мембран и сенсоров газов.

Преподавателями и сотрудниками кафедры впервые проведен цикл работ, посвященных изучению кристаллической структуры, электропроводности, термо-ЭДС, термического расширения, ИК-спектров, сенсорных свойств, магнитной восприимчивости и спинового состояния ионов трехвалентного кобальта в твердых растворах кобальтитов редкоземельных элементов, в которых произведено изовалентное замещение ионов лантана ионами неодима, гадолиния и ионов кобальта диамагнитными ионами галлия. Установлены закономерности зависимости спинового состояния ионов кобальта от температуры и состава твердых растворов на основе кобальтитов редкоземельных элементов позволяют целенаправленно управлять спиновым состоянием ионов кобальта и тем самым способствуют решению проблемы получения из этих материалов изделий с хорошей воспроизводимостью свойств.

С середины 90-х гг. прошлого века во многих научных центрах мира с целью повышения магнитной энергии постоянных магнитов из феррита стронция исследуются твердые растворы, полученные путем одновременного замещения ионов стронция в феррите стронция со структурой магнетоплюмбита ионами лантана и ионов железа ионами цинка, кобальта, на основе которых в настоящее время изготавливаются керамические постоянные магниты с наилучшими характеристиками. В начале XXI в. под руководством доктора химических наук, профессора Л. А. Башкирова преподавателями кафедры и аспирантами проведен синтез твердых растворов на основе феррита стронция со структурой магнетоплюмбита, в котором часть ионов стронция замещена ионами лантана, неодима, празеодима и ионов железа ионами цинка, кобальта, марганца, исследована их кристаллическая структура, в интервале температур 6–300 К в магнитных полях до 14 Тл определены намагниченность насыщения, коэрцитивная сила. Установлено, что исследованные твердые растворы, в которых 10 и 20% ионов стронция замещены ионами празео-

дима, неодима и эквивалентное количество ионов железа замещено ионами цинка, кобальта, также являются перспективными материалами для изготовления керамических постоянных магнитов с энергетическим произведением $(BH)_{\max} \approx 38\text{--}40 \text{ кДж/м}^3$.

В рамках задания 33 Государственной комплексной программы научных исследований «Кристаллические и молекулярные структуры» под руководством кандидата химических наук, доцента А. И. Клындюка проведено исследование кристаллической структуры, термической стабильности, тепло- и электрофизических свойств кислороддефицитных слоистых оксидов семейства перовскита. Установлено влияние природы редкоземельных элементов (РЗЭ) и 3*d*-металлов на кристаллическую структуру и свойства слоистых оксидов типа 0112. Показано, что некоторые из изученных оксидов $\text{LnBaM}'\text{M}''\text{O}_{3+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}$, РЗЭ; M' , $\text{M}'' - 3d$ -металл) характеризуются высокими значениями фактора мощности (≈ 135 , 63, 39 и 39 $\text{мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) при 1050 К соответственно для $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$, что позволяет рассматривать их как возможную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков *p*-типа, эффективных для низкотемпературной термоэлектроконверсии. В рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований под руководством кандидата химических наук, доцента А. И. Клындюка проведено исследование влияния совместного замещения катионов, расположенных в различных подрешетках структуры слоистых феррокупратов РЗЭ и бария типа 0112, на их физико-химические свойства. Предложены способы направленного регулирования свойств слоистых перовскитов путем их комплексного легирования, позволяющие получать сложные оксиды, в частности, перспективные для использования в качестве материалов полупроводниковых химических сенсоров газов.

С 2004 г. доктором технических наук, профессором Л. И. Красовской совместно с сотрудниками лаборатории химической физики Института тепло- и массообмена НАН Беларуси ведутся теоретические исследования по проблемам синтеза и изучения свойств углеродных наноструктур. Методами молекулярной динамики исследованы процессы формирования и трансформации углеродных нанотрубок, рассчитаны константы скоростей взаимодействия нанотрубок с низкомолекулярными углеродными компонентами.

К выполнению научно-исследовательских работ привлекаются, в основном на платной основе, студенты II–IV курсов факультетов ХТиГ, ТОВ. Ежегодно публикуется 40–50 ста-

тей и тезисов докладов в различных научных журналах и материалах научных конференций. Наиболее значимые результаты научных исследований используются в учебном процессе, что, как правило, подтверждается актами о внедрении в учебный процесс. За последние десять лет защищено пять кандидатских диссертаций.

Заключение. На конкретных примерах (самоорганизующиеся системы, фотокатализ) показано, что содержание учебников по фундаментальным дисциплинам, в том числе по физической химии, как правило, отстает от бурного развития фундаментальных наук. В какой-то

степени этот недостаток учебников компенсируют обзорные статьи, публикуемые в авторитетных научных журналах, а также преподаватели при изложении лекционного материала, в котором используются результаты научно-исследовательских работ, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии в течение последних 25 лет в области физической химии твердого тела.

Литература

1. Захаревский, М. С. Кинетика и катализ / М. С. Захаревский. – Л.: ЛГУ, 1963. – 314 с.

Поступила 31.03.2010