

ного моделирования данного процесса путем синтеза и анализа получаемых образцов.

Интерес представляет тот факт, что такие аминокислоты как: глутаминовая (Glu) и аспарагиновая (Asp) кислоты, цистеин (Cys) и серин (Ser) эффективно и селективно стабилизируют образование ватерита [5]. При этом по результатам математического моделирования предсказано, что аминокислоты гистидин (His), аргинин (Arg), метионин (Met) и триптофан (Trp) в составе пептида имеют сильные связи с поверхностью арагонита [6], то есть могут стабилизировать его образование при осаждении CaCO_3 из раствора.

Известно, что при различных билиарных патологиях наблюдается изменение концентраций аминокислот в желчи и крови человека [7]. В данной работе представлено экспериментальное исследование стабилизирующего действия His, Arg, Met и Trp по отношению к арагониту в сравнении с аналогичным эффектом Glu, Asp, Cys и Ser по отношению к ватериту.

В работе при синтезе CaCO_3 использованы модельные концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- и аминокислот, в 10 раз превышающие средние концентрации этих же веществ в желчи человека. Такое пропорциональное увеличение не превышает суммарную ионную силу раствора желчи.

Исследование влияния аминокислот на процесс кристаллизации CaCO_3 проводится путем варьирования модельных концентраций аминокислот (кратным изменением в 0,5; 2 и 10 раз) при постоянных модельных концентрациях Ca^{2+} и HCO_3^- и pH в реакционной смеси.

Синтезированные образцы карбоната кальция изучены методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, оптической микроскопии и потенциометрического комплексонометрического титрования с применением математической модели процесса по методу Марьянова [8]. Установлено влияние аминокислот на кристаллизацию карбоната кальция в желчи и его фазовый состав.

Список литературы

1. Neubrand M.W., Carey M.C., Laue T.M. // *Biochemistry*, 2015. – Vol. 54. – №45. – P. 6783–6795.
2. Тихонов Д.Г. // *Якутский медицинский журнал*, 2015. – №4. – С. 91–96.
3. Голованова О.А., Леончук С.С. // *Вестник ОмГУ*, 2019. – Т. 24. – №2. – С. 66–73.
4. Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A., Jaber A.M., Badwan A.A. *Calcium Carbonate / In: Brittain H.G., editor, Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. Vol. 41. Burlington: Academic Press, 2016. – P. 31–132.
5. Hood M.A., Landfester K., Munoz-Espi R. // *Cryst. Growth Des.*, 2014. – Vol. 14. – №3. – P. 1077–1085.
6. Poudel L., Tamerler C., Misra A., Ching W.-Y. // *J. Phys. Chem. C.*, 2017. – Vol. 121. – №51. – P. 28354–28363.
7. Климович И.И., Дорошенко Е.М., Страпко В.П., Смирнов В.Ю. // *Журнал ГрГМУ*, 2008. – №1. – С. 14–20.
8. Марьянов Б.М. *Метод линеаризации в инструментальной титриметрии*. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2001. – 158 с.

ВЛИЯНИЕ УНТ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , СПЕЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Цзин Ли, А.А. Леонов

Научный руководитель – инженер, м.н.с. А.А. Леонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, laa91@tpu.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3

Диоксидциркониевая керамика (ZrO_2) находит широкое применение в промышленности и медицине благодаря сочетанию высокой прочности, химической инертности и биосовместимости.

Керамика ZrO_2 имеет три полиморфные модификации, а именно моноклинную m- ZrO_2 (ниже 1170 °С), тетрагональную t- ZrO_2 (между 1170 °С и 2370 °С) и кубическую c- ZrO_2 (выше

2370 °С). Высокотемпературные фазы могут быть стабилизированы до комнатной температуры путем включения некоторых оксидных систем в качестве примесей, таких как CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO_2 . Фазовый тетрагонально-моноклинный переход приводит к увеличению объема примерно на 3–5%, что снижает уровень интенсивности локальных напряжений в вершине трещины и, таким образом, улучшает прочность и вязкость разрушения материала. Поэтому очень важно контролировать фазовый состав материалов и изделий на основе ZrO_2 , т.к. это влияет на свойства [1]. В связи с этим, целью работы является анализ влияния добавок углеродных нанотрубок (УНТ) на фазовый состав диоксидциркониевых композитов, спеченных разными методами.

Для создания диоксидциркониевых композитов использовали нанопорошок ZrO_2 + 3 мол. % Y_2O_3 (Tosoh, Япония) в качестве матричного материала. Одностенные УНТ марки «Tuball» (OCSiAl, г. Новосибирск, Россия) использовали в качестве армирующих добавок. Смешивание УНТ с нанопорошком ZrO_2 осуществляли в среде этанола с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки [2, 3]. Относительное содержание УНТ в композиционных порошках составляло 0,1, 0,5 и 1 мас.%. Композиционные порошки с УНТ и нанопорошок ZrO_2 спекали электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) по методике [4] и традици-

онным вакуумным спеканием (ТВС) [5]. Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы нанопорошка ZrO_2 , керамики ZrO_2 и композитов спеченных ЭИПС и ТВС. Видно, что нанопорошок ZrO_2 состоит из смеси фаз: тетрагональной (t- ZrO_2) и моноклинной (m- ZrO_2) модификаций диоксида циркония, в процентном соотношении 81/19 [6].

В ЭИПС-керамике ZrO_2 происходит полная трансформация m- ZrO_2 фазы в t- ZrO_2 , при этом появляется дополнительный пик на $2\theta = 30,056^\circ$ с индексом плоскости (111), который характерен фазе кубического диоксида циркония (c- ZrO_2). В ЭИПС-композите с 1 мас. % УНТ видны два пика m- ZrO_2 фазы, что указывает на частичное ограничение моноклинно-тетрагонального перехода. Кроме того, в ЭИПС-композите увеличилось содержание c- ZrO_2 с 9% до 23%. В ТВС-керамике и ТВС-композите m- ZrO_2 фаза отсутствует, образцы состоят только из высокотемпературных фаз диоксида циркония. В ТВС-композите также как и ЭИПС-композите, наблюдается увеличение количества c- ZrO_2 фазы с 20% до 28%. Таким образом, УНТ приводят к ограничению моноклинно-тетрагонального перехода при ЭИПС-спекании и позволяют повысить содержание c- ZrO_2 в композитах спеченных разными методами.

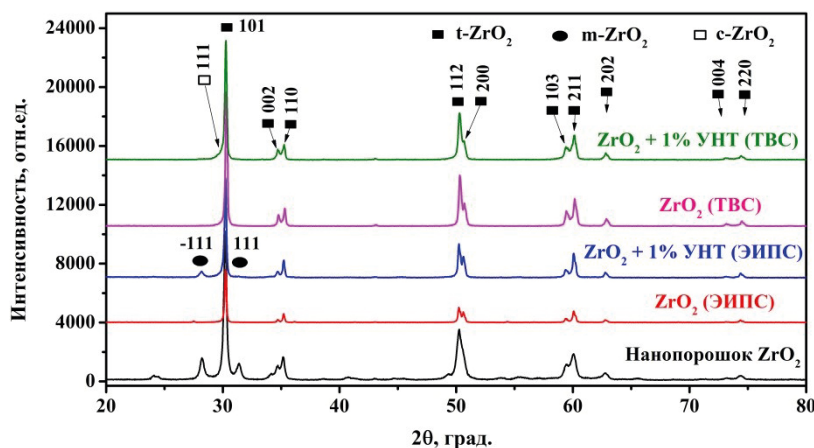


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов

Список литературы

1. Leonov A.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019. – V. 1393. – P. 012106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012106>.
2. Leonov A.A. and Abdulmenova E.V. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019. – V. 511. – P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/511/1/012001>.

3. Леонов А. // *Mater. Today Proc.*, 2019. – V. 11. – P. 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.108>.
4. Леонов А.А. и др. // *Рос. нанотех.*, 2019. – Т. 14. – №3–4. – С. 32–38. DOI: 10.21517/1992-7223-2019-3-4-32-38.
5. Леонов А.А. и др. // *Вопр. материаловед.*, 2020. – №4(104). – С. 132–143. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-104-4-132-143.
6. Леонов А.А. и др. // *Перспект. матер.*, 2020. – №10. – С. 56–68. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-10-56-68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ

ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

Е.Д. Лялин^{1,2}, Е.А. Ильина²

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Е.А. Ильина²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, efim.lyalin.2013@inbox.ru

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ilyina@ihte.uran.ru

В век современных технологий мир озабочен созданием полностью-твердофазных источников тока, с целью уменьшения риска самовоспламенения электронных приборов. Основной задачей такой работы является поиск твердых электролитов, обладающих проводимостью наравне с жидкими электролитами и устойчивостью к металлическому литию. К таким электролитам можно отнести соединения с гранатоподобной структурой [1, 2]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и соединения на его основе имеют гранатоподобную структуру и больше всего подходят на эту роль. Стоит отметить, что $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две структурные модификации: кубическую и тетрагональную. Наибольшей проводимостью обладает кубическая модификация $\sim 10^{-4}$ См/см при 25 °С [2]. Для стабилизации высокопроводящей кубической модификации необходимо введение какого-либо допанта [2]. В данной работе было изучено влияние условий спекания на фазовый состав и общую проводимость керамических мембран $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$.

В данной исследовательской работе был проведен синтез по золь-гель методике твердых электролитов. В системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x=0,3-0,6$, $y=0,05-0,20$) максимальные значения проводимости достигнуты для составов с $x=0,3$ ($y=0,15$), $x=0,4$ ($y=0,10$), $x=0,5$ ($y=0,10$) и $x=0,6$ ($y=0,05$). Поэтому на примере керамических мембран $\text{Li}_{6,3}\text{Al}_{0,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ были подобраны условия спекания исследуемых твердых электролитов. Отжиг проводили при

различных температурах отжига и времени выдержки: в течение 1 ч при 1000, 1100 и 1150 °С, а также при 1150 °С в течение 2 и 4 ч.

С помощью импедансной спектроскопии были измерены сопротивления полученных твердых электролитов и оценено влияние условий спекания на электропроводность керамики. При увеличении температуры спекания от 1000 до 1150 °С, происходит увеличение общей литий-ионной проводимости с $4,9 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, соответственно. Данное явление может быть обусловлено уплотнением керамики и увеличением плотности образцов с 3,4 до 4,9 г/см³. При увеличении времени выдержки с 1 до 4 ч при оптимальной температуре отжига 1150 °С происходит падение проводимости с $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $2,9 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °С, соответственно. Данное явление может быть связано с неконтролируемым улетучиванием части лития из керамики при длительной выдержке образцов при высокой температуре и образованием примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, установленным с помощью рентгенофазового анализа образцов (рис. 1). Таким образом отжиг исследуемых образцов при 1150 °С в течение 1 ч является оптимальным для формирования высокопроводящих и плотных $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ керамических мембран.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.