

На правах рукописи



Павлов Сергей Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ
ЦЕОЛИТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni, Mo, W ПРИ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Амурский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Астапова Елена Степановна

Официальные оппоненты: Ланкин Сергей Викторович, доктор
физико-математических наук,
профессор, Благовещенский
государственный педагогический
университет, заведующий кафедрой
физики и методики обучения физике

Гаврилюк Алексей Александрович,
доктор физико-математических наук,
доцент, Иркутский государственный
университет, заведующий кафедрой
электроники твёрдого тела

Ведущая организация: Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Дальневосточный федеральный
университет»

Защита состоится 21 февраля 2013 г. в 14.00 на заседании диссертационного
совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу:
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского
государственного университета.

Автореферат разослан 12 января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Мангазеев Б.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В современной физике конденсированного состояния большое внимание уделяется синтезу ранее неизвестных материалов, в том числе нанокompозитов, с заранее заданными свойствами. Широкое применение цеолитов обусловило появление научных разработок, направленных на создание новых кристаллов с улучшенными свойствами, для изменения которых представляет большой интерес модифицирование нанометаллами. Одним из новых перспективных методов является твёрдофазное механическое смешение, позволяющее получать материал, существенно отличающийся от исходного по своим свойствам. Для успешного практического использования указанного метода модификации необходимо изучение связи между составом, структурой и свойствами новых модифицированных цеолитов.

Цель работы: определить влияние нанопорошков (НП) молибдена, никеля, вольфрама и их оксидов на структуру и электрофизические свойства высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа ZSM-5.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. синтез кристаллов цеолитов, их модификация;
2. определение элементного и фазового состава образцов цеолитов и НП;
3. изучение морфологии цеолитных образцов и нанопорошков;
4. исследование структуры НП и кристаллов цеолитов до и после модификации;
5. определение адсорбционных свойств цеолитных образцов;
6. исследование термических и электрофизических свойств образцов.

Объекты исследования: образцы синтетических цеолитов, смешанные с нанопорошками Ni, NiO, Mo, MoO₃, W, WO₃ различной концентрации.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Твёрдофазная механоактивация синтетических высококремнеземных цеолитов нанопорошками Ni, NiO, Mo, MoO₃, W, WO₃ приводит к незначительной аморфизации цеолитов без встраивания наночастиц в каркас при существенном изменении пористой структуры системы.

2. Для исследованных наносистем «цеолит-нанопорошок» основной вклад в электрофизические свойства вносят механизмы электропереноса, свойственные синтетическим цеолитам. Механоактивация нанопорошками вызывает уменьшение концентрации дипольных образований в цеолитных кристаллах.

Научная новизна. Впервые исследована структура цеолитов ZSM-5, смешанных с нанопорошками переходных металлов Ni, Mo, W и их оксидами. Впервые получены термические и электрофизические характеристики наносистем на основе высококремнеземных цеолитов и электровзрывных порошков в широком интервале температур. Впервые обнаружено влияние поверхности цеолита на термические параметры наночастиц никеля и молибдена.

Практическая значимость работы: результаты представляют практический интерес в плане разработки методов получения новых наноразмерных неорганических соединений на основе высококремнеземных алюмосиликатов с нанополостями и использования полученных кристаллов цеолитов в промышленности.

Апробация работы проведена на Asian School-Conference on Physics of Nanostructures and Nanomaterials (Vladivostok, 2010, 2011); всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке» (Хабаровск, 2011); XII и XIII региональных научно-практических конференциях с межрегиональным и международным участием «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (Благовещенск, 2011, 2012); VI Международном симпозиуме «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (Непряхино, 2011); XI Российско-Китайском симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011); X региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Владивосток, 2011); VIII и IX Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011, 2012); Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-18 (Красноярск, 2012); VII Международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» (Саранск, 2012); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, 2012).

Достоверность полученных результатов достигается корректностью использованных апробированных экспериментальных методик, описанных в литературе, подтверждается воспроизводимостью и сопоставимостью результатов, а также отсутствием противоречий с имеющимися общепризнанными данными. Анализ полученных результатов основан на современных представлениях о структуре и свойствах цеолитов.

Исследования поддержаны грантами № 2.1.1/10671 «Исследование структуры и физико-химических свойств мезопористых неорганических соединений» и № 2.2562 «Исследование влияния наночастиц на стабильность и физико-химические свойства неорганических соединений и их компонентов» по государственному заданию Министерства образования и науки Российской Федерации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 научных работы, в том числе 5 работ в журналах из Перечня рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованного ВАК при Минобрнауки РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 124 страницах, включает 55 рисунков, 16 таблиц, 45 формул; состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы из 159 наименований, 2 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлена цель работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён литературный обзор по теме диссертации. Показано, что изучение структурных особенностей и физических свойств модифицированных НП цеолитов является в настоящее время актуальной задачей.

Во второй главе описаны методы исследования и использовавшееся оборудование. В работе использованы: растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, метод рентгеноструктурного анализа (РСА), синхронный метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, метод тепловой десорбции азота, классические методы определения сопротивления, ёмкости и полной проводимости. Для получения информации об удельной поверхности и объёме пор образцов цеолита применён сравнительный метод анализа на стандартных изотермах адсорбции.

В третьей главе представлены объекты исследования, описаны условия синтеза и модификации, приводятся результаты исследований структурных характеристик и физических свойств образцов цеолитов и НП.

Цеолиты синтезированы гидротермальной кристаллизацией щёлочных алюмокремнегелей. Структурообразующая добавка гексаметилендиамин. В качестве модификаторов использованы НП Mo, W и Ni, полученные электрическим взрывом проволок в инертной среде. Модификация заключалась в смешивании цеолитных образцов с НП в шаровой вибрационной мельнице в течение 2 ч. Концентрация НП составляла 1-10 масс. %. Для образования оксидных НП образцы прокаливали 4 ч при 823 К.

По данным химического анализа соотношение Si/Al в исходных цеолитах = 63, что указывает на их принадлежность к ВКЦ. Основным обменным катионом является Na^+ . Рентгенофазовый анализ (рис. 1А) свидетельствует о том, что модификация существенно не влияет на положения дифракционных максимумов цеолитов, но относительная интенсивность пиков уменьшается, что может быть следствием изменения СК либо возникновением напряжений II рода. НП Mo и W кроме металлической также содержат оксидную фазу (рис. 1Б). Прокалённые НП никеля, вольфрама и молибдена содержат одну оксидную фазу: NiO, MoO₃, WO₃ соответственно.

В результате микроскопических исследований (рис. 2А) установлено, что НП металлов имеют вид сферических агломератов с размерами 0.5-20 мкм (Ni), 2.5-12 мкм (W), 0.6-7.5 мкм (Mo). Агломераты образованы частицами с размерами 70-110 нм. Образование оксидных НП сопровождается оплавлением наночастиц, изменением формы крупных агломератов (рис. 2Б).

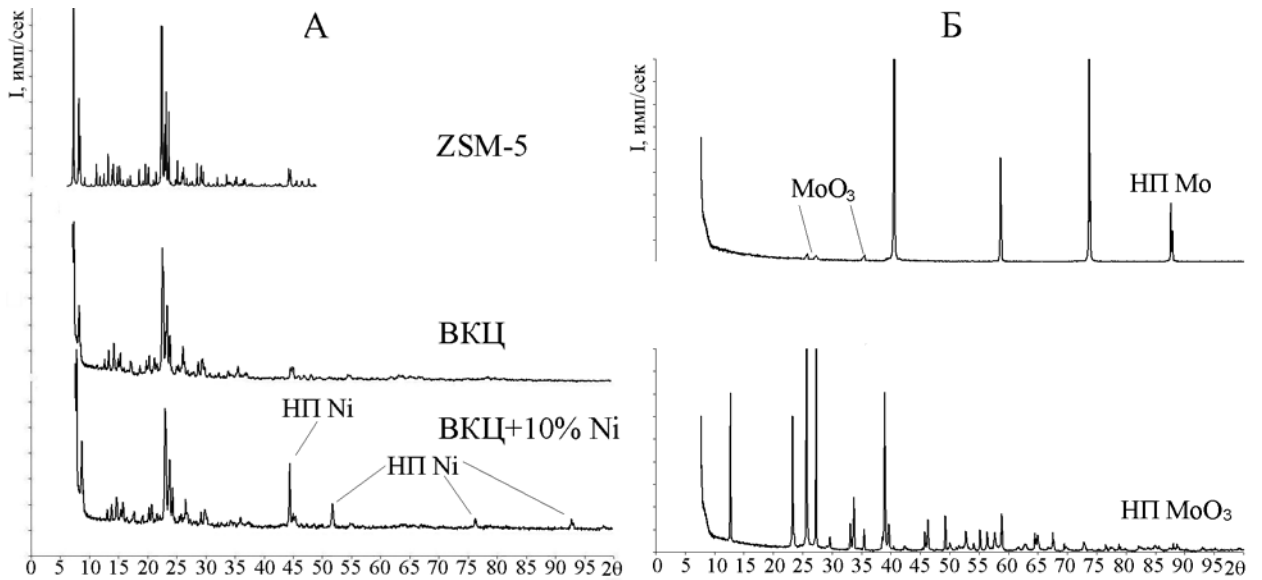


Рис. 1. Рентгенограммы: А – образцы ВКЦ; Б – НП Мо, МоО₃

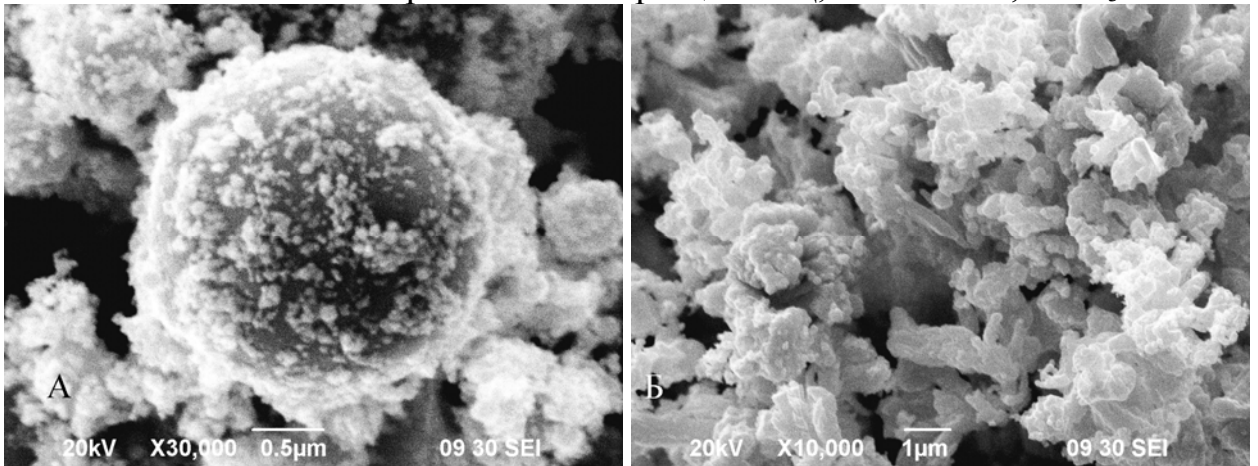


Рис. 2. Микрофотографии НП: А – W; Б – WO₃

Образцы цеолитов (рис. 3А) имеют вид поликристаллических сфероидов 2-13 мкм в диаметре, образованные из ромбических призм с углами между гранями $\sim 90^\circ$ и со сторонами основания ~ 0.7 мкм. Многие сфероиды агломерированы. Встречаются агломераты неправильной формы, пластинчатые кристаллы. После модификации происходит размельчение крупных поликристаллов.

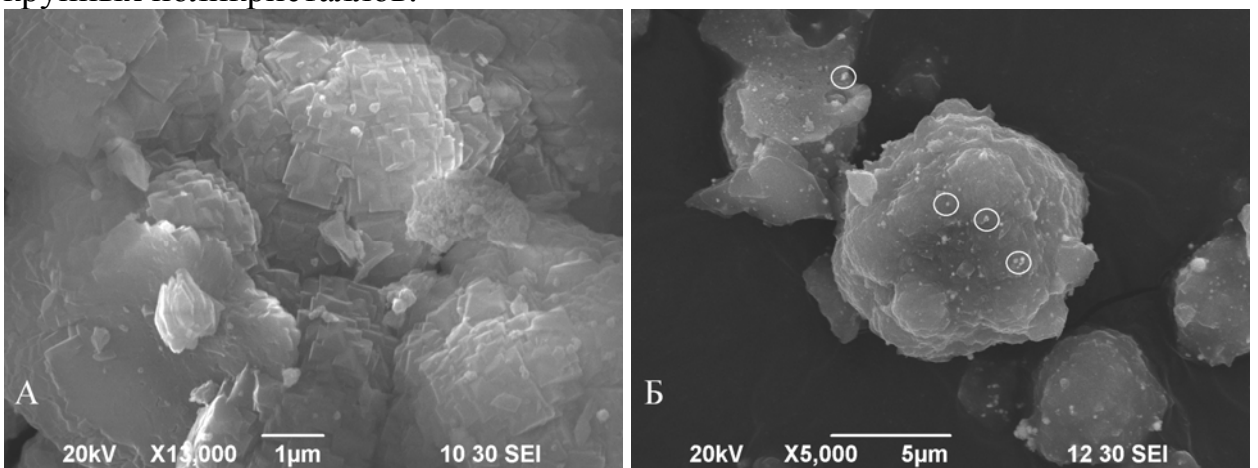


Рис. 3. Микрофотографии образцов ВКЦ: А – с 10% Ni; Б – с 10% W

На рис. 3Б видно, что наночастицы металла располагаются на поверхности поликристаллов. По всей видимости, в результате модификации преобладающая часть электровзрывных наночастиц не встраивается в каркас цеолита, а притягивается к поверхности, где находятся кислотные центры Льюиса и Бренстеда, и удерживается силами электрической природы. Внутри каналов цеолита проникновение модификаторов маловероятно, так как размеры наночастиц существенно превышают диаметр микропор ВКЦ.

Уникальные физико-химические свойства цеолитов обусловлены их кристаллической структурой, которая вследствие того или иного физического воздействия может измениться. Следовательно, было необходимо изучить влияние механического смешения цеолитов с НП на структурные характеристики полученных композитов.

При исследовании цеолитных образцов методом ИК-спектроскопии (рис. 4А) получено, что все образцы характеризуются одинаковым набором полос поглощения $1095\text{-}1229\text{ см}^{-1}$, $795\text{-}801\text{ см}^{-1}$, $545\text{-}548\text{ см}^{-1}$ и $447\text{-}451\text{ см}^{-1}$, определяющим структуру цеолитов. После модификации не выявлено заметных изменений положения, интенсивности полос, что свидетельствует о стабильности структуры цеолита к модификации. Сильная полоса с максимумом $545\text{-}547\text{ см}^{-1}$ на спектрах всех изученных образцов указывает на наличие в каркасе ВКЦ сдвоенных пятичленных колец.

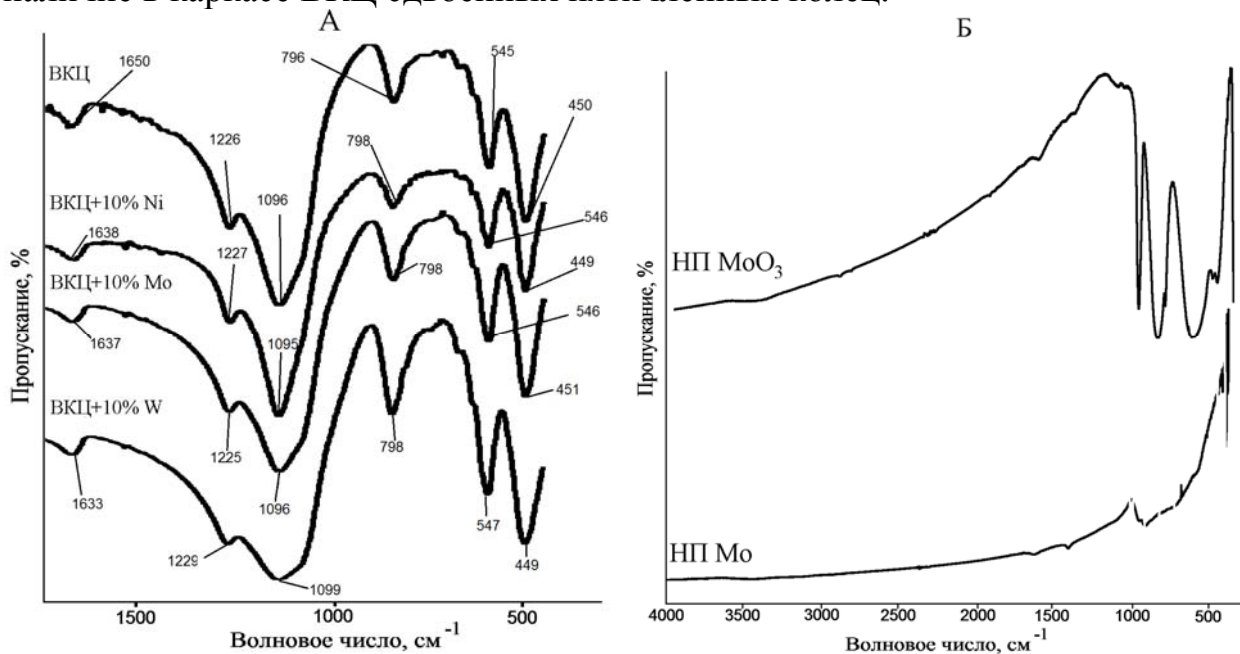


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: А – цеолитных образцов; Б – НП Мо, МоО₃

Было установлено, что на спектрах металлических НП присутствуют слабые полосы, расположенные в той же области, что и у соответствующих оксидов. На ИК-спектре НП Мо (рис. 4Б) обнаружена плохо разрешённая полоса поглощения небольшой интенсивности в области $660\text{-}900\text{ см}^{-1}$. Этой полосе соответствует полоса $500\text{-}990\text{ см}^{-1}$ в спектре НП МоО₃. Данный факт подтверждает приведённые выше результаты рентгенофазового анализа. Явление объясняется наличием на поверхности наночастиц оксидного слоя.

Для оценки влияния модифицирования на структуру цеолитов по отношению интенсивностей полос при 550 и 450 см⁻¹ рассчитана степень кристалличности (СК) образцов. Получено, что образцы обладают СК от 74 до 85%. Для образцов, содержащих металлические НП, с увеличением концентрации НП СК падает.

Результаты РСА показаны в табл. 1 и на рис. 5. Определено, что элементарная ячейка синтезированных цеолитов характеризуется ромбической сингонией с параметрами, близкими литературным данным для цеолита типа ZSM-5 семейства пентасил.

Таблица 1
Параметры элементарной ячейки ВКЦ

Образец	ВКЦ	ZSM-5*
a±Δa	20.09±0.03	20.02
b±Δb	19.89±0.02	19.89
c±Δc	13.40±0.07	13.38

* Treacy, 2001.

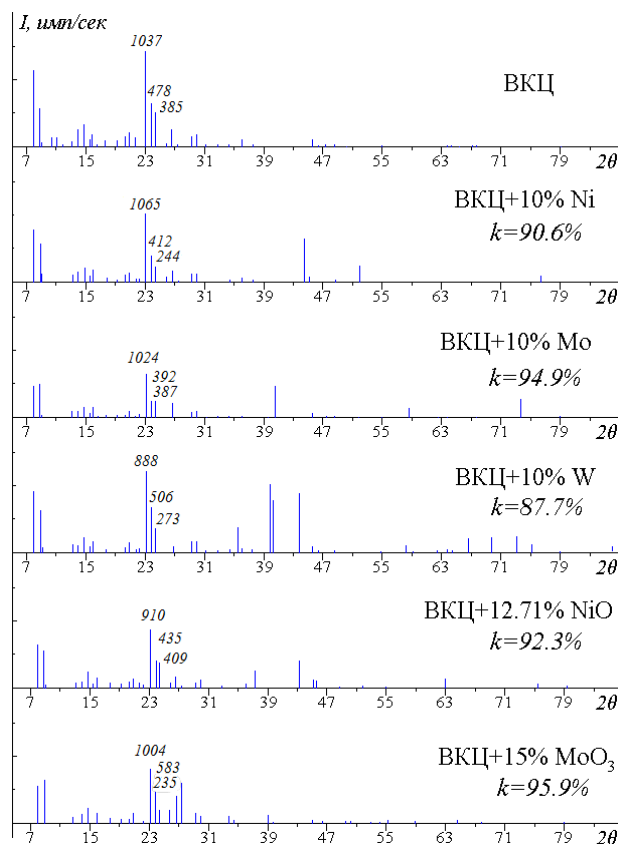


Рис. 5. СК образцов ВКЦ

Согласно расчёту, после модификации структура образцов существенно не изменяется, а кристалличность падает, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии. Наименьшей СК, составившей 87.7% относительно исходного ВКЦ, обладает образец с 10% вольфрама. Данное явление может наблюдаться из-за возникающих в результате механического смешения дефектов кристаллической структуры или вследствие образования соединений модификатора с Al.

По данным РСА все металлические нанопорошки принадлежат к кубической сингонии, параметры элементарных ячеек близки параметрам элементарных ячеек соответствующих металлов в массивном состоянии (табл. 2).

Результаты исследования пористой структуры ВКЦ показаны в табл. 3.

Таблица 2
Параметры элементарной ячейки НП

Образец	a±Δa
НП Ni	3.526±0.001
Массивный Ni	3.513
НП Mo	3.147±0.001
Массивный Mo	3.147
НП W	5.05±0.001
Массивный W	5.05

Установлено, что относительная доля микропор в пористой структуре ВКЦ составляет 36-77%, т.е. в процессах адсорбции помимо микропор принимают участие мезопоры, которые образованы межкристаллическими промежутками между сросшимися поликристаллами.

Таблица 3

Площадь удельной поверхности и объём пор образцов ВКЦ

Образец	Мезопоры		Микропоры		Относительная доля микропор, %
	$S_{\text{мезопор}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{микропор}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	
ВКЦ	167.00	0.068	96.00	0.041	37.6
ВКЦ+1% Ni	88.70	0.030	197.30	0.081	73.0
ВКЦ+2% Ni	95.50	0.040	180.50	0.075	65.2
ВКЦ+5% Ni	134.00	0.054	96.00	0.040	42.6
ВКЦ+10% Ni	162.00	0.061	133.00	0.056	47.9
ВКЦ+1.27% NiO	161.00	0.053	185.00	0.078	59.5
ВКЦ+2.54% NiO	164.00	0.057	193.00	0.081	58.7
ВКЦ+6.35% NiO	153.00	0.048	134.00	0.058	54.7
ВКЦ+12.71% NiO	84.80	0.023	193.20	0.079	77.5
ВКЦ+1% Mo	221	0.081	101.00	0.046	36.2
ВКЦ+2% Mo	196.00	0.061	95.00	0.042	40.8
ВКЦ+5% Mo	182.00	0.066	107.00	0.047	41.6
ВКЦ+1.5% MoO ₃	110.00	0.039	149.00	0.060	60.6
ВКЦ+3% MoO ₃	124.00	0.044	164.00	0.068	60.7

Модификация приводит к значительному увеличению удельной поверхности и объёма микропор. Например, для образца ВКЦ с 2.54% NiO увеличение удельной поверхности и объёма микропор достигает 1.9 раз. В то же время, для большинства образцов зафиксировано падение удельной поверхности и объёма мезопор. Увеличение доли микропор и уменьшение доли мезопор происходит за счёт размельчения крупных поликристаллов, поскольку вклад НП, согласно паспортным данным, в общие показатели пористой структуры системы не превышает 10 м²/г. Уменьшение доли мезопор также может быть вызвано их частичной блокировкой наночастицами, располагающимися на поверхности поликристаллов.

В результате термического анализа получено, что нагревание образцов ВКЦ, содержащих металлические НП, приводит к окислению наночастиц в диапазоне температур 600-1100 К. Для определения влияния цеолит-носителя на термическую устойчивость наночастиц были определены параметры окисления НП до и после смешения (табл. 4).

Было установлено, что цеолит в качестве носителя способствует повышению устойчивости НП Ni и Mo к окислению: температура начала окисления увеличилась на 69 и 111 К соответственно; в 1.4 и в 2 раза уменьшилась скорость окисления. На устойчивость нанопорошка W к окислению цеолитная матрица не оказала заметного воздействия. По-

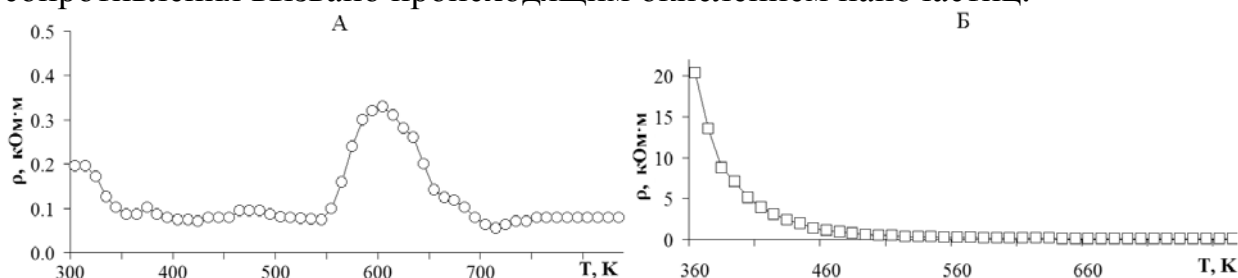
видимому, влияние носителя зависит от природы металла наночастиц и может объясняться особенностями их взаимодействия с электроноакцепторными поверхностными центрами цеолита.

Таблица 4

Параметры окисления нанопорошков Ni, W, Mo

Образец	ВКЦ с 10% Ni/НП Ni	ВКЦ с 10% Mo/НП Mo	ВКЦ с 10% W/НП W
$T_{\text{но}}, \text{K}$	628/559	713/602	626/628
$T_{\text{ко}}, \text{K}$	888/887	1103/1099	858/860
$V_{\text{ок}}, \text{мг/мин}$	0.005/0.007	0.003/0.006	0.002/0.002
Удельный тепловой эффект, Дж/г	69.1/71	34.5/33	48.9/48
$\Delta m, \text{масс. \%}$	17.38/17	19.47/20	14.19/15
Исходная масса $m, \text{мг}$	14.14/5.40	11.91/6.13	9.19/4.96

Чтобы получить представление о вкладе каждого составляющего в проводимость наносистемы «цеолит – переходный металл» была исследована температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ использовавшихся в модификации НП. На рис. 6А показана $\rho(T)$ НП W при нагревании. С ростом температуры удельное сопротивление плавно уменьшается до 543 К, после чего происходит резкое увеличение в 4.5 раза. При охлаждении НП (рис. 6Б) сопротивление достигает значений в 100 раз больших, чем при нагревании. Наблюдаемые $\rho(T)$ указывают на неметаллический, полупроводниковый характер проводимости металлических НП. Увеличение сопротивления вызвано происходящим окислением наночастиц.

Рис. 6. Зависимость $\rho(T)$ для НП W: А – нагревание; Б – охлаждение

Результаты определения температурной зависимости удельной проводимости $\sigma(T)$ образцов цеолитов показаны на рис. 7. С ростом температуры удельная проводимость увеличивается, наличие пиков при нагревании в области 350-500 К обусловлено гидратированностью образцов, поскольку при охлаждении (рис. 7Б) зависимости монотонны.

Установлено, что большинство образцов, содержащих металлические и оксидные НП, характеризуется повышенными значениями удельной проводимости по сравнению с исходным образцом, но характер зависимости $\sigma(T)$ не изменяется. Наибольшее увеличение проводимости наблюдается для образцов, содержащих НП Mo и W. Например, удельная проводимость

образца цеолита, содержащего 10% W, достигает значений в три раза больших по сравнению с исходным ВКЦ: при температуре 430 К значение удельной проводимости образца составляет 14.1 мкСм/м, при 650 К – 10.6 мкСм/м, в то время как удельная проводимость исходного достигает 4.7 и 5.3 мкСм/м соответственно.

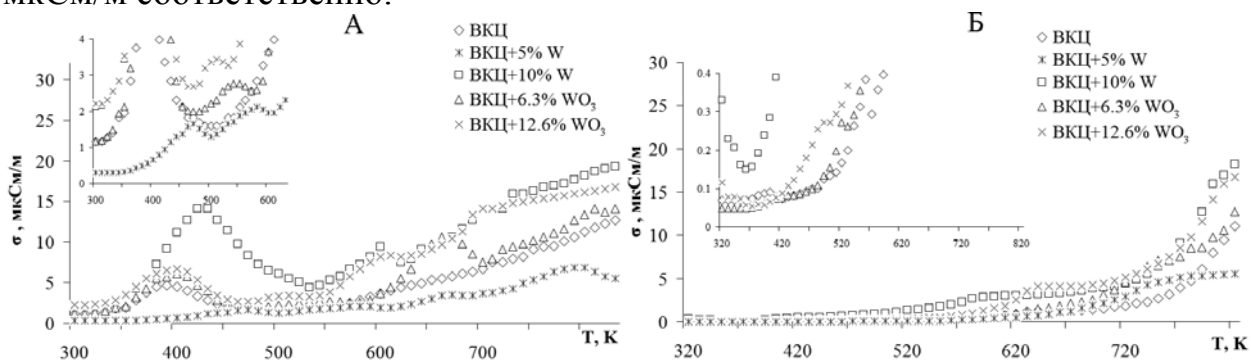


Рис. 7. Зависимость $\sigma(T)$ ВКЦ образцов: А – нагревание; Б – охлаждение

По тангенсу угла наклона зависимостей $\ln(\sigma)$ от T^{-1} (рис. 8) была определена энергия активации. Получено, что при нагревании образцов выше 620 К наблюдается излом прямой $\ln\sigma(T^{-1})$ и увеличение активационной энергии с 0.13-0.31 эВ до 0.36-0.85 эВ, что указывает на два типа носителей заряда: в низкотемпературной области основная роль принадлежит слабосвязанным с каркасом обменным катионам (диффузионный механизм), в высокотемпературной области – сильносвязанным с каркасом обменным катионам (прыжковый механизм).

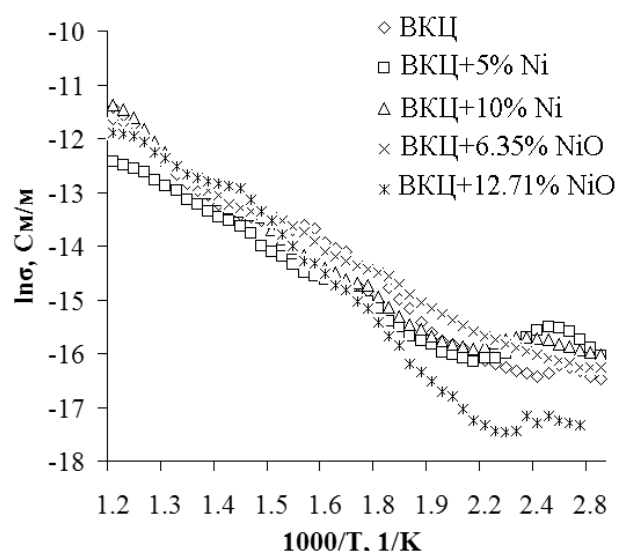


Рис. 8. Зависимость $\ln\sigma(T^{-1})$ образцов

Для модифицированных образцов энергия активации в 1.1-1.8 раз ниже, чем для исходного ВКЦ. Для никельсодержащих образцов при увеличении концентрации происходит увеличение энергии во всём рассматриваемом диапазоне температур. Для вольфрамсодержащих образцов справедливо обратное.

Результаты исследования диэлектрических свойств представлены на рис. 9. Установлено, что для всех образцов с ростом частоты поля диэлектрическая проницаемость уменьшается. Данный факт объясняется тем, что время релаксации цеолита весьма велико. На высоких частотах поляризация не успевает установиться, значения диэлектрической проницаемости уменьшаются.

Для модифицированных образцов ϵ принимает меньшие значения по сравнению с исходным ВКЦ. Для образцов с оксидом вольфрама

наблюдается концентрационная зависимость: например, при 600 К значения ϵ при частоте 100 Гц составляют 129.5, 104.2 и 43.6 отн. ед. для исходного ВКЦ и содержащего 6.3% и 12.6% WO_3 соответственно.

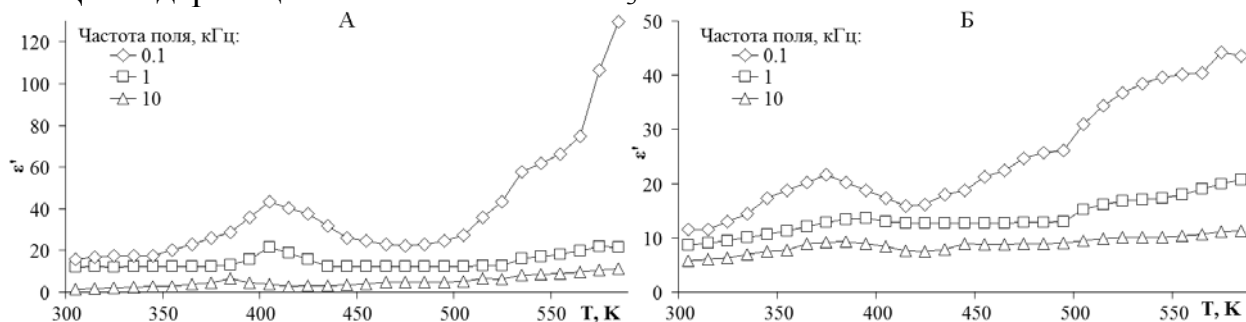


Рис. 9. Зависимости $\epsilon'(T)$ для: А – ВКЦ; Б – ВКЦ с 12.6% WO_3

Температурные зависимости тангенса диэлектрических потерь $tg\delta(T)$ показаны на рис. 10. Вид зависимостей свидетельствует о том, что в рассматриваемых диэлектриках выражены релаксационные процессы и сквозная проводимость. Получено, что значения тангенса диэлектрических потерь для модифицированных образцов меньше, чем для исходного ВКЦ. Так, например, величина $tg\delta$ для образца с 12.6 % WO_3 на частоте 100 Гц в 2 раза меньше, чем для исходного ВКЦ во всём рассматриваемом диапазоне температур. Для образцов с NiO , WO_3 увеличение концентрации НП приводит к уменьшению значений $tg\delta$. Следовательно, механическое смешение ВКЦ с оксидными НП приводит к существенному уменьшению в цеолите концентрации дипольных образований, определяющих диэлектрический отклик.

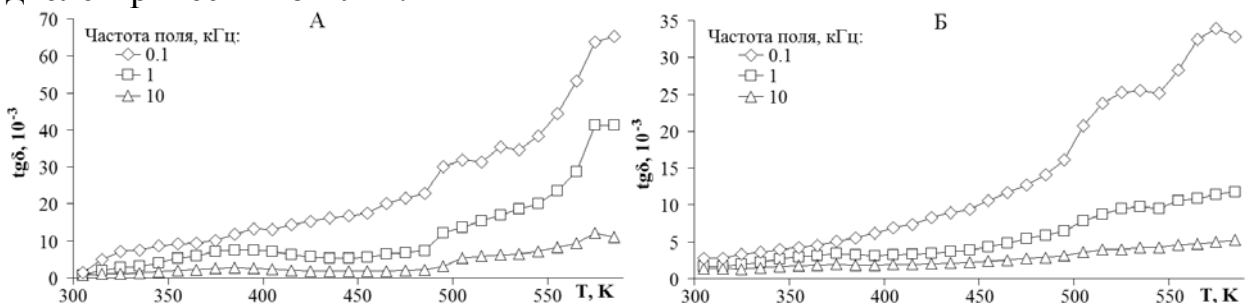


Рис. 10 Зависимости $tg\delta(T)$ для: А – ВКЦ; Б – ВКЦ с 12.6% WO_3

Выводы:

1. Показано, что синтезированные образцы цеолитов представляют собой микронные поликристаллы преимущественно сферической формы с размерами 2-13 мкм, являются высококремнеземными и обладают высокой кристалличностью. Основным обменным катионом является Na^+ . Структура немодифицированных цеолитов соответствует структуре цеолита ZSM-5, семейства пентасил, тип MFI. Цеолиты кристаллизуются в ромбической сингонии с примитивной ячейкой Бравэ, имеющей параметры $a = 20.09$, $b = 19.89$, $c = 13.40$ Å.

2. На основании проведённых исследований получено, что модификация цеолитов НП способствует размельчению крупных поликристаллов при

незначительной аморфизации цеолитов. С помощью ИК-спектроскопии доказано, что увеличение концентрации металлического НП приводит к понижению степени кристалличности цеолитов. Наночастицы металлов и их оксидов не встраиваются в каркас цеолитов, а располагаются на поверхности.

3. Установлено, что пористая структура синтезированных цеолитов характеризуется двумя типами пор. Модифицированные образцы обладают увеличенными в 1.1-2 раза удельной поверхностью и объёмом микропор. Модификация приводит к перераспределению пор по размерам: увеличивается относительная доля микропор, доля мезопор падает.

4. Цеолитная матрица способствует повышению устойчивости НП никеля и молибдена к окислению на 69 и 111 градусов соответственно. Температура начала окисления и температурный интервал, в котором наблюдается окисление НП, зависят от вида металла. Наиболее термически устойчивым является НП молибдена, нанесённый на цеолит.

5. В итоге исследования температурных зависимостей удельного сопротивления металлических НП можно заключить, что изученные материалы обладают полупроводниковой проводимостью. Значения удельного сопротивления НП расположены в диапазоне 0.2-20 кОм·м. На характер зависимости оказывает влияние окисление наночастиц.

6. Установлено, что при нагревании композитов на основе ВКЦ и НП Ni-NiO, Mo-MoO₃, W-WO₃ в температурном интервале 300-820 К удельная проводимость возрастает, наличие воды приводит к появлению экстремумов в области 350-500 К. Показано, что электропроводность исследованных образцов обусловлена двумя механизмами. Модифицирование приводит к повышению удельной проводимости и понижению энергии активации от 1.1 до 1.8 раз. Выявлено, что наибольшее увеличение проводимости наблюдается для образцов, содержащих НП Mo и W.

7. Выявлено, что модификация цеолитов твёрдофазным смешением с нанопорошками Ni, Mo и W не приводит к изменению вида температурных зависимостей удельной проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, однако способствует уменьшению концентрации дипольных образований в исследованных цеолитах.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Астапова, Е.С. Модификация электровзрывными нанопорошками высококремнеземного цеолита семейства пентасил / Е.С. Астапова, С.С. Павлов // **Вестник Поморского университета. Серия «Естественные науки»**. – 2011. – № 4. – С. 106-112.

2. Астапова, Е.С. Изучение термических свойств цеолита, модифицированного нанопорошками металлов / Е.С. Астапова, С.С. Павлов // **Перспективные материалы**. – 2011. – № 13. – С. 647-652.

3. Астапова, Е.С. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ модифицированного нанопорошками металлов цеолита семейства пентасил /

Е.С. Астапова, С.С. Павлов // **Вестник Тихоокеанского государственного университета.** – 2011. – № 4(23). – С. 31-38.

4. Павлов, С.С. Морфология, структура и электропроводность электровзрывных нанопорошков никеля, вольфрама и молибдена / С.С. Павлов // **Вестник Челябинского государственного педагогического университета.** – 2012. – № 1. – С. 335-346.

5. Астапова, Е.С. Определение структурных характеристик и удельной проводимости Na-ВК-цеолита, содержащего нанопорошки Mo, W, Ni / Е.С. Астапова, С.С. Павлов, И.А. Астапов // **Вестник Адыгейского государственного университета.** – 2012. – № 2(101). – С. 28-36.

6. Павлов, С.С. Исследование цеолитов, модифицированных наночастицами Ni, методом ИК-спектроскопии / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // **Вестник АмГУ.** – 2010. – № 49. – С. 45-48.

7. Павлов, С.С. ИК-спектроскопическое исследование и определение удельной поверхности ВК-цеолитов с наночастицами / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // *Asian School-Conference on Physics of Nanostructures and Nanomaterials: Proceedings.* – Vladivostok: IACP FEBRAS. – 2010. – P. 155-160.

8. Павлов, С.С. Изучение термической устойчивости нанопорошка молибдена, смешанного с цеолитом типа ZSM-5 / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // **Вестник АмГУ.** – 2011. – № 53. – С. 24-29.

9. Павлов, С.С. Окисление нанопорошков переходных металлов на поверхности высококремнеземного цеолита при нагревании / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // *Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке: труды всероссийской молодежной научно-практической конференции.* – Хабаровск: ДВГУПС. – 2011. – Т. 3. – С. 148-151.

10. Павлов, С.С. Синтез и структурные особенности высококремнеземных цеолитов модифицированных наночастицами переходных металлов / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // *Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Материалы VI Международного симпозиума.* Т.2. – М.: РАН. – 2011. – С. 253-260.

11. Павлов, С.С. Пористая структура кристаллов цеолита ZSM-5, модифицированных наночастицами металлов / С.С. Павлов // *Молодежь XXI века: шаг в будущее: материалы XII региональной научно-практической конференции с межрегиональным и международным участием.* В 8 т. – Благовещенск: «Макро-С». – 2011. – Т. 8. – С. 13-15.

12. Pavlov, S.S. Thermal analysis of High-Silica Zeolites with transitional metal nanoparticles / S.S. Pavlov, E.S. Astapova // *Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings.* – Vladivostok, Dalnauka. – 2011. – P. 216-217.

13. Павлов, С.С. Факторы, влияющие на адсорбционные свойства модифицированного цеолита типа пентасил / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // *Тезисы докладов X региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование».* – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН. – 2011. – С. 42.

14. Павлов, С.С. Рентгеноструктурный анализ никельсодержащего высококремнеземного цеолита / С.С. Павлов // Материалы VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 466-468.

15. Павлов, С.С. Проводимость молибденсодержащего цеолита / С.С. Павлов // Материалы VII международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики». – Саранск: МГПИ. – 2012. – С. 37-40.

16. Павлов, С.С. Температурная зависимость удельной проводимости нанопорошков W и Ni / С.С. Павлов // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. «Естественные и технические науки». – 2012. – № 1. – С. 29-33.

17. Павлов, С.С. Энергия активации системы «цеолит – металлические наночастицы» / С.С. Павлов // Материалы Восемнадцатой всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых учёных. – Красноярск: АСФ России. – 2012. – С. 160-161.

18. Павлов, С.С. Диэлектрическая проницаемость синтетического цеолита, содержащего наночастицы вольфрама / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // Вестник АмГУ. – 2012. – № 57. – С. 27-32.

19. Павлов, С.С. Изучение электрических свойств цеолита, смешанного с нанопорошками переходных металлов / С.С. Павлов // Молодежь XXI века: шаг в будущее: материалы XIII региональной научно-практической конференции с межрегиональным и международным участием. – Благовещенск: БГПУ. – 2012. – Т. 6. – С. 26-27.

20. Павлов, С.С. Влияние носителя на термическую устойчивость наночастиц вольфрама, никеля и молибдена / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // Вестник АмГУ. – 2012. – № 59. – С. 34-37.

21. Павлов, С.С. Структура и физические свойства модифицированного цеолита типа пентасил / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы Всероссийской молодежной научной конференции. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т. – 2012. – С. 87-90.

22. Павлов, С.С. Влияние наноразмерных порошков металлов на диэлектрические свойства высококремнеземного цеолита Na-ZSM-5 / С.С. Павлов // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2012. – С. 240-241.

ПАВЛОВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ
ЦЕОЛИТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni, Mo, W ПРИ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Подписано в печать 28.12.12
Формат 60x84\16. Бумага писчая. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ № 3091. ООО «Типография»
675000, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 55
Тел.: (416-2) 21-40-83, 54-72-34