



Международная конференция

Наноматериалы

новые методы синтеза

Труды конференции

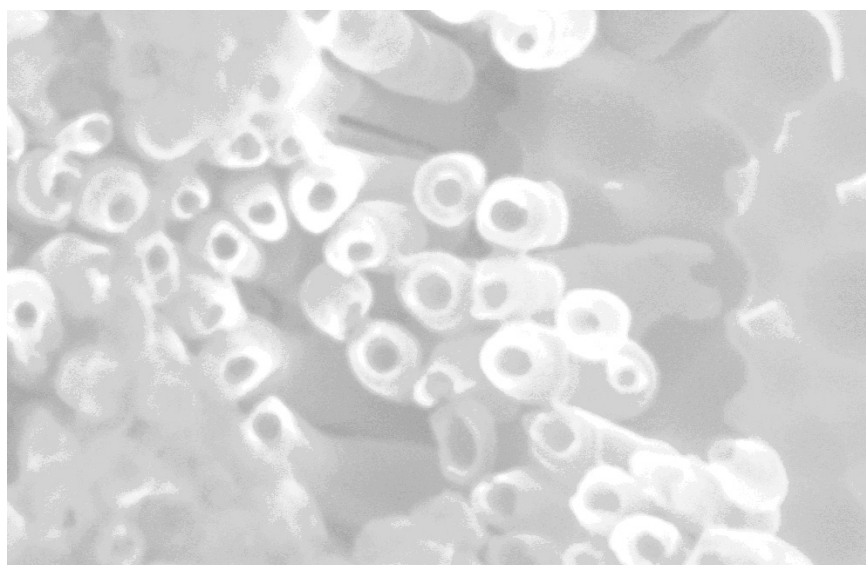
16–18 мая 2017 г.

Москва, Россия

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Международная конференция

**Наноматериалы:
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА**



Труды конференции

*16–18 мая 2017 г.
Москва, Россия*



МОСКВА – 2017

УДК 620.22:544.47:544.6:544.6+54-19:541.48
ББК 24.54:24.57
Н25

Наноматериалы: новые методы синтеза: Международная конференция. Москва, Н25 Россия; 16–18 мая 2017 г.: Труды конференции / Под ред. Лунина В.В., Культина Д.Ю., Лебедевой О.К., Прибыткова П.В., Кустова Л.М., Яценко А.В. – М.: МАКС Пресс, 2017. – 96 с.
ISBN 978-5-317-05556-1

В Труды Международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза» (Москва, Россия, 2017) включены тезисы выступлений ведущих и молодых ученых, работающих в области синтеза и исследования наноматериалов. Кроме концептуальных лекций и докладов на конференции проведен круглый стол, а также стендовая сессия с докладами молодых ученых, студентов и аспирантов.

Ключевые слова: наноматериалы, СВЧ-активация, катализ, электрохимия, ионные жидкости, металлы и сплавы.

УДК 620.22:544.47:544.6:544.6+54-19:541.48
ББК 24.54:24.57

Nanomaterials: Novel methods of synthesis: International Conference. Moscow, Russian Federation; May 16–18, 2017: Proceedings of the Conference / Edited by V.V. Lunin, D.Yu. Kultin, O.K. Lebedeva, P.V. Pribytkov, L.M. Kustov, A.V. Yatsenko. – M.: MAK Press, 2017. – 96 p.

In Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Novel methods of synthesis» (Moscow, Russian Federation, 2017) are included theses of leading and young scientists working in field nanomaterials synthesis and studies. Besides conceptual lectures and presentations at the School, there were a round table and poster session presentations of young scientists, undergraduate and graduate students.

Key words: nanomaterials, microwave activation, catalysis, electrochemistry, ionic liquids, metals and alloys.

Научное издание

Отпечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 11.05.2017 г.

Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 6,0. Тираж 100 экз. Заказ 119.

Издательство ООО «МАКС Пресс»

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 527 к.

Тел. 8(495)939-3890/91. Тел./Факс 8(495)939-3891.

ISBN 978-5-317-05556-1

© Авторы, 2017



Предисловие

Конференция сфокусирована и разделена на две основные секции:

Секция 1. Использование СВЧ-излучения в химии

Секция 2. Синтез наноматериалов

Кроме концептуальных лекций и докладов на конференции проведен круглый стол, а также стендовая сессия с докладами молодых ученых, студентов и аспирантов.

Организаторами конференции выступают Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН и Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Организационный комитет
конференции:

В.В.Лунин, Л.М.Кустов, Д.Ю.Культин, О.К.Лебедева, П.В.Прибытков,
А.В.Яценко

Содержание

Пленарные лекции

- Особенности превращения нефтяных остатков, фосфорсодержащих загрязнителей и лигнина при воздействии микроволнового излучения (МВИ) 11
М.В.Цодиков, О.В.Арапова, Г.И.Константинов, С.А.Николаев, О.Г.Эллерт
- Microwave activation effects in catalysis 13
Leonid Kustov and Nick Serpone³
- Role of Bare Silicas Surface Properties in Synthesis of Advanced Highly Hydrophobic Nanoporous Materials 15
Tatiana Roshchina, Natalia Shonija, Olga Tkachenko, and Leonid Kustov

Лекции

- Nanoparticles and nanostructured coatings in the synthesis of cathode materials for Li-ion batteries 19
Oleg Shlyakhtin, Konstantin Kurilenko, Dmitry Petukhov, and Alexey Garshev
- Современные методы низковольтной высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в исследовании углеродных нанокомпозитов 21
А.С.Орехов, А.Л.Чувиллин, А.А.Тонких, Д.В.Рыбковский, Е.Д.Образцова
- Nanomaterials: from cradle to grave 23
Fernando De Melo

Устные доклады

- Изучение свойств электроосажденных покрытий на основе металлов триады железа с фосфором 27
М.С.Долов, В.Е.Куксин, А.В.Князев, Л.А.Фишгойт
- Изучение электроосаждения молибдена из водных электролитов 29
В.К.Кочергин, Л.М.Глухов, Л.А.Фишгойт

Влияние содержания фосфора на магнитные свойства электролитически осажденных аморфных сплавов Ni-P в исходном и термообработанном состояниях	31
<i>А.В.Князев, Л.А.Фишгойт, П.А.Чернавский, С.Е.Филиппова</i>	
Синтез и исследование свойств аэрогеля из многослойных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена	33
<i>Т.Бахия, Р.Х.Хамизов</i>	
Взаимосвязь энергетических характеристик поверхностей полимерных мембран с их транспортными свойствами	35
<i>Ю.Г.Богданова, В.Д.Должикова</i>	
Новая методика определения водопоглощения мембран нафiona	37
<i>Ю.Г.Богданова, В.Д.Должикова, В.Г.Сергеев</i>	
Синтез наночастиц серебра под действием СВЧ-излучения в матрице производного хитозана	39
<i>В.А.Александрова, А.А.Ревина, С.А.Бусев</i>	
One-Step Microwave-Assisted Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Using Oleic Acid as a Stabilizer	41
<i>Egor M. Kostyukhin, Igor V. Mishin, and Nick Kanellopoulos</i>	
Синтез дисперсионно-упрочненных никель-кобальтовых сплавов, легированных ниобием	43
<i>Р.Х.Шаипов, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко</i>	
Нанокремний: синтез и свойства	45
<i>А.С.Бушмелева, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов</i>	
Функционализация C=O связи карбонильных соединений в присутствии водорода на гетерогенных катализаторах	47
<i>К.В.Виканова, Е.А.Редина, Г.И.Капустин</i>	
Синтез наночастиц железа и их свойства в реакции гидрирования непредельных соединений	49
<i>А.А.Шестеркина, О.А.Кириченко, Е.В.Шувалова, Л.М.Козлова, А.А.Стрелкова, О.П.Ткаченко, И.В.Мишин, W.Gruenert</i>	
MW-irradiation as an efficient way for preparation of MOF carriers of Co/Rh catalysts for hydroformylation and Fisher-Tropsch synthesis	51
<i>Vera Isaeva and Andrey Tarasov</i>	

Полиэлектролиты как эффективные стабилизаторы наночастиц оксидов железа 53

М.Ю.Горишкова, И.Ф.Морозова, Г.А.Шандрюк, Б.Л.Пашалиев

Перспективные нанолечения на основе металл-органических каркасных структур 55

А.И.Куделин, В.И.Исаева

New Method of Synthesis of Complex Oxides $Ce_xZr_{1-x}O_2-SiO_2$ Using Beta-cyclodextrin 57

Anna Fedorova, Evgeniya Fatula, Yury Dobrokhoto, Tatyana Shatalova and Igor Morozov

Получение композитного катализатора на основе пористого фехраля с нанесенной платиной и его каталитические свойства в реакции парциального окисления метана 59

Н.В.Ром, О.К.Лебедева, Д.Ю.Культин, А.Л.Тарасов, L.Kiwi-Minsker

Разработка наноразмерных каталитических систем для реакций гидрирования-дегидрирования мета-терфенила 61

А.Н.Каленчук

Стендовые доклады

Синтез мезопористого цеолита ZSM-5 и влияние мезопористости на свойства катализаторов селективного превращения метана в ароматические углеводороды 65

С.А.Михайлов

Возможность получения наноструктур в сплавах алюминия с молибденом и цирконием 67

Н.Л.Зверева, Е.Ф.Казакова

Зависимость механических свойств аморфных сплавов на основе системы Zr-Al-Ni-Cu от состава 69

Н.Е.Дмитриева, К.Б.Калмыков, С.Ф.Дунаев, К.С.Кравчук, Д.М.Кондратьев

Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола 71

А.А.Стрелкова, О.А.Кириченко, Л.М.Козлова, А.А.Шестеркина, Г.И.Капустин, И.В.Мишин

Особенности выделения фазы $(\text{Co,Ni})_3\text{Ta}$ из никель-кобальтового сплава, легированного танталом и рением	73
<i><u>И.И.Федораев, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко</u></i>	
Дегидрирование алканов в присутствии CO_2 на нанесенных металлических катализаторах	75
<i><u>М.А.Тедеева, П.В.Прибытков, А.Л.Кустов, A.Kuli-Zade</u></i>	
Синтез иммобилизованного на полиэтиленгликоль пиридин-2,6-бис(оксазолина) и его применение в качестве рециклизуемого лиганда для Cu(I) -катализируемого энантиоселективного присоединения терминальных алкинов к иминам	77
<i><u>И.В.Шестаков, Е.А.Тарасенко, И.П.Белецкая</u></i>	
Использование микроволнового излучения для синтеза фосфонатов в реакции Арбузова	79
<i><u>В.С.Островский, Л.М.Левин, И.Д.Титанюк</u></i>	
Исследование упрочняющих фаз быстрозакаленных сплавов на основе алюминия	81
<i><u>Е.Ф.Казакова, Н.Е.Дмитриева, С.Ф.Дунаев</u></i>	
Уточнение границ расплава в системе Au-Pd-Sn при температурах 500 и 800 °C	83
<i><u>М.А.Карева, Е.Г.Кабанова, Г.П.Жмурко, В.Н.Кузнецов</u></i>	
О механизме саморганизации роста нанотрубок оксида титана в ионной жидкости при электрохимическом воздействии	85
<i><u>О.К.Лебедева, Д.Ю.Культин, Н.В.Роот, И.К.Кудрявцев, А.С.Орехов</u></i>	
Direct hydrogenation of CO_2 in supercritical conditions on supported iron catalysts	87
<i><u>Konstantin Kim, Nikolay Evdokimenko, Aleksander Kustov, Mariya Igonina, and Nadine Essayem</u></i>	
Состав и структура электроосажденных сплавов систем Cr-Co-P и Cr-Co-C	89
<i><u>П.Ю.Лобзов, Л.А.Фишгойт, В.А.Сафонов</u></i>	

Фазовый состав смешанных оксидов Mg-Al, их активность и
селективность в реакции конденсации этанола 91

А.Э.Бессуднов, И.В.Мишин, М.Н.Михайлов

Пленарные лекции

Особенности превращения нефтяных остатков, фосфорсодержащих загрязнителей и лигнина при воздействии микроволнового излучения (МВИ)

М.В.Цодиков,¹ О.В.Арапова,¹ Г.И.Константинов,¹ С.А.Николаев,² О.Г.Эллерт³

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

³Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Проведен системный отбор пористых углеродных адсорбентов, обладающих высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что воздействие МВИ на пористые адсорбенты при плотности тока 100-200 мА генерирует плазму [1].

Найдены оптимальные условия исчерпывающего разложения триэтил- и трифенилфосфатов, гудрона и битуминозной нефти, предварительно адсорбированных в порах адсорбента, за 10 мин при МВ облучении и средней температуре реакционной зоны 350⁰С. На примере индивидуальных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов показано, что в процессе превращения адсорбированных углеводородов при МВИ интенсивно протекает реакция дегидрирования с выделением Н₂ в газообразных продуктах [2].

Разработан способ превращения твердого пека, являющегося остаточным продуктом жидкофазной гидрогенизации гудрона, в смеси с углеродным адсорбентом, обладающим способностью к генерированию плазмы при МВИ. Этот способ позволяет получить дополнительно водород и осуществить концентрирование металлов (Мо, Ni), содержащихся в пеке и являющихся катализаторами жидкофазной гидрогенизации.

Разработаны подходы к плазменно-каталитическому углекислотному риформингу лигнина, содержащему на поверхности нанесенные различными способами суперпарамагнитные частицы Ni и Fe при стимулированной микроволновым излучением температуре 800-850⁰С [3]. Показано, что при МВИ степень извлечения водорода составляет 85-88%, а выход водорода более, чем на порядок превышает его выход при

протекании процесса при конвективном нагреве. Изучена эволюция структуры никель- и железосодержащих компонентов методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и низкотемпературных магнитных измерений. Показано, что структура металлсодержащих частиц зависит от метода нанесения и природы предшественников, наносимых на поверхность лигнина. Впервые найдено, что Ni-содержащие компоненты формируют на поверхности лигнина большие области однодоменных кластеров восстановленного Ni с размерами 3-5 нм на расстоянии не превышающим их размеры. Такие области существенным образом повышают уровень поглощения микроволнового излучения с генерированием плазмы.

Автор для переписки

E-mail: tsodikov@ips.ac.ru.

Благодарности

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИофи (проект № 16-29-10663).

Литература

(1) Цодиков М.В.; Передерий М.А.; Чистяков А.В.; Константинов Г.И.; Мартынов Б.И.; *XTT* **2012**, *1*, 39-47.

(2) Tsodikov M.V.; Konstantinov G.I.; Chistyakov A.V.; Arapova O.V.; Perederii M.A.; *Chem. Eng.* **2016**, *292*, 315–320.

(3) Tsodikov M.V.; Ellert O.G.; Nikolaev S.A.; Arapova O.V.; Konstantinov G.I.; Bukhtenko O.V.; Vasilkov A.Yu.; *Chem. Eng. J.* **2017**, *309*, 628–637.

Microwave activation effects in catalysis

Leonid Kustov^{1,2} and Nick Serpone³

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Leninsky prospect, 47, 119991, Moscow, Russia*

³*University of Pavia, Department of Chemistry, Pavia, Italy*

The lecture provides a survey of the effects of microwave irradiation in catalyst preparation and catalytic processes. The existing technologies mostly reached the saturation level in their development and the further progress becomes possible, if at all, by using non-traditional approaches, such as the non-equilibrium conditions, gradient technologies, combination of endothermic and exothermic processes, ex-situ or in-situ application of electromagnetic activation modes, such as microwave activation, low-temperature plasma etc.

Microwave technologies have been introduced as benign and robust approaches in quite many areas, including the industrial processes. Microwave irradiation (in the heating or plasma option) is widely explored in the processes of heavy oil and gas processing. It is obvious that in this case the dipolar polarization mechanism does not work and a conduction mechanism or Maxwell-Wagner effects can be responsible for the microwave heating.

The microwave activation is widely used in the preparation of heterogeneous catalysts. The microwave activation of catalysts either at the stage of decomposition of precursors or further reduction allows the skillful scientists to prepare unique materials with very uniform distribution of supported metal or metal oxide nanoparticles in diverse (MW-absorbing or not) matrices. The MW-assisted preparation of catalysts allows one to accelerate the procedure. In the case of catalysts consisting of several phases, the replacement of traditional with microwave heating can contribute to the preferable formation of specific phases.

Hydrogenation/dehydrogenation, cyclization, aromatization, methane conversion, organic syntheses and other processes are outlined from the viewpoint of the application of microwave irradiation. Microwave radiation creating temperature gradients in a heterogeneous system whose components differently interact with electromagnetic fields can then cause substantial changes in the rate of the process and, which is especially important, distribution of reaction products.

Though the oil processing under MW radiation is unlikely in the nearest future because of the upscaling problems, the use of MW-technologies for some gas processing is still quite perspective, because typically the volume of the reactors in these processes is much smaller compared to the oil processing and petrochemistry. Of course, this can be considered only for the processes and catalysts that have demonstrated significant advantages over the conventional thermal processes and the MW-conditions are optimized, including the operating frequency, input power, gas mixture flow rate, contact time and the configuration of the microwave electromagnetic field. Concerning the latter, a multi-mode reactor or a mono-mode resonator reactor can be used.

There are also good grounds in certain instances for believing that catalytic processes of biomass and renewable conversion occur under the action of microwave fields differently than under traditional thermal activation with convective or conductive heating. The necessary conditions for the efficient action of a microwave field on a process is the strong interaction of a solid (a catalyst or its separate components, carbon species present in the biomass) or dipolar liquid components with this field.

Corresponding Author

E-mail: lmk@ioc.ac.ru.

Role of Bare Silicas Surface Properties in Synthesis of Advanced Highly Hydrophobic Nanoporous Materials

Tatiana Roshchina,¹ **Natalia Shonija**,¹ **Olga Tkachenko**,² and **Leonid Kustov**^{1,2}

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Leninsky prospect, 47, 119991, Moscow, Russia*

Silicas are the most popular type of inorganic materials, which, in both the initial and modified forms, have found application in a variety of modern fields of engineering and technologies. To solve the problems of creation of highly hydrophobic nanoporous materials via chemical modification polyfluoroorganic compounds are of particular interest [1]. At the same time, detailed information about textural parameters and surface chemistry of bare silicas is required.

In this work the results of studying the physicochemical parameters of the adsorption of *n*-alkanes, arenes, acetonitrile, and water on silica gel (SG), SBA-15 (SBA) and silochrome (ASG) are presented. Some characteristics of the samples are presented in Table 1. It is shown that increasing the concentration of silanol groups reduces the role of dispersion interactions accompanied by the intensification of specific interactions on silica gel, compared to SBA and silochrome. According to diffuse reflectance FTIR spectroscopy data, the acidity of silanol groups on silica gel is in this case less pronounced [2].

Table 1. Characteristics of samples (particle size (*ps*, μm), concentration of grafted groups (*N*, nm^{-2}), specific surface (*s_{sp}*, m^2/g), BET equation constant (*C_{BET}*), effective pore diameter (*d*, nm), pore volume (*V*, mL/g), Henry constants of hexane (*K_H*) at 403 K, values of the water adsorption (*a*, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) at 298 K and $p/p_0 = 0.33$)

Sample	<i>ps</i>	<i>N</i>	<i>s_{sp}</i>	<i>C_{BET}</i>	<i>d</i>	<i>V</i>	<i>K_H</i>	<i>a</i>
SBA	0.5-1.5	-	389	167	8	0.9	0.05	5.7
SBA-F	0.5-1.5	0.76	294	35	7	0.6	0.03	1.9
SG	100-200	-	297	161	13	1.2	0.031	7.8
SG-F	100-200	1.3	249	27	12	0.8	0.015	1.6
ASG	200-350	-	101	127	20-40	1.3	0.039	4.0
ASG-F	200-350	1.1	100	42	20-40	1.1	0.019	0.6

The right symbol **F** is used for the samples modified with

It is shown that modification with different perfluorohexylsilanes notably reduces the energy of disperse and specific interactions, along with the acidity of adsorption centers. In the IR spectrum of all modified silicas the band at 3740–3750 cm⁻¹ characteristic of stretching vibrations of isolated Si–OH is missing [3].

The adsorption characteristics obtained using gas chromatography method in the region of extremely low surface fillings and high temperatures are in agreement with the static adsorption from studies of hexane (on SBA > ASG > SG and on SBA–F > ASG–F > SG–F).

The fixing of perfluorohexyl groups on the silica surfaces is accompanied by a sharp drop in the values of water adsorption (Table 1). Hypothetical water monolayer capacity (16 μmol/m²) exceeds by ≈3 times the amount of adsorbed water on SBA–F (despite the very low concentration of bonded perfluorohexyl groups) near saturation (at $p/p_0 \approx 1$), indicating that a continuous adsorption film of water does not form on the surface with the polyfluoroorganic grafted layer, while water vapors interact only with the most active and accessible adsorption centers. A similar pattern was noticed only on the highly hydrophobic materials.

According to the TGA data, fluorine-containing silicas possess rather high thermal stability under nitrogen atmosphere (up to 700 K) and can be used in practice at relatively high temperatures.

Our results should prove useful in the further development of scientifically-based methods of the directed synthesis of highly hydrophobic nanoporous materials, including efficient adsorbents, membranes, catalysts, and other materials of practical importance.

Corresponding Author

E-mail: 2474747@mail.ru.

Acknowledgment

Authors thank A.Y. Fadeev (Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, South Orange, USA) for providing samples for research.

References

- (1) Ma M.; Hill R.M. Superhydrophobic surfaces. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 193–202.
- (2) Roshchina T.; Shoniya N.; Tegin O.; Tkachenko O.; Kustov L. Physicochemical Properties of the Surfaces of Silica Species. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2017**, *91*, 217–225.
- (3) Roshchina T.; Shoniya N.; Tegin O.; Tkachenko O.; Kustov L. Physicochemical Properties of Surfaces of SBA-15 Silicas, According to Adsorption-Static, Gas-Chromatographic, and IR Spectroscopic Data. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2016**, *90*, 191–200.

Лекции

Nanoparticles and nanostructured coatings in the synthesis of cathode materials for Li-ion batteries

Oleg Shlyakhtin,¹ **Konstantin Kurilenko**,¹ **Dmitry Petukhov**,^{1,2} and **Alexey Garshev**^{1,2}

¹*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Department of Materials Sciences, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

In order to realize the maximum electrochemical performance, cathode materials for Li-ion batteries should meet several different demands. A size of crystallites should not exceed several hundred nanometers to promote the fast transport of Li ions to/from cathode material. However, the amount of defects in its crystal lattice usually should be as small as possible to ensure the fast transport of Li ions in the solid state inside crystallites during charge/discharge processes. The electronic conductivity of common cathode materials is often insufficient to prevent the electrode polarization during cycling, especially at the elevated charge/discharge rates.

The most of these problems could be solved by means of nanotechnology-based approaches. A synthesis of the crystallographically ordered $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ - (LNMC) cathode materials usually demands continuous thermal processing at elevated temperatures that promotes the grain growth and coarsening of the complex oxide particles [1]. The intensity of the last process could be significantly reduced by the introduction of nanoparticles of the alien phases at the $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ grain boundaries. It is found recently that cerium oxide is chemically inert to $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ and its components at elevated temperatures. Our studies demonstrated that the coprecipitation of hydrated ceria with Ni, Mn and Co hydroxides followed by the reaction of dried residue with molten LiOH and thermal processing of as-obtained precursor at 850°C in air results in the formation of 100-150 nm crystallites of LNMC decorated with 20-30 nm CeO_2 crystallites (Fig. 1a). A decrease in the grain size of LNMC is accompanied by the corresponding increase in the electrochemical capacity of LNMC- CeO_2 nanocomposites.

In order to enhance the electronic conductivity of Li-ion cathode materials their particles could be coated with thin films of conducting material like amorphous carbon. In the case of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ the coating process is substantially complicated by the redox reaction of Mn^{4+} -containing LNMC with carbon at elevated temperatures. However, it was found that soaking of LNMC powder with polymer solution in benzene followed by the pyrolysis of dried mixture in argon at 450-550°C results in the formation of thin coating on the surface of

complex oxide particles in the lack of significant degradation of the structure of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ [2]. According to energy-filtered TEM data (Fig. 1b), this coating consists of the network of 2-5 nm polymer-carbon particles at the surface of LNCM crystallites.

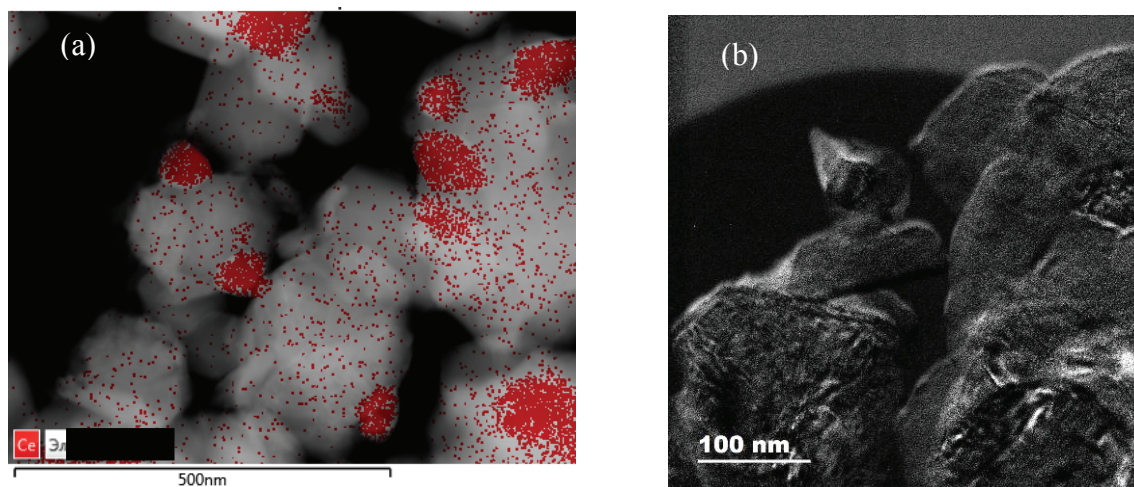


Figure 1. (a) EDX map of cerium distribution in LNCM-CeO₂ composite; (b) Energy filtered (carbon K-edge) TEM micrograph of LNCM-C (450°C) composite.

The most efficient synthesis technique deals with the combination of both these approaches. The discharge capacities of LNCM-CeO₂-C nanocomposites exceeded the corresponding values of LNCM-CeO₂ and LNCM-C at all discharge rates (C/10 – 5C). The best reversible electrochemical capacity demonstrated by LNCM-CeO₂-C nanocomposite at $U = 2-4.8$ V is 220 mAh g⁻¹.

Corresponding Author

E-mail: oleg@inorg.chem.msu.ru.

Acknowledgments

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 16-08-00900). Authors are thankful to the M.V. Lomonosov Moscow State University Program of Development for the partial support of instrumental studies.

References

- (1) Kurilenko K., Shlyakhtin O., Brylev O., Drozhzhin O., The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, *Electrochim. Acta*, **2015**, 152C, 255-264.
- (2) Kurilenko K., Shlyakhtin O., Brylev O., Petukhov D., Garshev A., Effect of nanostructured carbon coatings on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+x}$ -based cathode materials. *Beilstein J. Nanotechnology*, **2016**, 7, 1960-1970.

Современные методы низковольтной высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в исследовании углеродных НАНОКОМПОЗИТОВ

А.С.Орехов,¹ А.Л.Чувилин,² А.А.Тонких,^{3,4} Д.В.Рыбковский,^{3,4} Е.Д.Образцова³

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, 119333*

²*CIC nanoGUNE Consolider, Donostia - San Sebastian, SPAIN*

³*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991*

⁴*Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42, 344006*

Создание новых функциональных материалов на основе нанокompозитов является наукоемкой и важной научно-практической задачей. Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок являются одним из таких перспективных материалов. Заполнение канала одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) может позволить унифицировать часть их характеристик. Если заполнить канал трубки соединением, которое будет активно взаимодействовать с электронной оболочкой углеродной трубки, то можно изменить электрофизические свойства трубок, сделав их всех обладающими металлическим или полупроводниковым типом проводимости. Внутренний канал нанотрубки может использоваться как нанореактор для синтеза новых квази-одномерных или одномерных (1D) кристаллов. Они представляют собой упорядоченную структуру атомов с периодичностью вдоль оси ОСУНТ и содержат структурные фрагменты элементарной ячейки объемного монокристалла. Квази-одномерные кристаллы не могут существовать в свободном состоянии, они стабильны только в замкнутом пространстве ОСУНТ.

Современные методы низковольтной просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией сферической аберрации являются одними из наиболее информативных методов структурного анализа одномерных кристаллов. В рамках доклада будут представлены результаты структурного анализа углеродных нанотрубок, заполненных молекулами бром-адамандоида. Заполнение трубок производилось через парогазовую фазу при испарении молекул адамандоида в откачанной кварцевой ампуле при температуре до 200°C. Применение метода быстрой съемки позволило визуализировать движение атомов брома во внутреннем канале

нанотрубки. На рис. 1 приведена серия высокоразрешающих ПЭМ-изображений с отмеченными стрелками атомами брома.

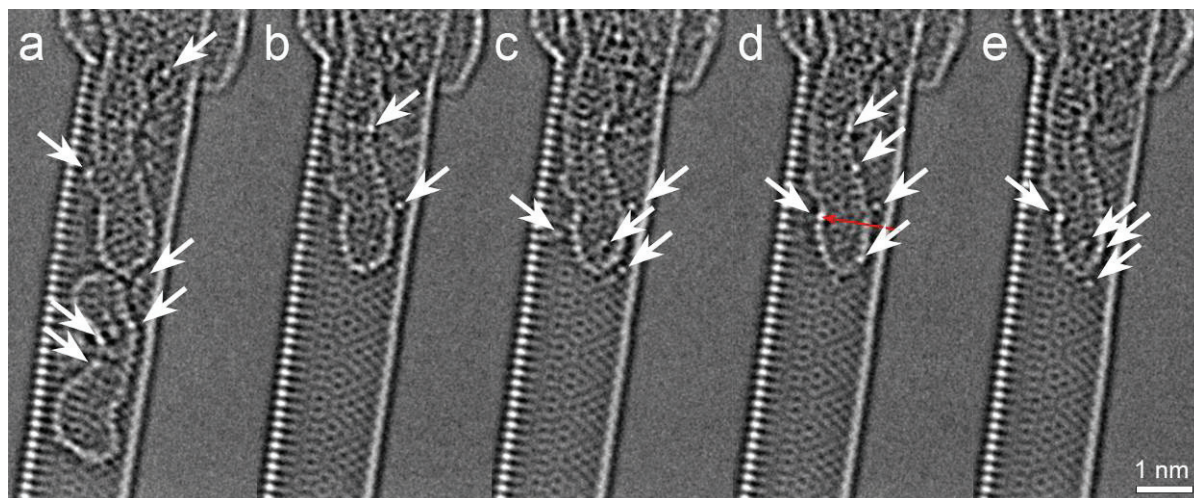


Рисунок 1. Серия высокоразрешающих просвечивающих электронно-микроскопических изображений одностенной углеродной нанотрубки, заполненной молекулами бром-адамандоида. Белыми стрелками отмечены атомы брома, свободно передвигающиеся во внутреннем канале ОСУНТ.

Автор для переписки

E-mail: andrey.orekhov@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-15-12-10004.

Nanomaterials: from cradle to grave

Fernando De Melo

Research International Center for Materials Science, Rome, Italy

The innovative design of nanomaterials, the application of renewable materials in their preparation and the use of green approaches provide a number of benefits and reduce the environmental footprint of nanomaterials. The life cycle of nanomaterials is considered in the lecture from the point of view of the proper balance between the production costs, functionality, and harm to environment on the way from the cradle to the grave. Of special concern are the materials designed for the application on the energy scene (storage, production and transformation).

Corresponding Author

E-mail: ferndemelo@gmail.com.

Устные доклады

Изучение свойств электроосажденных покрытий на основе металлов триады железа с фосфором

М.С.Долов, В.Е.Куксин, А.В.Князев, Л.А.Фишгойт

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Аморфные электроосажденные покрытия на основе металлов триады железа с фосфором в настоящее время представляют большой интерес. Это обусловлено рядом специфических характеристик. Например, данные сплавы имеют особые магнитные и электрофизические свойства. Также можно отметить их коррозионную стойкость.

Целью настоящего исследования является разработка условий получения качественных покрытий, установления их фазового и элементного составов, а также изучение процессов, происходящих при термической обработке.

Анализ полученных покрытий проводился различными методами. Элементный состав определялся методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). По его результатам выбирались образцы для дальнейших исследований. Процессы, происходящие в сплавах при повышении температуры, были исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА), по результатам которого выбирались температуры для отжига сплавов. Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА). Таким образом, были получены данные о качественном и количественном составе получаемых покрытий.

Исследование проводилось во всех возможных двух-, трех-, и четырехкомпонентных системах. Стоит отметить, что системы, в которых содержание железа достаточно высоко, неустойчивы к окислению на воздухе. Рассмотрим четырехкомпонентную систему Co-Fe-Ni-P, как наиболее интересную.

Полученные ДТА данные показали отсутствие изменений в составах (масс.%) сплавов: (1) Co 31.0, Fe 42.3, Ni 20.2, P 6.5; (2) Co 31.6, Fe 49.7, Ni 6.0, P 12.7; (3) Co 31.7, Fe 48.1, Ni 9.2, P 11.0 и постепенный рост блоков в образце сплава состава: (4) Co 61.3, Fe 29.3, Ni 0.6, P 8.8.

Методом РФА определен фазовый состав сплава **4** после отжига при разных температурах. Показано, что после термической обработки при температурах 287° и 361°C в сплаве присутствует фаза Co_7Fe_3 . После отжига при температурах от 390° до 500°C наряду с фазой Co_7Fe_3 на рентгенограммах появляются пики, соответствующие фазе $(\text{Fe,Co})_2\text{P}$ и такой фазовый состав сохраняется вплоть до температуры плавления.

Автор для переписки

E-mail: dolovmaxim@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-05927.

Изучение электроосаждения молибдена из водных электролитов

В.К.Кочергин,¹ Л.М.Глухов,² Л.А.Фишгойт¹

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991*

Формирование гальванических покрытий из молибдена и/или его сплавов является перспективной технологией. Электролиты для осаждения чистого молибдена, обладающие всем комплексом свойств, необходимых для их промышленного применения, по-видимому, к настоящему времени не созданы. Известны кислые фторидные электролиты и составы на основе органических растворителей [1]. Недостатками этих электролитов является низкая скорость осаждения металла. Также описано электроосаждение молибдена из ионных жидкостей и высокотемпературных солевых расплавов. Намного более подробно изучены способы электроосаждения сплавов молибдена с железом, кобальтом и никелем.

Недавно был предложен ацетатный электролит [2], позволяющий формировать качественные покрытия из чистого молибдена. Преимуществом этого электролита является безопасность в использовании (по сравнению с расплавами и HF-содержащими электролитами). Однако применение этого электролита требует использования высоких плотностей тока, выход по току при этом находится на уровне ~0.25%. Низкие выходы по току в водных электролитах обусловлены, в том числе, малым перенапряжением выделения H_2 на молибдене.

В настоящей работе были проведены исследования по модификации состава этого электролита с целью оптимизации его свойств, а также выяснения роли каждого из входящих в его состав компонентов, что позволяет получить информацию о механизме электроосаждения молибдена. Полученные покрытия изучали методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Было установлено, что исключение из состава электролита ацетата калия приводит к образованию преимущественно оксидных покрытий в рабочем интервале плотностей тока. Качественные покрытия осаждаются из этого

электролита при заметно больших плотностях тока ($>1 \text{ А/см}^2$). Таким образом, можно предположить, что присутствие K^+ оказывает заметное влияние на структуру двойного электрического слоя на границе катод/электролит и тем самым влияет на процесс разряда молибдат-иона.

Также были исследованы аналогичные электролиты на основе солей других органических кислот - малоновой, янтарной и лимонной. pH электролита во всех случаях устанавливали тот же, что и для ацетатного электролита. Осаждение покрытия, представляющего собой смесь металлического молибдена и оксидных фаз, наблюдалось в цитратном электролите. Использование электролитов на основе дикарбоновых кислот приводит к образованию заметного количества окрашенных продуктов в растворе. Осадки, формируемые в широком диапазоне плотностей тока, являются темными, и, по-видимому, не содержат металлической фазы. Это подтверждает предположение о том, что роль соли органической кислоты не сводится только к поддержанию необходимого pH, т.е. стабильность образующихся комплексных соединений играет ключевую роль в процессе электроосаждения молибдена.

Были изучены электролиты на основе ацетата тетрабутиламмония в качестве фонового электролита. Обнаружено, что условия, при которых наблюдается осаждение гладких блестящих покрытий, смещаются в сторону более кислых растворов (до pH 4) и существенно больших плотностей тока (до 1.5 А/см^2). В настоящее время изучается влияние добавки паравольфрамата аммония на состав и скорость роста формируемых покрытий.

Автор для переписки

E-mail: valerka-kochergin@yandex.ru.

Литература

(1) Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М. Металлургия, **1985**, 288 с.

(2) Nemla F., Cherrad D., *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 1, 375

Влияние содержания фосфора на магнитные свойства электролитически осажденных аморфных сплавов Ni-P в исходном и термообработанном состояниях

А.В.Князев,^{1,2} Л.А.Фишгойт,¹ П.А.Чернавский,¹ С.Е.Филиппова¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 105005, Москва, Россия

Установлено влияние содержания фосфора в аморфных сплавах Ni-P, полученных путем электролитического осаждения, на их магнитные свойства в исходном состоянии и в процессе термообработки, приводящей к расстекловыванию аморфного сплава, исследован процесс расстекловывания аморфных сплавов Ni-P, а также получены зависимости содержания фосфора в сплаве от концентрации гипофосфита натрия в растворе для осаждения сплавов Ni-P.

Показано, что при увеличении концентрации гипофосфита натрия в растворе до 0.05 М, происходит резкое увеличение содержания фосфора в сплаве до 20 - 21 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации гипофосфита натрия до 0.28 М увеличивает содержание фосфора лишь на 2-3 ат. % (до 22-23 ат. %), что, согласно литературным данным, связано с достижением максимальной концентрации фосфора, близкой к 25 ат. % и отвечающей соединению Ni₃P (рисунок 1).

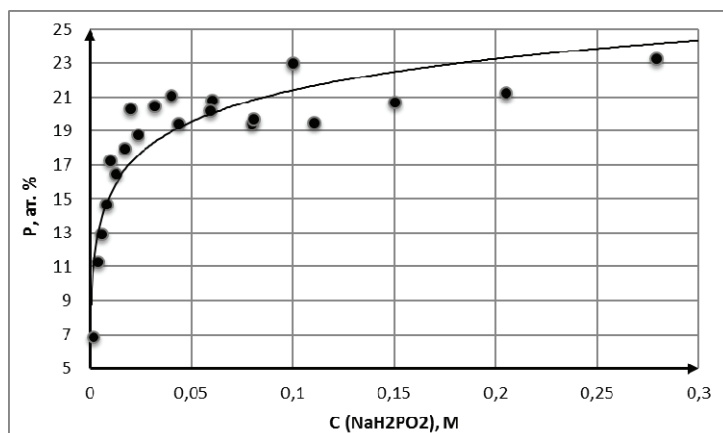


Рисунок 1. Зависимость концентрации фосфора в сплаве от концентрации гипофосфита натрия в растворе.

Исследование магнитных свойств термообработанных образцов показало увеличение коэрцитивной силы с ростом концентрации фосфора (рисунок 2), что связано с уменьшением доли магнитной фазы Ni.

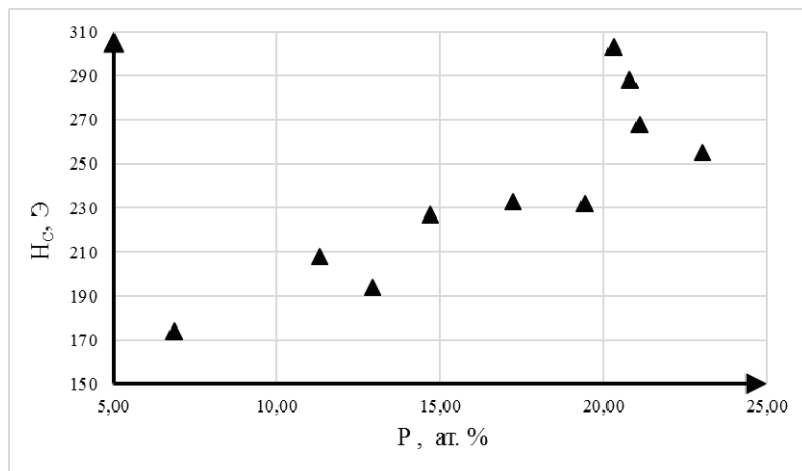


Рисунок 2. Влияние концентрации P на коэрцитивную силу (H_c) сплавов Ni-P в термообработанном (500⁰C/2ч) состоянии.

При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа исследован процесс расстекловывания аморфных сплавов Ni-P. Показано, что процесс расстекловывания начинается с выделения фазы Ni в аморфной матрице, затем происходит выделение фазы Ni₃P и довыделение фазы Ni, заканчивается процесс рекристаллизацией и образованием двухфазного сплава Ni+Ni₃P (рисунок 3).

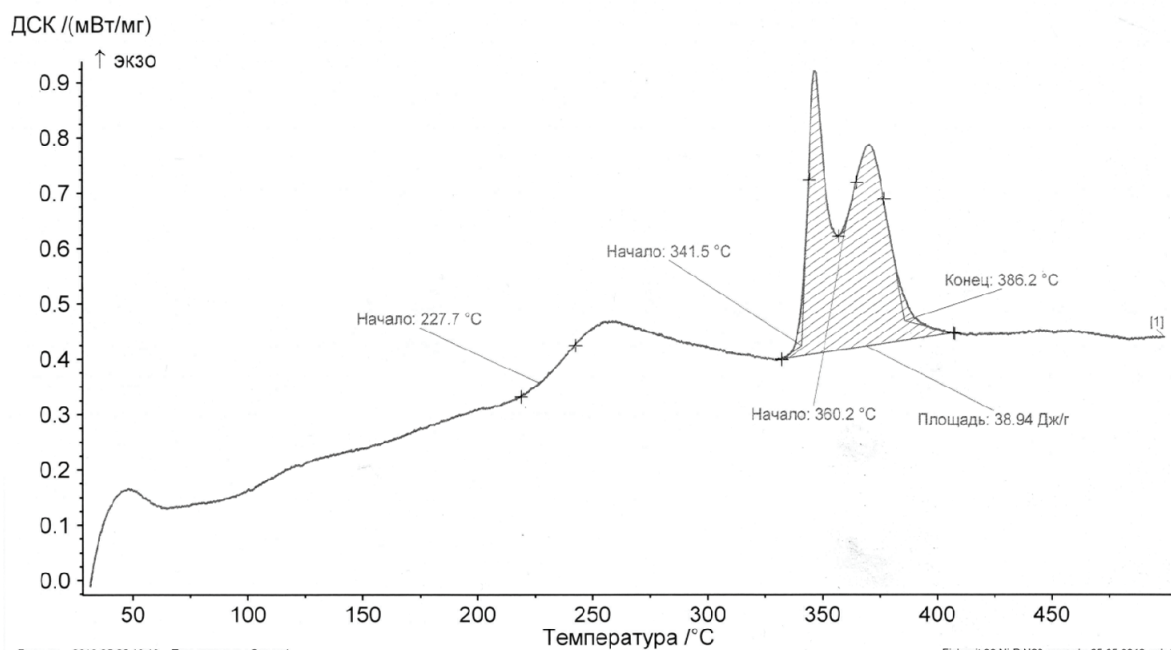


Рисунок 3. ДСК кривая аморфного сплава Ni₇₉P₂₁.

Синтез и исследование свойств аэрогеля из многослойных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена

Т.Бахия,^{1,2} Р.Х.Хамизов²

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, 119991*

²*НИЦ «АО «НПП «Радий», Москва*

Аэрогели – высокопористые материалы (сегодня лучшие показатели пористости достигают 99,9 %) с низким значением плотности и высоким показателем удельной площади поверхности, обладающие также хорошими сорбционными свойствами. Аэрогели из графена и углеродных нанотрубок обладают еще и электропроводностью, что приводит к тому, что данный материал может использоваться в упругих и гибких проводниках, проводящих полимерных композиционных материалах, для адсорбции органических веществ, в том числе, для решения экологических проблем, в суперконденсаторах, аккумуляторах, а также - в установках для опреснения воды (Capacitive Deionization (CDI)) [1].

В связи с этим **целью** нашей работы является получение электропроводящего гидрофильного и высокопористого материала, который сможет применяться в ячейках для опреснения воды.

Задачи: 1) Анализ литературных данных по методам синтеза, а также теории и практике процессов с аэрогелями с фокусом на CDI; 2) Освоение методов синтеза оксида графена и аэрогеля, в том числе, изучение литературных данных по вопросу устойчивости суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях и подбор наиболее подходящего поверхностно-активного вещества; 3) Разработка более совершенного метода синтеза аэрогеля с заменой гидразин-гидрата на стадии восстановления оксида графена на более «зеленый» реагент; 4) Разработка методики гидрофилизация аэрогеля.

Первой частью нашей работы был синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса [2]. Синтез проводили из мелкодисперсного графита воздействием сильных окислителей. Также для улучшения диспергирования оксида графена на последней стадии синтеза была применена мощная ультразвуковая обработка.

Улучшения растворимости углеродных нанотрубок в воде удалось добиться с использованием ультразвуковой обработки, исключив применение поверхностно-активных веществ, которые неблагоприятно повлияли на образование “скелета” конечного материала.

В ходе работы нами был использован по аналогии с оксидом графена «зеленый» метод восстановления [3] композиционного материала – параами D-глюкозы. Данный химический реактив заменил такой токсичный реагент как гидразин-гидрат.

Были получены граничные значения концентраций и соотношений водных суспензий оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, при которых возможно получение высокопористого электропроводящего материала (при заданных условиях).

Одной из главных проблем была гидрофилизация материала - без потери электронной проводимости. При обработке 10%-ым раствором азотной кислоты нам удалось получить материал – гидрофильный электропроводящий аэрогель, который является перспективным для создания ячеек для деионизации.

Автор для переписки

E-mail: crbakhia@list.ru.

Литература

- (1) Yoram Oren. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review). *Desalination*, **2008**, 228, 10-29
- (2) Marcano D. C.; Kosynkin D. V.; Berlin J. M.; Sinitskii A.; Sun Z.; Slesarev A.; Alemany L.B.; Lu W.; Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ASC Nano*, **2010**, 4(8), 4806–4814.
- (3) Zhao J.; Pei S.; Ren W.; Gao L.; Cheng H.-M. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ASC Nano*, **2010**, 4(9), 5245–5252.

Взаимосвязь энергетических характеристик поверхностей полимерных мембран с их транспортными свойствами

Ю.Г.Богданова, В.Д.Должикова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Разработка научных принципов разделения компонентов жидких и газовых смесей является актуальным направлением современного мембранного материаловедения. Перспективными веществами для изготовления мембран являются высокопроницаемые стеклообразные полимеры: нанопористая структура мембран самопроизвольно формируется при изготовлении полимерной пленки методом полива из раствора. Развитие синтетических подходов к созданию полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема требует разработки методик и поиск параметров, позволяющих сопоставлять и прогнозировать транспортные свойства мембран, поскольку экспериментальные методы, позволяющие охарактеризовать эти свойства, весьма трудоемки [1-3]. Структура поверхностных слоев полимерных мембран играет значительную роль в процессах транспорта и разделения газов и жидкостей, поэтому энергетические характеристики поверхностей могут выступать в качестве параметров прогноза проницаемости полимерных пленок. Экспрессным и достаточно простым в аппаратном оформлении методом определения этих характеристик является метод смачивания.

Данная работа является обобщением результатов определения энергетических характеристик поверхностей аморфных полимеров, ограниченно смачивающихся водой, на границах с воздухом и жидкими средами (водными растворами алифатических спиртов).

Показано, что величины дисперсионной составляющей поверхностной энергии полимерных пленок коррелируют с их газопроницаемостью. Установлен гомогенный режим смачивания поверхностей сплошных полимерных мембран водой, обеспечивающий корректность расчета дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии пленок с использованием экспериментальных значений краевых углов натекания тестовых жидкостей.

Разработана методика определения концентрации раствора спирта в водном растворе, соответствующая началу набухания полимерной пленки, контактирующей с раствором в процессе нанофильтрации. Для высокопроницаемых полимеров поли(4-метил-2-пентина) – ПМП – и поли[1-(триметилсилил)-1-пропина – ПТМСП определены величины межфазной энергии «полимер-жидкость», соответствующие началу набухания. Установлено, что эти величины индивидуальны для полимера и не зависят от длины углеводородного радикала спирта.

Полученные данные указывают на чувствительность краевых углов жидкостей на поверхности мембран к плотности упаковки макромолекул в поверхностных слоях.

Автор для переписки

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Благодарности

Авторы благодарят коллег из ИНХС им. А.В. Топчиева РАН: д.х.н. М.Л. Грингольц, к.х.н. В.С. Хотимского, к.х.н. А.А. Юшкина за предоставленные синтетические образцы полимеров и полимерных пленок.

Литература

- (1) Алентьев А.Ю.; Ямпольский Ю.П.; Русанов А.Л.; Лихачев Д.Ю.; Казакова Г.В.; Комарова Л.Г.; Пригожина М.П. Транспортные свойства полиэфиримидов. *Высокомол. соедин. Сер.А* **2003**, 45(9), 1–8.
- (2) Царьков С.Е.; Юшкин А.А.; Волков А.В. Нанофильтрация органических сред. *Мембраны и мембранные технологии* **2013**, 539–579.
- (3) Ямпольский Ю.П. Методы изучения свободного объема в полимерах. *Успехи химии* **2007**, 76(1), 66–87.

Новая методика определения водопоглощения мембран нафiona

Ю.Г.Богданова, В.Д.Должикова, В.Г.Сергеев

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Полимерные мембраны на основе сополимера тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера (коммерческое название нафion – Nafion) интенсивно исследуются последние 50 лет в связи с развитием топливных технологий. Химическое строение нафiona обеспечивает высокую ионную (протонную) проводимость и способность удерживать воду, что повышает эффективность переноса протонов. Известно, что транспортные свойства мембран Nafion можно регулировать с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) как на стадии приготовления мембраны, так и при модифицировании ее поверхности растворами ПАВ [1,2].

Разработана новая методика, которая позволяет изучать влияние ПАВ на водопоглощение мембран Nafion. Методика включает сочетание методов пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) – для определения транспорта воды, а также воды в присутствии ПАВ в мембрану и спектрофотометрии – для определения сорбции ПАВ. Показано, что модифицирование мембран Nafion катионными ПАВ (КПАВ) приводит к снижению водопоглощения примерно в 1,5 раза из-за блокировки сульфогрупп мембраны молекулами КПАВ. Полученный результат согласуется с литературными данными [2]. Анионное и неионогенное ПАВ не влияют на поглощение воды мембраной.

Автор для переписки

E-mail: yulibogd@yandex.ru.

Литература

(1) Xiangguo T.; Jicui D.; Jing S. Effects of different kinds of surfactants on Nafion membranes for all vanadium redox flow battery. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 19(4), 1004–1008.

(2) Грибов Е.Н.; Кривобоков И.М.; Пархомчук Е.В.; Окунев А.Г.; Спото Дж.; Пармон В.Н. Транспортные свойства нафтионовых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола. *Электрохимия* **2009**, 45(2), 211–220.

Синтез наночастиц серебра под действием СВЧ-излучения в матрице производного хитозана

В.А.Александрова,¹ А.А.Ревина,² С.А.Бусев²

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4*

Получение наночастиц (НЧ) металлов при восстановлении из ионов может быть осуществлено непосредственно в растворе полимера, при этом помимо стабилизирующей роли полимерная матрица участвует в процессе формирования НЧ металла, контролируя их размер и форму.

Основной целью представленной работы является исследование процессов формирования НЧ Ag из ионов в матрице водорастворимого производного хитозана под действием микроволнового облучения. Синтез проводили в присутствии нетоксичного восстановителя - D-глюкозы. Преимуществом микроволнового облучения является равномерный и быстрый нагрев рабочего раствора по всему объему и, как следствие, достигаемая однородность микроструктуры создаваемого материала. Для получения водорастворимого производного хитозана в его структуру вводили карбоксильные группы путем взаимодействия первичных аминогрупп хитозана с янтарным ангидридом с образованием N-сукцинилхитозана (NC-Хит).

Исследовано влияние физико-химических факторов (концентрация полимера и соли металла, продолжительность облучения, pH-среды и др.) на процессы зарождения и формирования НЧ Ag. Изучение механизма образования НЧ Ag проводили на самых ранних стадиях процесса. Для этого были выбраны различные времена экспозиции СВЧ-облучения: 20 и 30 с.

Спектрофотометрическими измерениями установлено, что для данной системы такие короткие экспозиции уже достаточны для формирования НЧ Ag. Появление характерной окраски раствора и зарегистрированные спектры оптического поглощения ($\lambda_{\text{max}}=410$ nm) подтверждают образование НЧ Ag. Необходимо отметить аномально высокую интенсивность узкой симметричной полосы поглощения полимерного раствора (400-410 nm), возникающую сразу же после короткого воздействия СВЧ-излучения. Это свидетельствует об интенсивном образовании зародышей, переходящих после прекращения СВЧ-

облучения в НЧ Ag. Для сформировавшихся НЧ Ag характерен плазмонный резонанс ($\lambda_{\text{max}}=410 \text{ nm}$). Важно, что структура полосы поглощения НЧ Ag и положение максимума полосы поглощения 410 nm сохранялись и после длительной выдержки полученных коллоидных растворов в темноте в аэробных условиях. Это подтверждает стабильность синтезированных НЧ Ag. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии получены НЧ Ag сферической формы с размерами от 3 до 19 nm в зависимости от условий синтеза. Представленные на дифрактограммах данные подтверждают кристаллическую решетку Ag.

На основе полученных данных разработан подход, позволяющий создавать стабильные НЧ Ag в матрице водорастворимого производного хитозана-НС-Хит при действии микроволнового излучения. Это открывает возможности для создания новых нетоксичных биоразлагаемых нанокомпозитов, содержащих НЧ различных металлов.

Автор для переписки

E-mail: alexandrova@ips.ac.ru.

One-Step Microwave-Assisted Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Using Oleic Acid as a Stabilizer

Egor M. Kostyukhin,^{1,2} **Igor V. Mishin**,¹ and **Nick Kanellopoulos**³

¹*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Leninsky prospect, 47, 119991, Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology MISiS, Leninsky prospect 4, Moscow 119991, Russia*

³*Materials for Energy and Environmental Applications Laboratory, Demokritos Research Center, Athens*

Iron oxide nanoparticles, particularly magnetite (Fe_3O_4), have become scientific and technological interest in the past decades. Currently, it has been used in the various fields such as catalysis, electronics, biomedical application, adsorption, magnetic separation, degradation of organic compounds, etc. [1] In most of them, it is necessary to use ultra-small (less than 10 nm) nanoparticles with excellent magnetic properties. However, preparation of that kind of nanoparticles still remains the huge challenge for chemists. As a rule, most of iron oxide preparation methods are extremely complicated for scaling up to the industrial scale because the synthesis process involves several steps requiring of increased pressure, high temperatures and much time. These limitations are overcome during the synthesis in polar solvents which absorb microwave irradiation and have the boiling temperature above the precursor decomposition temperature [2]. Preparation of nanoparticles at microwave conditions allows one to intensify the process on account of instant heating of the whole volume of the solvent. Moreover, in order to decrease crystallite size and control surface properties, various stabilizers have been used: another metal cations, carbon, starch, superficially active substances, including polymers and fatty acids.

Oleic acid in required amounts 0.16–1.58 mmol was dissolved in 0.43 mol of benzyl alcohol under stirring followed by dissolution of 1.42 mmol of iron(III) acetylacetonate. When a homogeneous solution was produced, it was placed in a laboratory microwave oven operating at 2.45 GHz (800 W) for 30 minutes at 205°C. When the synthesis was completed, the samples were cooled, then separated by a magnet, washed several times with ethanol and dried at 60°C in a baker. The effect of the oleic acid amount used in the synthesis process on the resulting product and its magnetic properties and size was estimated. The obtained nanoparticles are characterized by XRD, TEM, and magnetic measurements.

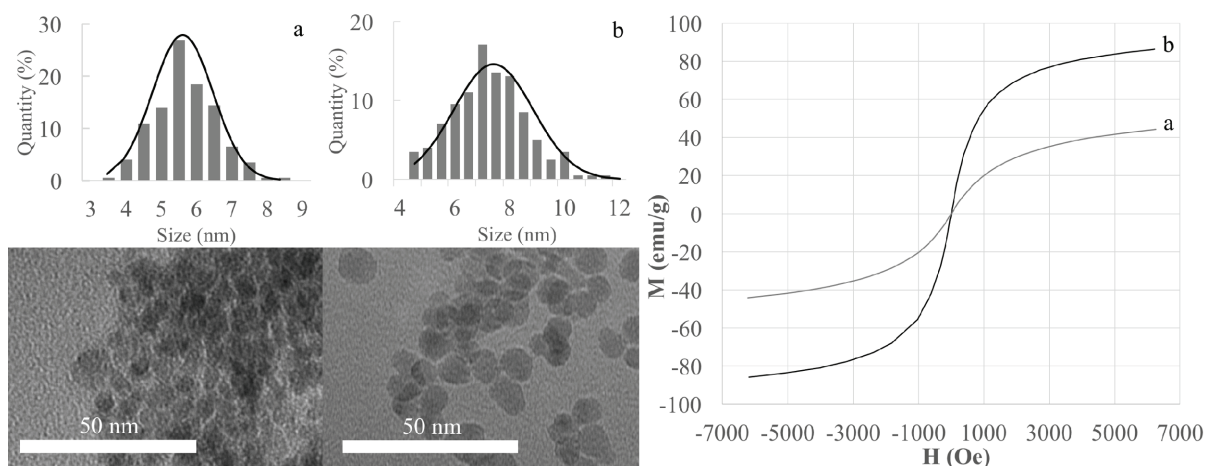


Figure 1. TEM micrographs with the size distribution curves and the magnetization curves of the prepared nanoparticles (a) without oleic acid, (b) with 2.28 mol of oleic acid per 1 mol of Fe.

Corresponding Author

E-mail: kostyuhin.egor@gmail.com.

Acknowledgment

Electron microscopy characterization was performed in the Department of Structural Studies of Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow. The work was carried out with a financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Increase Competitiveness Program of NUST «MISiS» (No. K1020150045).

References

- (1) Su C. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 322, 48–84.
- (2) Sciancalepore C.; Rosa R.; Barrera G.; Tiberto P.; Allia P.; Bondioli F. Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis of highly crystalline magnetite nanocrystals. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 140, 117–124.

Синтез дисперсионно-упрочненных никель-кобальтовых сплавов, легированных ниобием

Р.Х.Шаипов, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Для упрочнения никель-кобальтовых сплавов в настоящее время используют твердорастворное упрочнение путем легирования кобальта переходными металлами V-VI групп и дисперсное упрочнение частицами карбидов и интерметаллических фаз. В последнее десятилетие резко интенсифицировались исследования тройных систем Co-Ni-Me (Me = Al, Nb, Ta), так как фазы Ni_3Me успешно используются для упрочнения никелевых суперсплавов. Получение никель-кобальтовых сплавов, упрочненных дисперсными частицами интерметаллических фаз, предполагает, как минимум, две стадии термической обработки – гомогенизацию сплавов (около 1375 К) и дисперсионное упрочнение (около 1200 К). Поэтому для поиска оптимальных условий получения дисперсионно-упрочненных никель-кобальтовых сплавов, легированных ниобием, необходимо исследование растворимости ниобия в никель-кобальтовом твердом растворе при 1375 и 1200 К.

Для исследования микроструктуры и твердости никель-кобальтовых сплавов, легированных ниобием, были синтезированы 13 сплавов (Рис. 1). Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы термообрабатывались в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах в следующей последовательности: а) гомогенизация при 1375 К в течение 48 часов; б) первичное дисперсионное упрочнение при 1200 К в течение 24 часов; в) вторичное дисперсионное упрочнение при 973 К в течение 16 часов. Сплавы исследовали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments), а также методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах «STOE STADI P» и «ДРОН-4». Измерение твердости сплавов по Виккерсу проводили на приборе «Buehler micromet 5103».

Все полученные трехкомпонентные сплавы оказались однофазными после отжига при 1375 К и двухфазными после отжига при 1200 К (Рис. 2). При дисперсионном упрочнении сплавов № 10 – 13 при 1200 К наблюдается образование пластинчатых выделений фазы α (структурный тип Al_3Ti)

(Рис. 2, а), которые укрупняются при последующих отжигах. При первичном дисперсионном упрочнении сплавов № 1 – 4 наблюдается образование игольчатых выделений фазы α' (структурный тип Mg_3Cd), поперечный размер частиц фазы α' при этом составлял от 90 до 110 нм. После вторичного дисперсионного твердения первичные выделения α' фазы укрупняются до 180 – 200 нм, а образовавшиеся вторичные выделения составляют от 50 до 80 нм (Рис. 2, б). После каждого этапа термообработки измерялась твердость. Для сплавов из фазовой области $\gamma/(\gamma+\alpha)$ после отжига при 1375 К твердость составляла 254,3 HV_{0,1}, после отжига при 1200 К – 314,7 HV_{0,1}, а после отжига при 973 К – 372,5 HV_{0,1}. Для сплавов из фазовой области $\gamma/(\gamma+\lambda)$ после отжига при 1375 К твердость составляла 258,4 HV_{0,1}, после отжига при 1200 К – 348,7 HV_{0,1}, а после отжига при 973 К – 425,5 HV_{0,1}. Для сплавов из фазовой области $\gamma/(\gamma+\alpha')$ после отжига при 1375 К твердость составляла 249,3 HV_{0,1}, после отжига при 1200 К – 300,1 HV_{0,1}, а после отжига при 973 К – 392,5 HV_{0,1}.

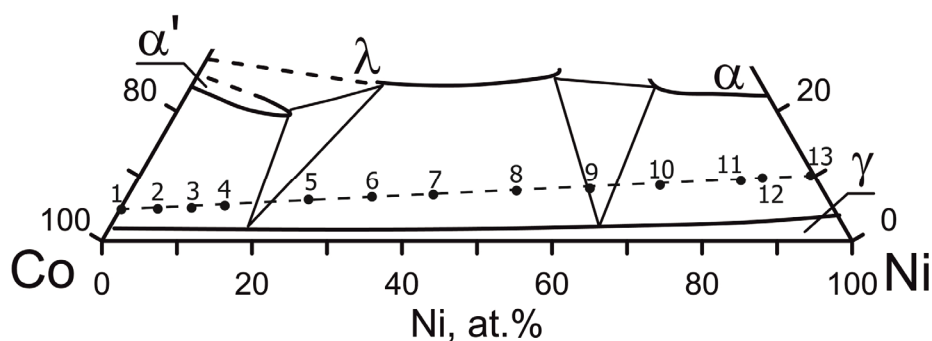
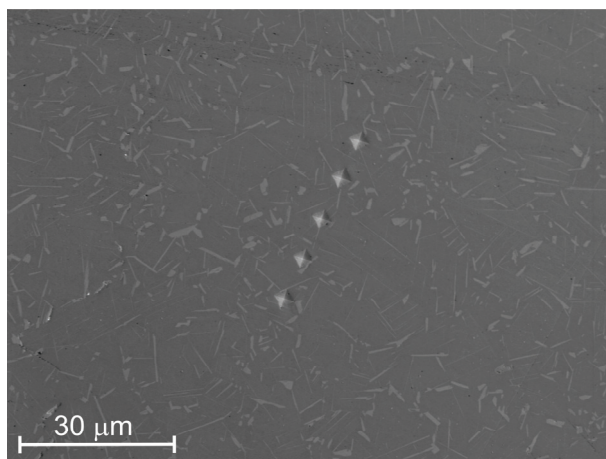
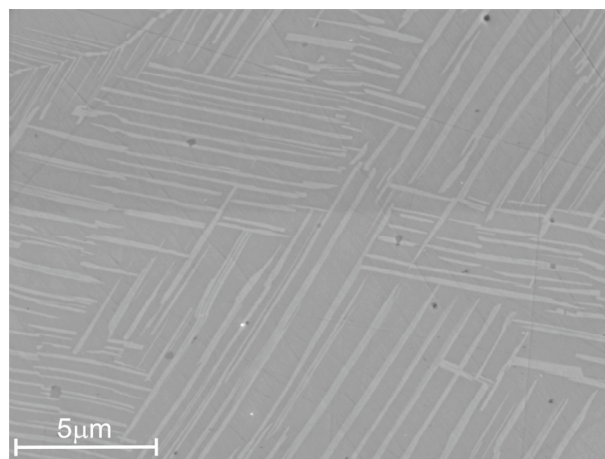


Рисунок 1. Граница никель-кобальтового твердого раствора в трехкомпонентной системе Co-Nb-Ni при 1375 К (пунктирная линия) и при 1200 К (сплошная линия).



а)



б)

Рисунок 2. Микроструктуры сплавов: а) № 12, б) № 3.

Автор для переписки

E-mail: shaipov-ramil@mail.ru.

Нанокремний: синтез и свойства

А.С.Бушмелева, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Наличие кремния в природе в огромных количествах стимулирует поиск дешевых и эффективных способов синтеза нанокремния (нк) и является актуальной задачей вследствие возможного использования нк для производства новых источников света, твердотельных лазеров, приборов оптоэлектроники и биофотоники. Ранее показано, что флуоресценция, обнаруженная впервые Ли Кенхемом для пористого кремния [1] и связанная с квантовыми размерными ограничениями в частицах нк, зависит от условий и методов их получения, а также от модифицирования поверхности нк, например, водородом, органическими соединениями или оксидами кремния переменного состава [2].

В работе использовано два подхода для синтеза частиц нк. Первый – так называемый “карбеновый” способ, при котором восстановление тетрабромсилана осуществлялось амальгамой лития в толуоле. Стабилизация нк проводилась N-гетероциклическим карбеном (ННС), получаемым из соответствующей ионной жидкости – 1,3 диметилимидазолий иодида. Факт привязки ННС к поверхности нк в данных условиях доказан ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [3]. В результате исследования образца просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) установлено, что полученная дисперсия наряду с небольшими наночастицами сферической и эллипсоидальной формы (рисунок 1а) содержит большие плоские образования с огранкой и латеральными размерами, превышающими 2,5 мкм (рисунок 1б). Элементный состав, определённый методом рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDX), показал, что обе структуры являются кремниевыми. Анализ электронной дифракции с выбранных областей (SAED) свидетельствует об аморфной природе изучаемых частиц кремния.

Второй оригинальный способ синтеза был обусловлен попыткой получения слоя или островков карбида кремния на поверхности нк, для чего к отобранному после восстановления тетрабромсилана алюмогидридом лития в глицерине коллоидному раствору добавлялся сероуглерод, и смесь кипятилась в течение 6 ч (Z155-A4). Иная модификация синтеза заключалась в непосредственной реакции в сероуглероде SiBr_4 с тем же восстановителем в течение 2 ч при 40°C (Z156-A5). Дисперсии изучены ПЭМ. После отгонки растворителей

твердое вещество выделялось в сухой камере и исследовалось методом РФА. Результаты свидетельствуют о том, что в данных условиях образуются рентгеноаморфные частицы нк, размер которых варьируется в диапазоне от 5-10 нм до 1 мкм и более.

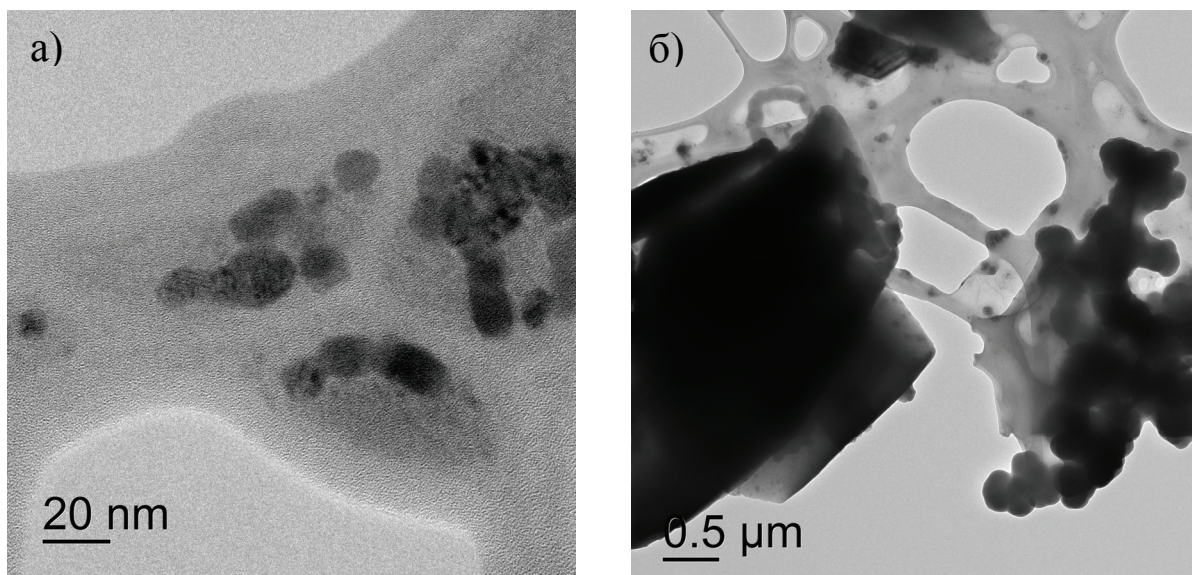


Рисунок 1. Фотографии ПЭМ наноструктур кремния, стабилизированных ННС.

Исследована фотолюминесценция (ФЛ) образцов. При длине волны возбуждения 365 нм наблюдается ФЛ в области 400-700 нм для Z155-A4 и Z156-A5. У образца, стабилизированного ННС (Z158-A7), обнаруживается ФЛ в области 400-700 нм при длине волны возбуждения 355 нм.

Автор для переписки

E-mail: albinabushmeleva@mail.ru

Благодарности

Работа поддержана РФФИ (грант 15-03-06948) и Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

- (1) Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046–1048.
- (2) Ищенко А.А.; Фетисов Г.В.; Асланов А.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, **2011**, 648с.
- (3) Захаров В.Н. Дисс. канд. хим. наук., М., **2015**, 188с.

Функционализация С=О связи карбонильных соединений в присутствии водорода на гетерогенных катализаторах

К.В.Виканова, Е.А.Редина, Г.И.Капустин

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Гидрирование карбонильных соединений позволяет получать спирты различного строения, используемые в дальнейшем в органическом синтезе, а также при производстве синтетических ароматизаторов и отдушек. Особой интерес представляет селективное гидрирование ненасыщенных альдегидов и кетонов до соответствующих ненасыщенных спиртов, которое, однако, осложнено наличием сопряженной с карбонильной группой двойной связи, которая гидрируется легче, чем связь С=О.

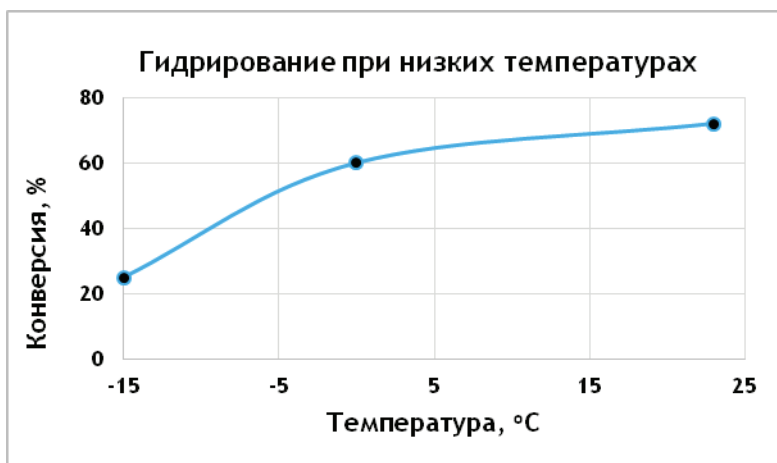
В качестве носителя для разрабатываемых катализаторов мы использовали Се-Zr смешанный оксид, поскольку эти системы характеризуются легкостью восстановления Ce^{4+} в Ce^{3+} , наличием подвижного кислорода в его кристаллической решетке и кислородных вакансий, где может происходить активация карбонильной группы субстрата. Синтез носителя проводили путем соосаждения растворов прекурсоров металлов. На полученных носителях были приготовлены монометаллические платиновые катализаторы. Синтез монометаллических катализаторов проводили методом рН-контролируемого осаждения прекурсора.

Синтезированные катализаторы были испытаны в реакциях гидрирования карбонильных соединений различного строения при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Таблица 1. Результаты гидрирования бензальдегида и коричневого альдегида

Субстрат	Бензальдегид			Коричный альдегид		
	0,1Pt/CZ	0,5Pt/CZ	1Pt/CZ	0,1Pt/CZ	0,5Pt/CZ	1Pt/CZ
Катализатор						
Конверсия, %	14	77	83	15	85	85
Селективность, %	100	100	100	71	80	92

* Условия реакции: Т – 20 °С, Р – атмосферное, растворитель – EtOH, конц. субстрата – 0,2 М, объем смеси – 1,5 мл, масса кат-ра – 50мг, время реакции – 2 часа



Условия реакции:
катализатор - 1% Pt/CZ,
Р – атмосферное,
растворитель – EtOH,
конц. субстрата – 0,2 М,
объём смеси – 1,5 мл,
масса кат-ра – 50мг, время
реакции – 2 часа

Рисунок 1. Гидрирование гексаналя при низких температурах.

В ходе исследований методом ТПВ-Н₂ было обнаружено, что катализатор 1% Pt/CZ способен к поглощению водорода уже в области температур -50-25°C. Данный катализатор был испытан в гидрировании 1-гексаналя при -15-25°C (рис. 1). На катализаторе 1% Pt/CZ даже при температуре -15°C конверсия 1-гексаналя в 1-гексанол составила 23%.

Автор для переписки

E-mail: ks.vikanova@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-50-00126.

Синтез наночастиц железа и их свойства в реакции гидрирования непредельных соединений

А.А.Шестеркина,¹ О.А.Кириченко,¹ Е.В.Шувалова,¹ Л.М.Козлова,¹
А.А.Стрелкова,^{1,2} О.П.Ткаченко,¹ И.В.Мишин,¹ W.Gruenert³

¹*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва
Ленинский проспект, 47, 119991*

²*Московский технологический университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, проспект Вернадского, 78, 119454*

³*Ruhr University, Germany*

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является селективное гидрирование непредельных углеводородов. Традиционно в данном процессе используют гетерогенные катализаторы на основе платиновых металлов. Однако эти системы, несмотря на высокую активность и селективность действия, обладают рядом существенных недостатков, такими как высокое содержание благородного металла (4-9 масс.%), а следовательно высокая стоимость таких систем, быстрая дезактивация в ходе реакции и токсичность (например, катализатор Линдлара - 5%Pd/CaCO₃, ингибированный комплексами свинца). Таким образом, актуальной задачей современного катализа является поиск новых подходов к созданию более доступных, эффективных и экологически безвредных каталитических систем [1]. Катализаторы на основе наночастиц железа вызывают значительный интерес, поскольку этот элемент широкодоступен, обладает низкой стоимостью, не токсичен.

Нами предложены нанесенные монометаллические Fe/SiO₂ и биметаллические Fe-Pd/SiO₂ катализаторы для реакций жидкофазного гидрирования фенилацетилена до стирола и диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола. Синтез образцов Fe/SiO₂ осуществляли методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором триоксалаатоферратоаммония с последующей сушкой, прокаливанием при 250-500°C и восстановлением образцов в токе водорода при 500°C. Биметаллические Fe-Pd образцы были приготовлены совместной пропиткой по влагоемкости силикагеля водными растворами (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂. Образцы также подвергались различным термическим обработкам.

Нами впервые показано, что нанесенные оксидные (менее 5 нм) и металлические наночастицы железа катализируют гидрирование тройной связи С-С в жидкой фазе. Полное гидрирование фенилацетилена до

стирола протекает при температуре 80-100°C и давлении H_2 1.3 МПа. Селективность образования стирола зависит от температуры реакции, условий термической обработки образцов и может достигать 80% при полной конверсии фенилацетилена.

Добавление всего 0.05-0.1 мас.% Pd к монометаллическому FeOx/SiO₂ образцу позволяет проводить жидкофазное гидрирование ФА при комнатной температуре и атмосферном давлении с селективностью по стиролу 91% при полной конверсии ФА. Каталитические свойства биметаллических катализаторов Fe-Pd зависят от способа синтеза, от условий термической обработки образцов и выбранного растворителя [1,2].

Также синтезированные биметаллические Fe-Pd наночастицы показали высокую активность и селективность в реакции гидрирования ацетиленового спирта – диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) – при атмосферном давлении и комнатной температуре. Селективность образования диметилвинилкарбинола при полной конверсии ДМЭК составила 95% на восстановленном образце с содержанием благородного металла всего 0.1 масс.%.

Все синтезированные серии катализаторов охарактеризованы современными физико – химическими методами анализа, такими как термопрограммированное восстановление (ТПВ- H_2), TEM, SEM, XRD, TG-DTA.

Автор для переписки

E-mail: anastasiia.strelkova@mail.ru

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.

Литература

(1) Шестеркина А. А., Козлова Л. М., Кириченко О. А., Капустин Г. И., Мишин И. В., Кустов Л. М., *Известия АН. Сер. хим.*, **2016**, 2, 432.

(2) Shesterkina A.A.; Kirichenko O.A.; Kozlova L.M.; Kapustin G.I.; Mishin I.V.; Strelkova A.A.; Kustov L.M.; *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 228-230.

MW-irradiation as an efficient way for preparation of MOF carriers of Co/Rh catalysts for hydroformylation and Fisher-Tropsch synthesis

Vera Isaeva^{1,2} and Andrey Tarasov^{1,2}

¹*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Leninsky prospect, 47, 119991, Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology "MISiS" Leninsky prospect, 4, 119991 Moscow, Russia*

During the last decade the metal-organic frameworks (MOFs) received a considerable attention as heterogeneous catalyst carriers, which enable fine tuning their activity and selectivity. In particular, the high surface area and narrow pore distribution make MOFs as very promising host matrices for stabilization of the active metal nanoparticles. Furthermore, some NPs@MOFs nanohybrids demonstrate increased catalytic activities due to the confinement effect of the MOF crystalline pore structure which prevents metal nanoparticles from sintering. Our work aims at investigation of the nanostructured catalysts based on microporous framework MIL-53(Al) (Al(OH)bdc, bdc = benzene-1,4-dicarboxylate) in practically important reactions of hydroformylation and Fisher-Tropsch synthesis (FTS). We selected this thermally stable metal-organic material as host matrix for Rh and Co nanoparticles deposition because the studied catalytic processes are carried out at elevated temperature and pressure.

Moreover, the catalyst preparation involves metal precursor reduction under severe conditions, i.e. hydrogen treatment at 400°C. MIL-53(Al) matrix samples were prepared by convenient solvothermal synthesis (220°C, 72 h) and original MW-assisted procedure (120°C, 25 min, atmospheric pressure).

The novel heterogeneous systems have been proven as efficient catalysts for hydroformylation and FTS reactions. The performances of Rh/Co@MIL-53(Al) hybrids depend remarkable on the preparation procedure of the metal-organic carrier. Using as a carrier of MIL-53(Al) material obtained by MW-assisted synthesis results in an enhanced activity and selectivity of the catalysts in the studied processes.

Corresponding Author

E-mail: v_isaeva@inbox.ru.

Acknowledgment

The work was carried out with a financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Increase Competitiveness Program of NUST «MISiS» (No. K1020150045).

Полиэлектролиты как эффективные стабилизаторы наночастиц оксидов железа

М.Ю.Горшкова,¹ И.Ф.Морозова,¹ Г.А.Шандрюк,¹ Б.Л.Пашалиев²

¹*Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29, 119991*

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, Москва, Ленинские горы, дом 1, 119991*

Магнитные наночастицы (МНЧ) представляют большой интерес для применения в различных областях науки и техники, в том числе в медицине, где их основным перспективным применением является диагностика, а именно использование МНЧ в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Кроме того, описано применение МНЧ для доставки лекарственных веществ и генетического материала. Необходимым условием для биомедицинского применения МНЧ является совместимость с биологическими средами и стабильность в них. Для стабилизации МНЧ используются как низкомолекулярные так и полимерные лиганды различной природы. Применение полиэлектролитов в качестве стабилизаторов МНЧ имеет ряд преимуществ. Так, высокий заряд на поверхности частиц, возникающий в результате покрытия полимерами, несущими заряженные группы, обеспечивает стабильность и совместимость с физиологическими средами и придание рН-чувствительности, а также позволяет осуществлять дальнейшую модификацию поверхности частиц. Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности применения в качестве эффективных стабилизаторов МНЧ полиэлектролитов разного типа: поликатиона – кватернизованного хитозана (МХТ), обладающего растворимостью во всем диапазоне рН; полианиона – гидролизованного сополимера малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром (сополимер ДИВЭМА). Выбор полиэлектролитов для стабилизации МНЧ определяется комплексом их свойств, а именно биологической активностью и низкой токсичностью, а также показанной ранее перспективностью использования в качестве основы систем доставки лекарственных веществ и нуклеиновых кислот [1,2]. Магнитные наночастицы оксида железа, получали методом соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочных средах. Полученные НЧ согласно данным рентгенофазового анализа представляли собой магнетит – сложный оксид железа Fe_3O_4 и имели размер, рассчитанный по методу Вильямса-Холла, равный 9 нм. Стабилизированные полиэлектролитами МНЧ получали смешением компонентов в водных средах; отделяли нерастворимые фракции;

исследовали выделенные супернатанты. Метод ИК-Фурье спектроскопии подтверждает включение в стабилизированные МНЧ оксидов железа и полимеров – МХТ, или сополимера ДИВЭМА. Стабилизированные МНЧ в зависимости от типа использованного стабилизатора, соотношения компонентов и среды распределения имели размеры от 60 до 200 нм и $PDI \leq 0,2$. Заряд частиц определялся зарядом полииона - для частиц стабилизированных полианионом - ДИВЭМА – 36; поликатионом – МХТ +30. Содержание оксида железа в МНЧ определяли по данным УФ-спектроскопии и ТГА. Показано, что применение в качестве стабилизатора МНЧ полимерной кислоты – сополимера ДИВЭМА позволяет получать МНЧ содержащие до 40 % масс. Fe_3O_4 , а при использовании поликатиона – только 10%. Стабилизированные МНЧ сохраняли стабильность при комнатной температуре. Так, размеры исходных МНЧ составляли 78 нм; через месяц хранения практически не изменяются - 72 нм.

Полученные данные могут послужить основой для разработки контрастных материалов для МРТ.

Автор для переписки

E-mail: mgor@ips.ac.ru

Литература

(1) Izumrudov V.; Volkova I.; Gorshkova M. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 3302.

(2) Faizuloev E.; Marova A.; Nikonova A.; Volkova I.; Gorshkova M.; Izumrudov V. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 89, 1088.

Перспективные нанолечения на основе металл-органических каркасных структур

А.И.Куделин¹, В.И.Исаева²

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991*

Нетоксичные наноразмерные носители лекарств важны для медицины. Некоторые металл-органические каркасные структуры (MOF) обладают преимуществами перед другими материалами в этой области, например, высокой полезной нагрузкой и простотой модифицирования поверхности [1].

Для выбора подходящих систем для синтеза полезно знать энергию связи «молекула–поверхность MOF», которую моделируют на уровне теории функционала плотности [2].

В качестве исследуемого материала использовали MOF на основе Mg и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (CPO-27-Mg) и 27 известных лекарств, которые изучали с помощью функционала PBEsol-D3, реализованного в программном пакете CP2K. На основе полученных данных показано, что CPO-27-Mg можно применять как носитель для циклосерина, метформина, гидроксикарбамида, фторурацила и ацетилцистеина.

Автор для переписки

E-mail: kudelin.anton@gmail.com.

Литература

(1) Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R.

Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 172–178.

(2) Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N., Balas F., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774–6780.

New Method of Synthesis of Complex Oxides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ Using Beta-cyclodextrin

Anna Fedorova, Evgeniya Fatula, Yury Dobrokhoto, Tatyana Shatalova and Igor Morozov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

Mesoporous SiO_2 is a porous material that can be applied as a support for catalysts due to its large surface area (up to $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) and low reactivity. Among the catalysts of Ox/Red processes (e.g. oxidation of CO and reduction of the nitrogen oxides) the system $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ attracts high attention because of its high oxygen capacity and great oxygen conductivity that can be connected with reversible transition $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. But the existing methods of synthesis do not permit to obtain complex oxides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ with large surface area. So it is very interesting to synthesize complex system $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ which can combine properties both SiO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. There is a description of synthesis of such materials, but the methods proposed in literature are very complicated [1].

In this work we propose a new method of synthesis of complex oxides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 - \text{SiO}_2$ using beta-cyclodextrin. Beta-cyclodextrin is a macrocyclic oligosugar composed of seven glucosidic units. The important property of beta-cyclodextrin is its ability to form columnar structures in aqueous solution. Due to this property this compound can be used as template for the preparation of porous oxide materials. The efficiency of beta-cyclodextrin using was demonstrated earlier on the example of preparation of mesoporous silica [2].

In this work we investigated the influence of the initial compounds on the properties of complex oxides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 - \text{SiO}_2$. The synthesis was carried out by the following way. First, tetraethoxysilane (TEOS) was hydrolyzed in the presence of 0.1 M HCl (molar ratio $\text{TEOS}:\text{HCl} = 100:1$) at 25°C for 2 h with stirring. Then the aqueous solution containing beta-cyclodextrin, urea and the precursors for $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ was added dropwise with vigorous stirring to the solution of hydrolyzed TEOS. Cerium and zirconium nitrates and chlorides were used as precursors. Urea was used in order to increase the solubility of beta-cyclodextrin. After stirring for 1 h the colloid solution was kept at 25°C for 2 weeks which allows the gel to form and age. All samples were dried at 120°C for 24 h and then annealed at 600°C for 2 h.

The oxide samples obtained were investigated by XRD analysis. Also measuring of their specific area was carried out by BET method. Thermal

decomposition of gels was investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis.

The temperatures of the end of gels decomposition and cerium and zirconium precursors decomposition are presented in Table 1. It can be seen that gels prepared using cerium nitrate have the lowest decomposition temperatures which are lower than the temperature of cerium nitrate decomposition. But in these cases the decomposition proceeds very fast and has almost explosive character. At the same time gel obtained using cerium and zirconium chlorides has the highest decomposition temperature which is higher than the decomposition temperatures of both cerium and zirconium chlorides. It can be suggested that the change of decomposition temperatures takes place because of mutual influence of cerium and zirconium precursors and beta-cyclodextrin and urea.

Table 1. Temperatures of thermal decomposition of samples

Sample	T_{end}^* , °C
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$	480
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$	305
$\text{CeCl}_3 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$	480
gel prepared using Ce nitrate	255
gel prepared using Zr nitrate	375
gel prepared using Ce and Zr nitrates	265
gel prepared using Ce nitrate and Zr chloride	500
gel prepared using Ce and Zr chlorides	545

Thus in our work we propose a new method of synthesis of complex oxides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 - \text{SiO}_2$. This method is simple and permits to obtain mesoporous samples with high specific surface area.

Corresponding Author

E-mail: fedorova@inorg.chem.msu.ru.

References

- (1) R. Bacani, T.S. Martins M.C.A. Fantini, D.G. Lamas. Structural studies of mesoporous $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ and $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ mixed oxides for catalytical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 671, 396–402.
- (2) Jin-Yu Zheng, Jie-Bin Pang, Kun-Yuan Qiu, Yen Wei. Synthesis of mesoporous silica materials via nonsurfactant templated sol-gel route by using mixture of organic compounds as template. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2002**, 24, 81-88.

Получение композитного катализатора на основе пористого фехраля с нанесенной платиной и его каталитические свойства в реакции парциального окисления метана

**Н.В.Рюот,¹ О.К.Лебедева,¹ Д.Ю.Культин,¹ А.Л.Тарасов,²
L.Kiwi-Minsker³**

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991*

³*EPFL, Switzerland*

В последнее время особый интерес представляют катализаторы на металлических носителях, находящие применение в сильно экзотермических процессах, таких как парциальное окисление метана [1]. Металлические носители (сетка, фольга) с нанесенными на них металлами (палладий, никель) перспективны для использования в качестве катализаторов получения синтез-газа по реакции парциального окисления метана (ПОМ) [2]. Фехраль имеет высокую температуру плавления и коррозионноустойчив на воздухе, а также в окислительных и углеродсодержащих средах и поэтому может быть использован как носитель для композитного катализатора.

Целью настоящей работы явилось получение низкопроцентных композитных катализаторов на основе платины, электрохимически осажденной на пористые листы фехраля (ПЛФ) и каталитических данных по парциальному окислению метана на этих катализаторах.

Для исследования влияния состава и структуры носителя проводили электрохимическое анодирование ПЛФ в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере воздуха при комнатной температуре в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бистрифлатимид [BMIM][NTf₂]. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Процедура электрохимического модифицирования поверхности ПЛФ с применением ионных жидкостей в условиях анодного воздействия (тока, времени), приводящих к получению различных структур на поверхности ПЛФ была подробно рассмотрена в работе [3]. Композитный катализатор получали электроосаждением в гальваностатическом режиме на заранее подготовленную модифицированную поверхность ПЛФ платины из 1%-го водного раствора H₂PtCl₆, подкисленного HCl. Масса осажденной платины

составляла не более 1% по массе всего образца катализатора. Массу и морфологию поверхности осажденной платины варьировали с помощью плотности тока и времени осаждения. Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO EVO-50 XVP (Karl Zeiss). Элементный состав определяли с помощью энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с использованием детектора INCA energy 350 (Oxford Instruments) при 15 кV. Каталитические испытания образцов были проведены в процессе окислительной конверсии метана при температурах 700-1000°C. Условия каталитических испытаний, наиболее соответствующих реакции парциального окисления метана, были выбраны на основании исследований, проведенных в работе [2].

При низких температурах (700°C) преобладает реакция полного окисления метана с образованием CO₂. При увеличении температуры до 900°C примерно в четыре раза возрастает конверсия метана и селективность по СО. Активность композитного катализатора в реакции парциального окисления метана высока и не зависит от времени предобработки носителя в соляной кислоте. Для композитного катализатора с содержанием платины 0.2±0.5% (вес) при практически полной конверсии метана (выше 90%) качество синтез-газа удовлетворяет условиям последующего синтеза, например, метанола. По-видимому, высокая каталитическая активность определяется наибольшим значением дисперсности платины на этом образце.

Автор для переписки

E-mail: natalia_root@mail.ru

Благодарности

Исследование было выполнено при поддержке Минобрнауки России (проект № RFMEFI61614X0012).

Литература

(1) Kustov L.M. Structured Catalysts on Metal Supports for Light Alkane Conversion. In: *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*. Ed. by Kanellopoulos N., L.: Taylor & Francies, **2014**.

(2) Тарасов А.Л.; Кустов Л.М. Парциальное окисление метана в синтез-газ на катализаторах на основе ячеистых металлических носителей. *Катализ в промышленности* **2012**, 6, 7-13.

(3) Кустов Л.М.; Лебедева О.К.; Культин Д.Ю.; Роот Н.В.; Казанский В.Б. Электрохимическое модифицирование стали наночастицами платины. *Докл. АН* **2016**, 470(6), 666-670.

Разработка наноразмерных каталитических систем для реакций гидрирования-дегидрирования *мета*-терфенила

А.Н.Каленчук^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Постоянное повышение экологических стандартов стимулирует интерес к альтернативным источникам энергии, в том числе на основе водородных топливных элементов. Необходимым условием для их практического применения является разработка современных эффективных методов хранения и получения чистого водорода. Примером нового подхода является использование в качестве систем хранения конденсированных ароматических соединений с высокой ёмкостью по водороду (выше 7 мас. %), обладающих способностью к обратимым реакциям гидрирования-дегидрирования [1]. Для обеспечения максимальной ёмкости хранения и скорости подачи химически чистого водорода на топливный элемент ключевую роль играет разработка эффективных каталитических систем.

Закономерности превращения полициклических ароматических углеводородов в среде водорода изучали на примере гидрирования *мета*-терфенила и дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила. Каталитическое насыщение водородом до получения полностью гидрогенизированного продукта проводили с перемешиванием реакционной массы в лабораторном автоклаве высокого давления марки PARR-5500 при температуре 180°C и давлении 70 атм. Дегидрирование полученного пергидро-*мета*-терфенила (с содержанием не ниже 99.5%) проводили в проточном каталитическом реакторе при температуре 320°C и объёмной скорости 1 ч⁻¹. Полноту обеих реакций определяли хроматографически [2]. В качестве катализатора использовали катализаторы с разным содержанием активных компонентов (Pt, Pd, Ni, Cr), по-разному нанесённые на оксид алюминия и углеродные носители. Комплексное изучение морфологии поверхности образцов катализаторов проводили с помощью FE-SEM и FE-STEM методов сканирующей электронной микроскопии на электронных микроскопах Hitachi SU8000 и JEOL JSM-6390. Размер частиц и дисперсность определяли методом хемосорбции с помощью микроанализатора ASAP 2020. Сопоставление

данных каталитических экспериментов по гидрированию *мета*-терфенила и дегидрированию пергидро-*мета*-терфенила с данными инструментальных методов показало корреляцию конверсий обеих обратимых реакций с микроструктурой используемых катализаторов.

Автор для переписки

E-mail: akalenchuk@yandex.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-50-00126.

Литература

(1) Каленчук А.; Богдан В.; Кустов Л. Сравнение активности катализаторов в реакции дегидрирования пергидро-*м*-терфенила. *Катализ в промышленности* **2014**, 6, 59–63.

(2) Каленчук А.; Богородский С.; Богдан В. Кинетические и термодинамические параметры выделения водорода в реакции гетерогенно-каталитического дегидрирования *cis*- и *trans*-изомеров пергидро-*м*-терфенила. *Журн. физ. химии* **2016**, 90, 1447-1451.

Стеновые доклады

Синтез мезопористого цеолита ZSM-5 и влияние мезопористости на свойства катализаторов селективного превращения метана в ароматические углеводороды

С.А.Михайлов

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Синтез мезопористого цеолитного носителя для процесса высокоселективного превращения метана в ароматические углеводороды на катализаторе с увеличенной доступностью активных центров является объектом многих исследований [1-4]. Формирование вторичной мезопористости в цеолитной матрице может повышать дисперсность молибдена в пористой структуре и увеличивать активности катализаторов.

Целью данной работы явился синтез цеолитов типа MFI (ZSM-5) со вторичной мезопористой структурой, образованной при введении нанопорошка углерода в качестве вторичного темплата на стадии приготовления кристаллизационного геля, сравнение физико-химических свойств синтезированных цеолитов с коммерческим ZSM-5, а также катализаторов Mo/ZSM-5-комм., Mo/ZSM-5 и Mo/ZSM-5M, содержащие 4 мас. % Mo, приготовленных на их основе.

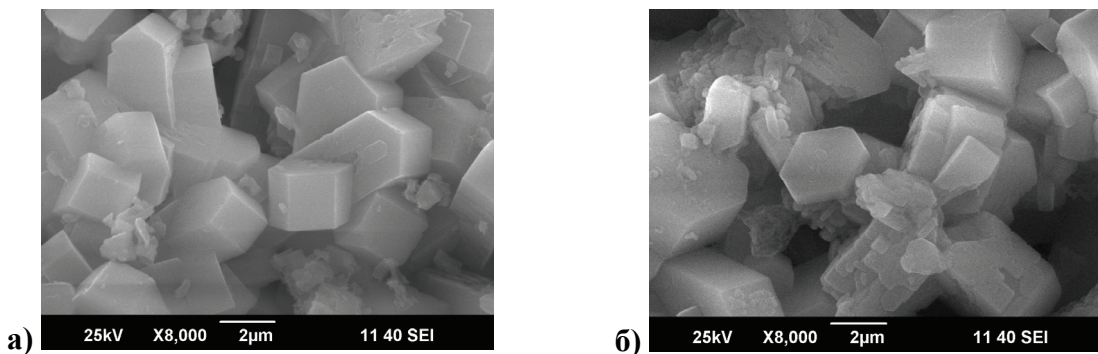


Рисунок 1. Микрофотографии образца микропористого ZSM-5 (а) и мезопористого ZSM-5M (б), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы микропористого ZSM-5 и мезопористого ZSM-5M являются цеолитами типа MFI и обладают высокой кристалличностью (95%). Создание мезопористой структуры не изменяет морфологии кристаллов. При этом средний диаметр кристаллитов цеолитов ZSM-5 и ZSM-5M составляет около 1.5 мкм (рисунок 1).

Использование в процессе синтеза вторичного мезотемплата способствует увеличению общего объема пор вследствие увеличения объема мезопор с 0.03 до 0.06 см³/г. Наличие мезопористой структуры цеолита в катализаторе Mo/ZSM-5M способствует большей локализации молибдена в мезопорах, о чем свидетельствует уменьшение атомного отношения Mo(3d)/Si с 0.719 до 0.592. При этом наблюдается увеличение средней конверсии метана и выхода ароматических углеводородов (таблица 1).

Таблица 1. Свойства образцов Mo/ZSM-5-комм., Mo/ZSM-5 и Mo/ZSM-5M и средние показатели работы катализаторов (1 атм, 1000 ч⁻¹, 700°С, время испытаний – 12 ч.)

Катализатор	Объем мезопор носителя, см ³ /г	Атомное отношение Mo(3d)/Si	Конверсия метана, %	Выход ароматических углеводородов, %
Mo/ZSM-5-комм.	0.02	0.958	5.0	3.7
Mo/ZSM-5	0.03	0.719	8.0	6.7
Mo/ZSM-5M	0.06	0.592	9.5	7.5

Таким образом, создание вторичной мезопористости в структуре цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора и повышает диффузию продуктов реакции из порового пространства, способствуя повышению активности катализаторов ароматизации метана.

Автор для переписки

E-mail: n9268218870@mail.ru

Литература

- (1) Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 166, 3–19.
- (2) Egeblad K., Christensen C.H., Kustova M., Christensen C.H. Templating Mesoporous Zeolites. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 946-960.
- (3) Meng X., Nawaz F., Xiao F.-S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. *Nano Today*. **2009**, 4, 292-301.
- (4) Perez-Ramirez J., Christensen C. H., Egeblad K. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2530–2542.

Возможность получения наноструктур в сплавах алюминия с молибденом и цирконием

Н.Л.Зверева, Е.Ф.Казакова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Применение современных методов технологической обработки (лазерная обработка, катодное напыление, спинингование и др.), позволяющих достичь скорости охлаждения 10^9 К/с, приводит к появлению метастабильных фаз, в том числе пересыщенных твердых растворов (ПТР) [1]. Их последующий распад по специально подобранному режиму приводит к выделению упрочняющих интерметаллидных фаз в очень мелкодисперсном состоянии, вследствие чего существенно возрастают прочностные и другие эксплуатационные характеристики [2].

Рассматривая процесс выделения равновесной фазы из твердого раствора, необходимо отметить существование двух возможных механизмов процесса: спинодальный распад и распад по механизму образования и роста зародышевой фазы. В случае спинодального распада энергия активации процесса нулевая. В случае нисходящей диффузии для осуществления изменений в твердом растворе, происходящих путем зарождения и роста фазы, необходимо преодоление энергетического барьера образования новой фазы. Эта энергия тем больше, чем больше несоответствие кристаллических структур зародыша и матрицы.

Для расчета величины эффективной энергии активации по данным ДТА применяют уравнение Киссинджера, связывающее различные скорости нагрева сплавов, температуру пика кривой и энергию активации процесса:

$$d \ln (\Phi_{\text{нагр.}}/T_m^2) / d (1/T) = -E_{\text{акт.}}/R, \quad (1)$$

где $\Phi_{\text{нагр.}}$ – скорость нагрева; T – температура максимума.

В настоящей работе для расчета величины эффективной энергии процесса распада ПТР и выделения новой фазы использованы данные ДТА, полученные при скорости нагрева 50, 100, 200 К/мин. Величины эффективной энергии активации распада ПТР и образования новой фазы, рассчитанные по уравнению (1), приведены в таблице.

Состав, ат%.		Скорость нагрева, К/мин.				E _{акт.} , кДж/моль
Al	Mo	Zr	50	100	200	
99,60	0,30	0,10	1032	656	623	37,4 ± 0,4
99,00	0,75	0,25	1000	593	630	35,3 ± 0,5

Исследование выделения равновесной фазы MoAl_{12} с помощью рентгенофазового анализа показало, что MoAl_{12} выделяется как за счет распада ПТР, так и в результате распада метастабильной фазы MoAl_5 .

Выделение равновесной фазы ZrAl_3 также зависит от температуры отжига: при 470 К отмечено появление фазы ZrAl_3 после 96 часов отжига, при 570 К – 72 часа и при 670 К – 36 часов соответственно. В условиях данного эксперимента выделения фазы MoAl_6 не обнаружено. Вероятно, это связано с кратким временем появления и распада фазы MoAl_6 .

Автор для переписки

E-mail: zvereva.nl@yandex.ru.

Литература

(1) Zvereva N.L.; Kazakova E.F.; Dmitrieva N.E. Phase Transformations in Rapidly Quenched Al–Cr–Zr Alloys during Heat Treatment. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2017**, 91(2), 278-281.

(2) Fishgoit L.A.; Kazakova E.F.; Safonov V.A.; Dmitrieva N.E.; Dunaev S.F. Comparison of corrosion properties of equilibrium and fast-quenched Al-Fe-V alloys in chloride-containing solution. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2015**, 51(2), 257-261.

Зависимость механических свойств аморфных сплавов на основе системы Zr-Al-Ni-Cu от состава

**Н.Е.Дмитриева,¹ К.Б.Калмыков,¹ С.Ф.Дунаев,¹ К.С.Кравчук,²
Д.М.Кондратьев³**

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ)

³ЦНИИчермет им. И.П.Бардина

Аморфные сплавы находят широкое применение в качестве конструкционных и композиционных материалов. Ранее [1, 2] на основе данных о строении изотермического сечения диаграммы состояния системы Zr-Al-Ni-Cu при 1123 К была определена область существования жидкой фазы состава $Zr(58,0)Al(13,5 - 19,5)Ni(7,4 - 13,5)Cu(15,0)$ с максимальной стеклообразующей способностью, перспективная для синтеза объемных аморфных сплавов. Целью данной работы явилось исследование зависимости физических свойств аморфных сплавов из данной области в от состава.

Образцы готовили в индукционной печи с последующей закалкой в ледяной воде, при этом получали материал в виде трубки диаметром 15 мм и толщиной стенок 0,2 мм в аморфно – кристаллическом состоянии. Составы представлены в таблице.

№ сплава	Состав, ат.%			
	Al	Ni	Cu	Zr
1	18	9	15	58
2	16	11	15	58
3	15	12	15	58
4	14	13	15	58

Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO EVO 50XVP, энергодисперсионного микроанализа (детектор INCA ENERGY 350), дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Jupiter STA 449 F1, рентгенофазового анализа на установке ДРОН-4 ($CuK\alpha 1$ Ge (111)–монокроматор). Твердость, модуль, упругости и рельеф поверхности исследовали на приборе «НаноСкан-4D» методом инструментального индентирования. Исследованы твердость и модуль упругости кристаллической и аморфной составляющей материала.

Температура начала расстекловывания образцов, твердость и модуль упругости уменьшаются с ростом концентрации алюминия, рисунок 1.

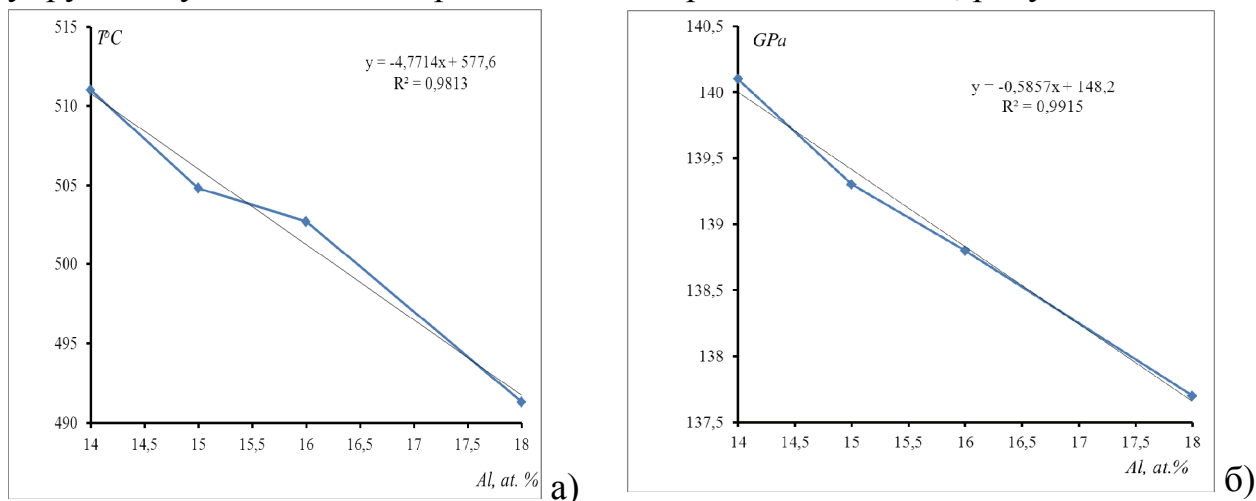


Рисунок 1. Температура начала расстекловывания (а), модуль упругости (б).

Сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ показали, что образцы содержат некоторое количество кристаллической составляющей. Состав кристаллической фазы по данным энергодисперсионного анализа практически не обличается от аморфной матрицы. Однако, твердость и модуль упругости кристаллической фазы несколько выше. На это указывает рельеф поверхности, образовавшийся при полировке образцов, рисунок 2. Выделения кристаллической фазы выступают над аморфной матрицей на высоту около 100 нм.

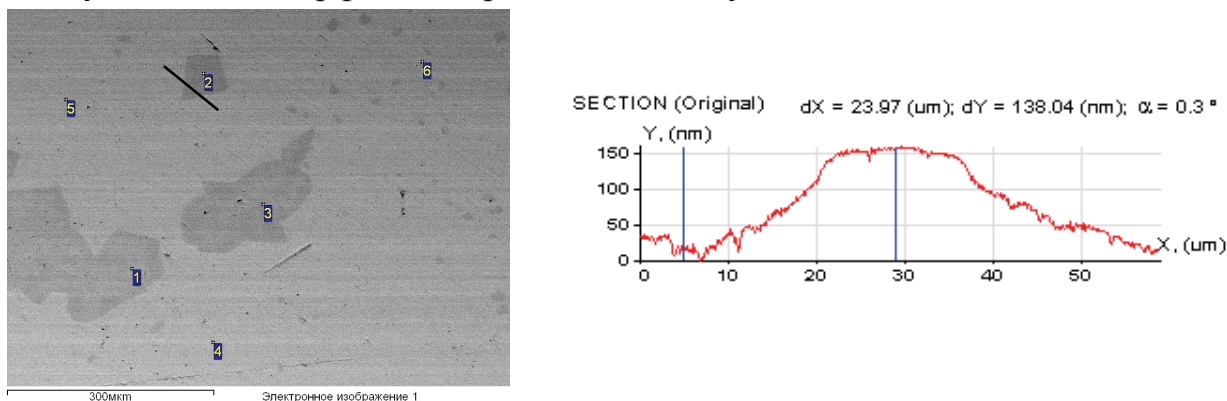


Рисунок 2. Микроструктура и рельеф поверхности образца № 2.

Автор для переписки

E-mail: nnn19@yandex.ru.

Литература

- (1) Kalmykov K.B.; Dmitrieva N.E.; Dunaev S.F.; Kondratiev D.M. Phase equilibria in the Al–Ni–Cu–Zr system at 1123 K and more than 30 atomic percent of zirconium. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2014**, 55(6), 351-359.
- (2) Dmitrieva N.E., Kalmykov K.B., et al. in *Proceedings of the 3rd International Symposium Nanomaterials and the Environment (MSU, Moscow)*, **2016**, 66.

Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола

А.А.Стрелкова,^{1,2} О.А.Кириченко,¹ Л.М.Козлова,¹ А.А.Шестеркина,¹ Г.И.Капустин,¹ И.В.Мишин

¹ *Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991*

² *Московский технологический университет имени М. В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 78, 119454*

Селективное гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) и других ацетиленовых спиртов является важнейшим процессом получения ценных компонентов парфюмерных композиций, а также витаминов А и Е. Традиционно для данного процесса в качестве катализатора гидрирования применяют катализатор Линдлара – 5%Pd/CaCO₃, ингибированный комплексами свинца, при этом процесс проводят под давлением H₂ при температурах 50-80°C. Основными недостатками данного катализатора являются высокое содержание активного компонента, быстрая дезактивация в ходе реакции, а также мировая проблема экологии – токсичность.

Нами для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) до диметилвинилкарбинола (ДМВК) предложены нанесенные биметаллические Fe-Pd/SiO₂ катализаторы, которые проявляют высокую активность и селективность при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ образцов с различным содержанием Fe (0.25-8 масс.%) и Pd (0.1-3 масс.%) осуществляли методом совместной пропитки по влагоемкости носителя водными растворами (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂. Пропитанные образцы были высушены при 60°C, а затем, в некоторых случаях, прокалены при 240-400°C в атмосфере воздуха. Сухие или прокаленные образцы восстанавливали в токе H₂ при 400°C.

Реакцию жидкофазного селективного гидрирования ДМЭК до ДМВК проводили при следующих условиях: температура 20°C, атм. давление водорода, 0.13М раствор ДМЭК в этаноле, ДМЭК:Pd = 250-9000:1, 30 мг катализатора, внутренний стандарт – изоамиловый спирт.

Фазовый состав образцов и размер первичных частиц нанесенного металла исследовали методом РФА. Результаты рентгенофазового анализа биметаллических 3Pd8Fe образцов после различных термических обработок указывают на образование фаз Pd^0 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 после прокаливания прекурсоров при температурах 240 °С (Рисунок 1), при этом средний размер первичных частиц Pd^0 составляет 10 нм. При восстановлении прокаленных образцов в токе H_2 при 400°С образуются наночастицы Fe^0 размером 17-20 нм, в то время как восстановление в тех же условиях образцов-прекурсоров приводит к формированию рентгеноаморфных фаз Fe^0 [1].

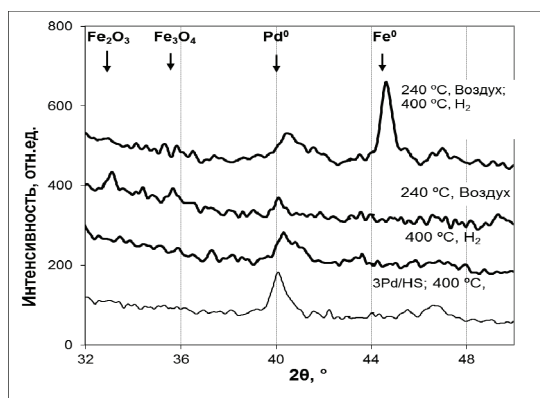


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов 3Pd8Fe после различных термообработок [1].

Синтезированные биметаллические Fe-Pd/SiO₂ образцы, как восстановленные в водороде, так и прокаленные на воздухе, оказались активными в реакции селективного гидрирования ДМЭК до ДМВК при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Каталитические свойства полученных нанесенных катализаторов зависят от состава и условий термической обработки образцов. Лучшие результаты по селективности образования целевого продукта 95% (при полной конверсии ДМЭК) были получены на восстановленном образце с содержанием железа 8 масс.% и палладия 0.1 масс.%.

Автор для переписки

E-mail: anna.strelkova1994@mail.ru

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФ 14-50-00126.

Литература

(1) Шестеркина А.А.; Козлова Л.М.; Кириченко О.А.; Капустин Г. И.; Мишин И.В.; Кустов Л.М. *Известия АН. Сер. хим.* **2016**, 2, 432.

Особенности выделения фазы $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{Ta}$ из никель-кобальтового сплава, легированного танталом и рением

И.И.Федораев, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Сочетание твердорастворного упрочнения путем легирования никель-кобальтовых сплавов переходными металлами V-VI групп и упрочнения выделениями интерметаллических фаз является одним из перспективных направлений разработки новых никель-кобальтовых сплавов. Так, никелевые сплавы могут быть упрочнены фазой Ni_3Me , где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ta}$. В то же время возможности использования фаз $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{Me}$ для упрочнения никель-кобальтовой г.ц.к. матрицы недостаточно изучены. Известно, что легирование никелевых сплавов рением препятствует росту выделений дисперсной упрочняющей фазы, что способствует увеличению долговременной прочности. Однако влияние легирования рением никель-кобальтовых сплавов на данный момент не исследовано. Поэтому целью данной работы явилось исследование особенностей выделения фазы $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{Ta}$ из никель-кобальтового сплава, легированного танталом и рением.

Сплав состава $\text{Co}_{87,6}\text{Ni}_{5,4}\text{Ta}_{5,0}\text{Re}_{2,0}$ готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Термообработка сплава проводилась в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах в следующей последовательности: а) гомогенизация при 1375 К в течение 48 часов; б) дисперсионное упрочнение при 1200 К в течение 24 часов. Сплав исследовали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments), а также методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах «STOE STADI P» и «ДРОН-4». Измерение твердости сплава по Виккерсу проводили на приборе «Buehler micromet 5103».

На рисунке 1 представлены микроструктура сплава состава $\text{Co}_{87,6}\text{Ni}_{5,4}\text{Ta}_{5,0}\text{Re}_{2,0}$ после отжига при 1200 К в течение 24 часов. Фаза $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{Ta}$ (структурный тип BaPb_3) выделяется в виде вытянутых образований с поперечным размером от 30 до 100 нм. Твердость образца после отжига при 1375 К в течение 48 часов составляла 318,0 HV0,1, а

после последующего отжига при 1200 К в течение 1 часа – 403,8 HV_{0,1}. Таким образом, выделение дисперсионной фазы приводит к увеличению твердости указанного сплава.

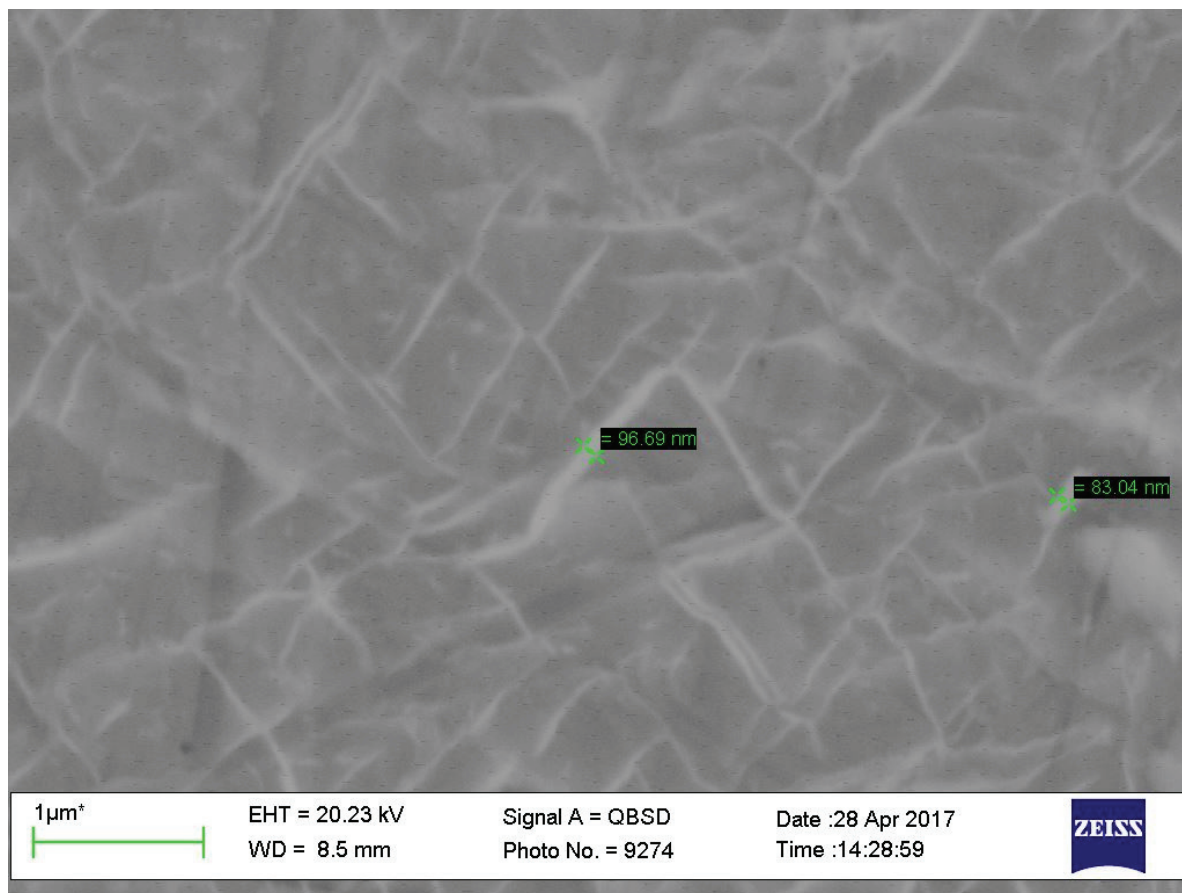


Рисунок 1. Микроструктуры сплава после отжига при 1200 К.

Автор для переписки

E-mail: ekerimov@laincom.chem.msu.ru.

Дегидрирование алканов в присутствии CO₂ на нанесенных металлических катализаторах

М.А.Тедеева,¹ П.В.Прибытков,¹ А.Л.Кустов,^{1,2} А.Kuli-Zade³

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

³Institute of Petrochemical Processes, Azerbaidzhan

В последние годы в литературе появилось много работ по дегидрированию алканов, в первую очередь, таких как этан [1] и пропан [2], в присутствии CO₂, что обусловлено решением вопроса переработки легких парафинов, в том числе содержащихся в природном газе, в олефины, являющиеся ценными соединениями, а также попутно решением проблемы утилизации такого парникового газа как углекислый газ.

Для реализации этого процесса была собрана проточная каталитическая установка для работы в широком диапазоне температур (20-1000°C) с возможностью онлайн анализа продуктов реакции дегидрирования алканов в присутствии CO₂ на двухканальном газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000, см. рисунок 1.

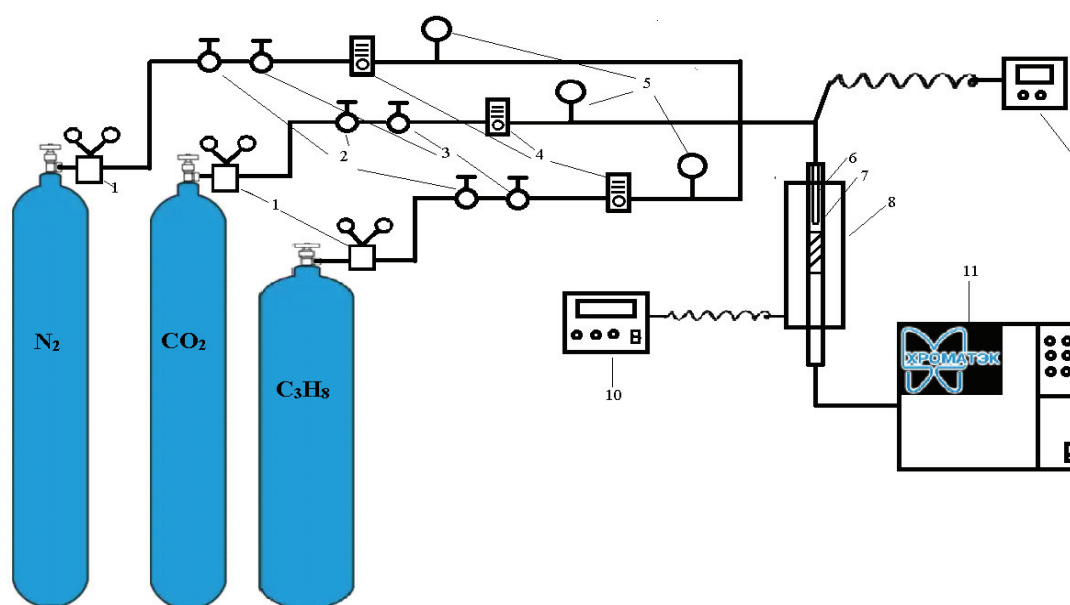


Рисунок 1. Схема проточной каталитической установки дегидрирования алканов в присутствии CO₂.

1 - редукторы с манометрами, 2 - запорные краны, 3 - регуляторы давления с кранами тонкой регулировки, 4 - реометры, 5 - манометры, 6 - термopapa, 7 - реактор, 8 - печь, 9 - блок измерения температуры, 10 - блок управления нагревания печи, 11 - газовый хроматограф

Автор для переписки

E-mail: pribytkov@general.chem.msu.ru.

Литература

(1) Zhu J.; Qin S.; Ren S.; Peng X.; Tong D.; Hu C. Na₂WO₄-Mn-SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as oxidant. *Catalysis Today* **2009**, 148 (3-4), 310–315.

(2) Гайдай Н.А.; Есмаили К.; Карпов А.Б. Дегидрирование пропана в присутствии диоксида углерода на нанесенных металлооксидных катализаторах. *Технологии нефти и газа* **2012**, 2(79), 22–24.

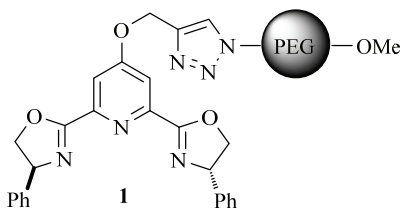
Синтез иммобилизованного на полиэтиленгликоль пиридин-2,6-бис(оксазолина) и его применение в качестве рециклизуемого лиганда для Cu (I)-катализируемого энантиоселективного присоединения терминальных алкинов к иминам

И.В.Шестаков, Е.А.Тарасенко, И.П.Белецкая

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991

Пиридин-2,6-бис(оксазолины) (Pybox) представляют собой важный класс тридентатных хиральных лигандов, обладающих C_2 -симметрией. Они образуют хиральные комплексы с ионами многих металлов и широко используются в асимметрическом катализе [1]. В связи с тем, что синтез пиридин-2,6-бис(оксазолинов) является многостадийным, с экономической и экологической точек зрения выгодным является многократное их использование. Это достигается иммобилизацией Pybox-лигандов на различные носители [2].

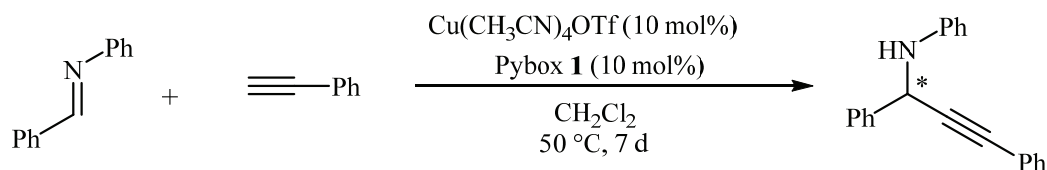
Нами впервые был синтезирован Pybox-лиганд, иммобилизованный на растворимый носитель – метиловый эфир полиэтиленгликоля (PEG) с $M_n = 5000$ Да [3]. Изучена эффективность комплекса, полученного *in situ* из иммобилизованного Pybox **1** и $Cu(CH_3CN)_4OTf$, в энантиоселективном присоединении алкинов к иминам.



Установлено, что полимерный носитель на основе полиэтиленгликоля замедляет реакцию по сравнению с использованием неиммобилизованного Pybox-лиганда. Тем не менее, подобранные оптимальные условия позволяют получить продукт присоединения фенилацетилена к *N*-бензилиденанилину с выходами до 88 % и энантиомерный избыток (*ee*) до 92 %.

Показана возможность рециклизации лиганда по крайней мере в трёх последовательных циклах без снижения выхода продукта и энантиоселективности (таблица 1).

Таблица 1. Рециклизация Pybox-лиганда **1 в энантиоселективном присоединении фенилацетилена к *N*-бензилиденанилину**



Цикл	Конверсия (%) ^a	Выход (%) ^b	<i>ee</i> (%) ^c
1	93	83	90
2	91	82	90
3	97	88	91

^aОпределено методом ¹H ЯМР. ^bПосле колоночной хроматографии. ^cОпределено методом хиральной ВЭЖХ.

После завершения реакции катализатор отделяли осаждением эфиром, снова растворяли его в CH₂Cl₂ и тщательно промывали 0.1 М водным раствором EDTA-Na₂ для удаления меди. После высушивания и упаривания лиганд использовали повторно, добавив новую порцию Cu(CH₃CN)₄OTf, растворитель и реагенты.

Автор для переписки

E-mail: Tarasenko@org.chem.msu.ru

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-23-00186.

Литература

- (1) Desimoni G.; Faita G.; Quadrelli P. Pyridine-2,6-bis(oxazolines), helpful ligands for asymmetric catalysts. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119-3154.
- (2) Fraile J. M.; García J. I.; Mayoral J. A. Recent advances in the immobilization of chiral catalysts containing bis(oxazolines) and related ligands. *Coordin. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 624-646.
- (3) Tarasenko E.A.; Beletskaya I.P. Poly(ethylene glycol)-supported chiral pyridine-2,6-bis(oxazoline): synthesis and application as a recyclable ligand in Cu^I-catalyzed enantioselective direct addition of terminal alkynes to imines. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 477-479.

Использование микроволнового излучения для синтеза фосфонатов в реакции Арбузова

В.С.Островский, Л.М.Левин, И.Д.Титанюк

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Фосфоновая группа (PO_3^{2-}) является общим структурным фрагментом для широкого спектра биологически активных соединений и фармацевтических препаратов. Фосфоновые кислоты и их производные являются важными аналогами соответствующих карбоновых кислот. Их синтез и биологическая активность находится в центре внимания органической медицинской химии [1].

Объектом нашего исследования стал синтез бензилфосфонатов с использованием микроволнового излучения. За основу нами была взята методика, в которой фосфонаты получали из соответствующих алкилбромидов в условиях реакции Арбузова [2]. В результате диэтил-бензилфосфонаты были получены с выходами 85-99 %, при этом время реакции не превышало 5 мин, и продукты не нуждались в какой-либо дополнительной очистке (таблица 1).

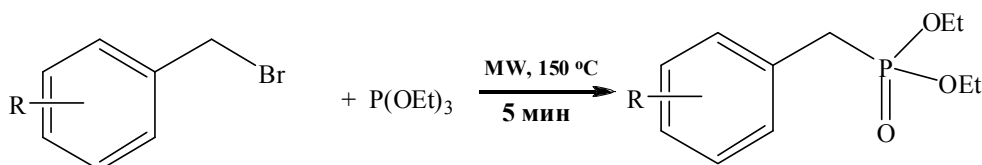


Таблица 1. Результаты реакции Арбузова

R	Время	Выход %
o-Cl	5 мин	100
o-NO ₂	5 мин	87
p-NO ₂	5 мин	89
p-Br	5 мин	99
p-CH ₃	5 мин	95
p-OCH ₃	5 мин	98
p-Cl	5 мин	99
p-MeO ₂ C	5 мин	84
H	5 мин	100

Автор для переписки

E-mail: i-titan@mail.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-23-00186.

Литература

(1) Field S.C. *Tetrahedron* **1999**, 55, 12237;

Heaney, F., *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*.
Oxford, UK: Elsevier, Science, **1995**, 4, 10.

(2) *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Rel. El.*, **1998**, 133, 209.

Исследование упрочняющих фаз быстрозакаленных сплавов на основе алюминия

Е.Ф.Казакова, Н.Е.Дмитриева, С.Ф.Дунаев

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Известно, что добавление Nb к Al приводит к образованию химически прочного и тугоплавкого интерметаллического соединения (ИМС) NbAl₃, что способствует повышению прочности сплавов на основе алюминия. Использование высоких скоростей охлаждения (10⁵⁻⁹К/с) приводит к образованию метастабильных фаз, в том числе пересыщенных твердых растворов, большая протяженность которых дает возможность впоследствии получать состаренные сплавы со значительной объемной долей упрочняющего интерметаллического соединения [1–3].

Установлено, что для быстрозакаленных сплавов состава Al_{99,5}Nb_{0,4}Sc_{0,1} увеличение температуры отжига приводит к смещению времени начала выделения равновесных фаз NbAl₃ и ScAl₃ в область более низких значений (таблица 1). Наибольшее упрочнение данного сплава достигается при 54 ч отжига при 570 К (рисунок 1).

Таблица 1.

Состав сплава, ат. %.			Фазовый состав БЗС	Время начала выделения фаз, ч.					
Al	Nb	Sc		470 К		570 К		670 К	
				NbAl ₃	ScAl ₃	NbAl ₃	ScAl ₃	NbAl ₃	ScAl ₃
99,5	0,4	0,1	Al _{пер.} (Nb, Sc)	11	54	7	40	7	20
99,0	0,7	0,3	Al _{пер.} (Sc) + NbAl ₃	20	54	11	20	9	13

БЗС состава Al_{99,0}Nb_{0,7}Sc_{0,3} согласно данным, полученным методом РФА, является двухфазным. Атомы скандия располагаются в ГЦК решетке Al, то есть твердый раствор алюминия пересыщен по отношению к скандию. Выделение равновесных фаз NbAl₃ и ScAl₃ из пересыщенного твердого раствора происходит в две параллельно идущие стадии:

$Al_{пер.}(Nb, Sc) \rightarrow Al_{пер.}(Sc) + NbAl_3$ и $Al_{пер.}(Sc) \rightarrow Al_p + ScAl_3$.

Вследствие параллельности протекания этих процессов определение точного времени начала выделения фазы $ScAl_3$ из пересыщенного твердого раствора на основе алюминия было затруднено.

Максимальный эффект дисперсионного твердения наблюдается в результате отжига сплава в течение 54 ч при 570 К (рисунок 1).

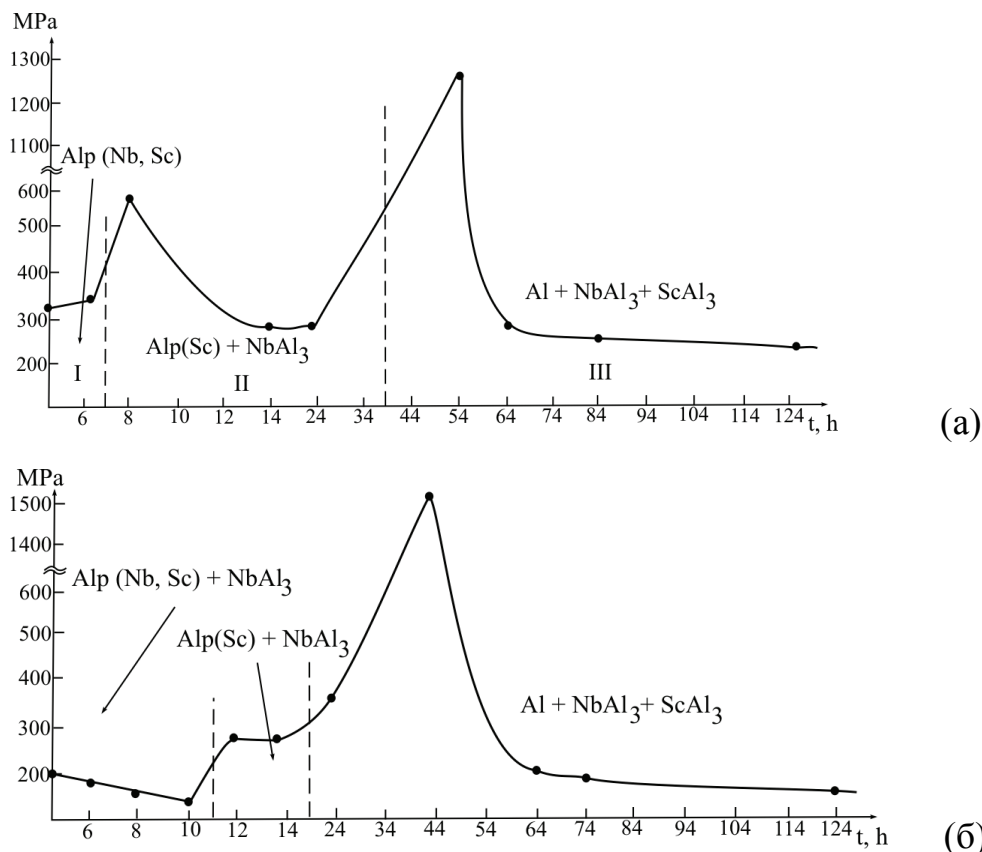


Рисунок 1. Влияние времени отжига на твердость БЗС при 570 К для сплавов (ат.%): а) Al – 99, 5, Nb – 0,4, Sc – 0,1 б) Al – 99, 0, Nb – 0,7, Sc – 0,3.

Автор для переписки

E-mail: nnn19@yandex.ru.

Литература

- (1) Казакова Е.Ф.; Дмитриева Н.Е.; Дунаев С.Ф. *Вестн. МГУ. Серия 2: Химия* **2015**, 56(1), 41.
- (2) Захаров В.В.; Елагин В.И.; Филатов Ю.А. и др. *Технология легких сплавов* **2006**, 4, 20–27.
- (3) Русняк Ю.И.; Казакова Е.Ф.; Лобода Т.П. *МиТОМ* **2009**, 9, 25.

Уточнение границ расплава в системе Au-Pd-Sn при температурах 500 и 800 °С

М.А.Карева, Е.Г.Кабанова, Г.П.Жмурко, В.Н.Кузнецов

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Золото и палладий являются наиболее распространенными компонентами стоматологических сплавов на основе благородных металлов. Такие сплавы часто легируются оловом для улучшения их физико-механических свойств. При работе со стоматологическими сплавами важно знать их интервалы плавления и концентрационные границы расплава при различных температурах.

Система Au-Pd-Sn была исследована при температурах 500 и 800°С до содержания олова 35 ат.% в работе [1] и при 500°С в интервале 35-50 ат.% Sn в работе [2]. Фазовые равновесия в этой области составов установлены надежно, однако границы существования расплава требуют дальнейшего уточнения. Для этой цели в системе Au-Pd-Sn при 500 и 800°С были синтезированы семь образцов, которые были изучены методом дифференциально-термического анализа (ДТА). При построении границы расплава (L) на сечении 500 °С учитывались также результаты исследования [2] образцов, принадлежащих двухфазной области $L + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$, и сплава Au₄₀Pd₃₀Sn₃₀, состав которого лежит внутри трехфазного треугольника $L + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \zeta$.

При 800°С граница жидкой фазы L была построена с учетом результатов анализа образцов Au₄₀Pd₄₀Sn₂₀ и Au₆₅Pd₂₀Sn₁₅, исследованных методами микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Эти образцы оказались принадлежащими фазовым областям $L + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \alpha$ и $L + \alpha$, соответственно. Полученные результаты позволили также уточнить границу α -фазы в богатой золотом области.

По данным работ [1,2], а также с учетом описанных выше результатов исследований сплавов построены изотермические сечения системы Au-Pd-Sn до содержания олова 50 ат.% при 500 °С (рисунок 1) и 800°С (рисунок 2).

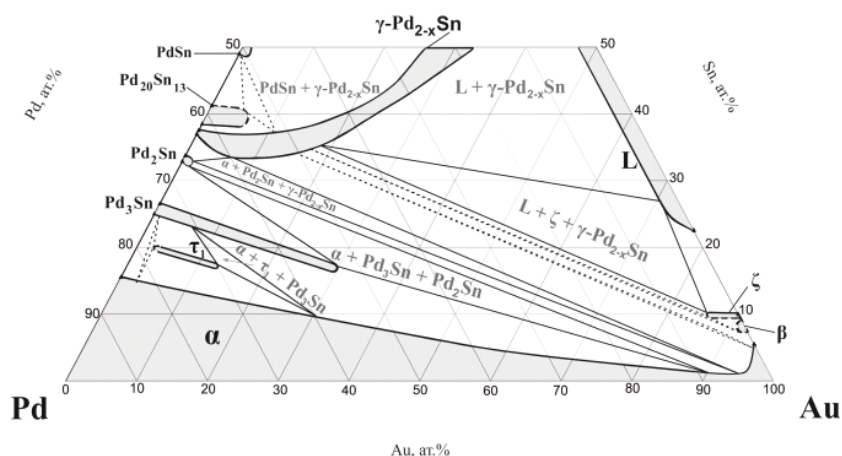


Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Au-Pd-Sn при 500°C

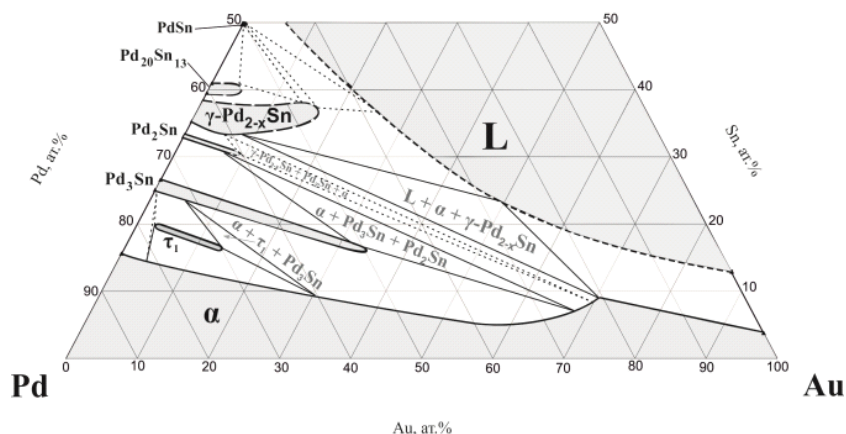


Рисунок 2. Изотермическое сечение системы Au-Pd-Sn при 800°C

Автор для переписки

E-mail: mariakareva@gmail.com.

Литература

(1) Kareva M.; Kabanova E.; Kuznetsov V.; Zhmurko G.; Filippova S. Isothermal Sections of the Au-Pd-Sn system at 500 and 800 C. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2011**, 66(6), 361-364.

(2) Kareva M.; Kabanova E.; Zhmurko G.; Kuznetsov V.; Yatsenko A. Phases of NiAs family in Cu-Pd-Sn and Au-Pd-Sn systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, 57(4), 502-507.

О механизме саморганизации роста нанотрубок оксида титана в ионной жидкости при электрохимическом воздействии

О.К.Лебедева,¹ Д.Ю.Культин,¹ Н.В.Роот,¹ И.К.Кудрявцев,¹ А.С.Орехов²

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333*

Ранее было установлено, что на поверхности титана могут образовываться наноструктуры в форме упорядоченных гексагональных ячеек, являющихся прекурсорами нанотрубок [1,2]. Наноструктуры на поверхности титана получали в процессе анодирования как описано в [2]. Примечательно, что нанотрубки образуются в среде, не содержащей фторид-ионов и за малое время воздействия (100-600с). На поверхности титанового электрода после анодирования видны участки, на которых имеются гексагонально упорядоченные структуры, и участки с выросшими нанотрубками (рисунок 1б, справа).

Предлагаемый механизм, основанный на электрохимических исследованиях, ПЭМ, РЭМ, включает пять основных стадий. **Первая** - образование на поверхности Ti самоорганизованных ячеек в процессе анодирования в ионной жидкости (ИЖ) [1]. Электрохимически было определено, что на поверхности титана присутствует плотный структурированный TiO₂ толщиной 7 нм, растворяющийся на **второй** стадии. Происходит одновременное растворение плотного оксида и заполнение ячейки новым аморфным оксидом титана (IV) **Третья** стадия - углубление ячейки. Наиболее интенсивное растворение титана происходит у дна, а выступы ячеек, напротив, – пассивированы из-за адсорбции на выступах кластеров молекул воды. Образующийся аморфный оксид начинает *формоваться* в нанотрубку. **Четвертая** стадия – это углубление ячейки почти до формы полусферы и стационарный рост стенок нанотрубки. На **пятой** стадии наблюдается отрыв нанотрубки от матрицы-наноячейки по слою аморфного TiO₂. На рисунке 1а (слева) видны в поперечном сечении слои титановой матрицы, оксидный слой, разрыв-пустота между оксидом и трубкой и «запаянное» основание трубки. Самоорганизация слоя нанотрубок происходит за счет возникших на первой стадии самоорганизованных гексагональных ячеек-матриц, которые и определяют основные параметры (толщину и др.) будущих

нанотрубок. Это составляет принципиальное отличие с механизмами, предлагаемыми в литературе. Предложенный механизм может быть распространен на другие металлы и другие ИЖ.

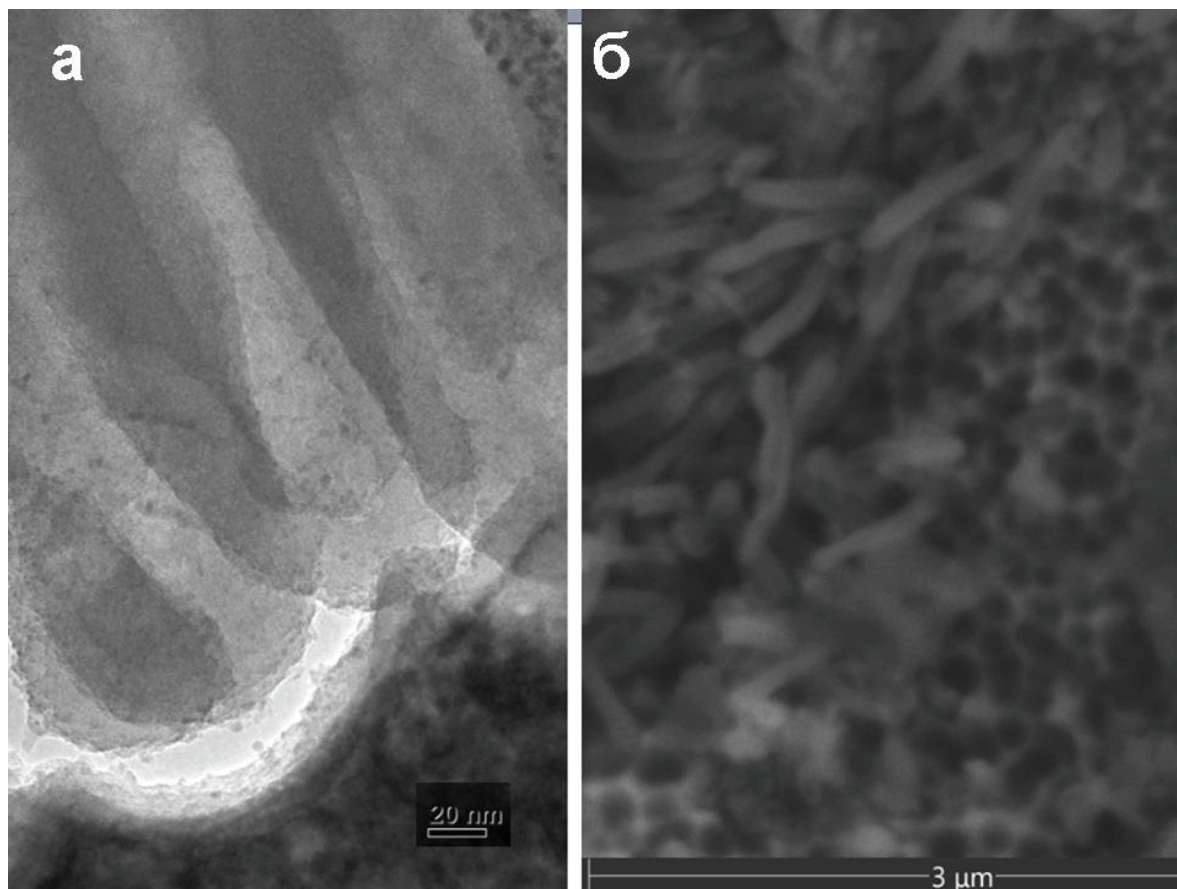


Рисунок 1. ПЭМ-изображения поперечного сечения нанотрубок TiO_2 (слева). РЭМ-изображения пленки TiO_2 (справа).

Автор для переписки

E-mail: lebedeva@general.chem.msu.ru.

Благодарности

Исследование было выполнено при поддержке Минобрнауки России (проект № RFMEFI61614X0012).

Литература

(1) Lebedeva O.; Kudryavtsev I.; Kultin D.; Jungurova G.; Kalmikov K.; Kustov L. Self-Organized Hexagonal Nanostructures on Nickel and Steel Formed by Anodization in 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(triflate)imide. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118(36), 21293-21298.

(2) Lebedeva O.; Kultin D.; Kudryavtsev I.; Root N.; Kustov L. The Role of Initial Hexagonal Self-Ordering in Anodic Nanotube Growth in Ionic Liquid. *Electrochem. Commun.* **2017**, 75, 78-81.

Direct hydrogenation of CO₂ in supercritical conditions on supported iron catalysts

Konstantin Kim,¹ Nikolay Evdokimenko,² Aleksander Kustov,^{1,2} Mariya Igonina,¹ and Nadine Essayem³

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Leninsky prospect, 47, 119991, Moscow, Russia*

³*IRCELYON, France*

Today the CO₂ processing is one of the most actual field for the researchers from over the world due to its ecological background. Besides carbon dioxide is the promising material for various chemical synthesis aimed to produce valuable products such as CO, hydrocarbon, alcohols, different carbonates and carbamates [1]. The main obstacle is the inertness of CO₂ molecule. One of the promising way of solving this problem is the direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide at various heterogeneous catalysts. As a rule in the role of the active phase are various transition metals [2 - 4]. In this case the significant difficulty is short working period of the catalyst due to the deposition of the resultant product on the active centers. Possible solving can be carrying the reaction in CO₂ supercritical state [5].

The advantage of this regime is not only the increasing of catalyst working period but also increasing of the load on the catalyst. In our work the range of the catalysts based on iron was investigated. The concentration dependence of the catalytic activity on the catalysts was constructed using as a carrier of titanium oxide TiO₂ (anatase). It is shown that iron catalysts demonstrate high activity in the reaction of CO₂ direct hydrogenation under supercritical conditions. The main products of the reaction are methane and CO, it was observed also the formation of C₂ + hydrocarbons, the selectivity of which during the entire temperature range was not more than 3%. Increasing of pressure or H₂: CO₂ ratio leads to an increase in the hydrocarbon emissions. The reaction mechanism is discussed.

Corresponding Author

E-mail: nikolayevdokimenko@bk.ru.

References

(1) Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang. Solid-solution catalysts for CO₂ reforming of methane. *Cat. Today*, 2009, 148, 221-231.

- (2) Aresta M., Dibenedetto A., Angelelli A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂. Chem. Rev. 2014, 114, 1709-1742.
- (3) Markewitz P., Kuckshinrichs W. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7281-7305.
- (4) Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3703-3727.
- (5) Kruse A., Vogel H. Heterogeneous Catalysis in Supercritical Media: 2. Near-Critical and Supercritical Water. Chem. Eng. Technol. 2008, 31, No. 1, 23-32.

Состав и структура электроосажденных сплавов систем Cr-Co-P и Cr-Co-C

П.Ю.Лобзов, Л.А.Фишгойт, В.А.Сафонов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Сплавы на основе элементов триады железа (Fe, Co, Ni) играют важную роль в различных областях прикладной электрохимии, в теоретических исследованиях электродных процессов и широко используются в промышленности. Материалы на основе фосфидов металлов триады железа применяются в химической, нефтехимической и электронной промышленности.

Целью настоящей работы является синтез тройных сплавов систем Cr-Co-P и Cr-Co-C, их исследование на наличие перераспределенного металлоида, а также сравнительный анализ указанных сплавов систем между собой и с аналогичными, полученными стандартными металлургическими методами.

Данные о содержании хрома и карбида хрома Cr_3C_2 в исходных образцах сплавов системы и тех же образцах после изотжига при 500°C , получены на основании анализа valence-to-core спектров. Показано, что после изотжига содержание карбидов в образцах (и, соответственно, количество ковалентно связанного углерода) несколько увеличивается. Данный факт, вероятно, указывает на то, что в состав исходного покрытия входит определенное количество элементного (свободного) углерода и при изотжиге за счет этого углерода формируется дополнительное (порядка 2 - 5 ат. %) количество карбида хрома.

Для сравнительного анализа были получены сплавы системы Cr-C методом магнетронного напыления. Проведены элементный и фазовый анализы полученных образцов. Сплавы являются двухфазными – включают в себя фазу металлического хрома и его карбид - Cr_3C_2 , содержание углерода варьируется в синтезированных сплавах от 3.4 до 36 ат. %.

Представляет также интерес обсудить вопрос о некотором различии в содержании углерода в образцах, которые фиксировались методом рентгено-спектрального анализа и получились из анализа valence-to-core спектров. На наш взгляд, это различие (несколько большее содержание

углерода в образцах по данным первого метода) следует приписать к особенностям информации, получаемой этими методами. Действительно, если первый метод фиксирует суммарное количество определенного элемента (в данном случае углерода, хрома и кремния) в слое образца, то спектры, полученные вторым методом, несут в себе информацию лишь о количестве металлоида (в данном случае углерода) ковалентно связанного с исследуемым 3d металлом.

Автор для переписки

E-mail: fishgoit@rambler.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-05927.

Фазовый состав смешанных оксидов Mg-Al, их активность и селективность в реакции конденсации этанола

А.Э.Бессуднов,¹ И.В.Мишин,² М.Н.Михайлов²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Каталитические превращения этанола в ценные химические продукты представляют большой научный и практический интерес. Особенно интересны способы переработки этанола, направленные на увеличение числа углеродных атомов в молекуле и позволяющие получать ценные компоненты моторных топлив. Одним из вариантов процесса увеличения числа углеродных атомов является реакция Гербе – конденсация первичных или вторичных спиртов с получением высшего спирта.

Исследование процесса конденсации этанола проводилось для каталитических систем на основе смешанных оксидов [1]. Были приготовлены слоистые гидроксиды с мольным отношением металлов Mg/Al/Me = 3/1/1 (Fe, Ce, Zr, Cr) и на их основе получены смешанные оксиды MgAlO_x, MgAlCrO_x, MgAlCeO_x, MgAlZrO_x, MgAlCrO_x. Рентгенографическим методом был исследован фазовый состав оксидов. Сделано предположение о том, что активная поверхность катализаторов связана с присутствием рентгеноаморфных соединений типа шпинелей.

Таблица 1. Результаты рентгенографического анализа смешанных оксидов, прогретых при 500°C

№	Каталитическая система	Кристаллические фазы		Радиус Катиона	Предполагаемые рентгеноаморфные фазы
		Основные	Примесные		
1	MgAlO _x	MgO (a*=4.19Å, D**=50Å)		Mg ²⁺ = 0.78 Al ³⁺ = 0.57	

2	MgAlCeO _x	CeO ₂ (a=5.40Å, D=95Å)	MgO (a=4.22Å, D=50Å)	Ce ⁴⁺ = 1.02	MgAl ₂ O ₄
3	MgAlFeO _x		MgO (a=4.22Å, D=50Å), Fe ₂ O ₃ (следы)	Fe ³⁺ = 0.65	Mg(FeAl) ₂ O ₄
4	MgAlCrO _x	MgO (a=4.19Å, D=50Å)		Cr ³⁺ = 0.67	Mg(CrAl) ₂ O ₄
5	MgAlZrO _x		MgO (a=4.19Å, D=50Å), ZrO ₂ (a=5.13Å)	Zr ⁴⁺ = 0.87	Mg(ZrAl) ₂ O ₄

a*- параметр элементарной ячейки, D*-размер кристаллитов

Методом адсорбции аммиака было определено содержание кислотных центров, а адсорбция дейтерированного ацетонитрила использована для оценки силы кислотных центров. Каталитические свойства сложных оксидов исследованы в реакции конденсации этанола. Предпринята попытка найти корреляции между активностью и селективностью катализаторов и распределением кислотных и основных центров на поверхности катализаторов.

Таблица 2. Кислотность и распределение кислотных центров по силе для образцов смешанных оксидов, синтезированных с катионами различных переходных металлов

Образец	Количество десорбированного NH ₃ , мкмоль/г	Распределение кислотных центров по силе		
		слабые	средние	сильные
MgAlO _x	81	+	—	—
MgAlZrO _x	85	—	+	—
MgAlCrO _x	108	+	—	+
MgAlFeO _x	123	—	+	+
MgAlCeO _x	169	—	+	+

Исследования активности катализаторов на основе смешанных оксидов MgAlO_x , полученных из гидротальцитов, в реакции гомоконденсации этанола показали, что частичное замещение Al в структуре оксида позволяет модифицировать кислотные свойства получаемого катализатора и повысить конверсию этанола и выход кислородсодержащих соединений C_{4+} . Повышение кислотности катализатора оказывает положительное влияние только в случае сохранения структуры смешанного оксида и доступности основных центров, на которых протекает реакция альдольной конденсации. Шпинелеподобные рентгеноаморфные структуры, обнаруженные в смешанных оксидах, могут выступать важным фрагментом активной поверхности. По результатам проведенных исследований катализатор MgAlCrO_x позволяет повысить содержание оксигенатов C_{4+} в продуктах реакции с 33.0% до 46.7%, а конверсию этанола с 16.8% до 29.9% по сравнению с MgAlO_x .

Автор для переписки

E-mail: bessudnow@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №14-50-00126.

Литература

(1) А. Э. Бессуднов, Л. М. Кустов, И. В. Мишин, М. Н. Михайлов, Фазовый состав смешанных оксидов Mg-Al, их активность и селективность в реакции конденсации этанола, *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, 4, 666.

Для заметок / Notes

Для заметок / Notes

Для заметок / Notes