

Министерство образования и науки РФ
Научный совет по химической технологии РАН
Нанотехнологическое общество России
Российский фонд фундаментальных исследований
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Кафедра наноматериалов и нанотехнологии

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых
ученых

«Химическая технология функциональных наноматериалов»

РХТУ им. Д.И. Менделеева

30 ноября – 1 декабря 2017 года

Москва

2017

УДК 66.0
ББК 35.115
Х46

Химическая технология функциональных наноматериалов//
Х46

Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых / под ред. чл.-корр. РАН Е. В. Юртова

М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017 – 312 стр.
ISBN 978-5-7237-1562-2

В сборнике представлены тезисы докладов участников Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов».

Проведение конференции и издание сборника осуществлены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант РФФИ 17-03-20563 Г)

УДК 66.0
ББК 35.115

Научное издание

**«Химическая технология функциональных наноматериалов»
Международная конференция со школой и мастер классами для молодых
ученых**

Материалы представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-7237-1562-2 © Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, 2017

УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АСФАЛЬТЕНОВЫМИ НАНОАГРЕГАТАМИ, В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ

Колотова Д.С.¹, Simonsen G.², Sjöblom J.², Деркач С.Р.¹

¹Мурманский государственный технический университет, Мурманск, Россия

²Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
kolotovads@gmail.com

В последние годы наблюдается значительный рост добычи трудноизвлекаемых нефтей, а также нефтей из нетрадиционных источников, к которым, в частности, относятся месторождения морского Арктического шельфа [1]. Такие нефти характеризуются повышенным содержанием асфальтеновых компонентов. Асфальтены представляют собой твердые хрупкие вещества черного цвета с молекулярной массой порядка 500-2000 г/моль. Асфальтены являются основными структурирующими компонентами в нефтяных эмульсионных системах, которые образуются на стадиях добычи и транспортировки из смеси нефти и пластовой воды. Содержание асфальтенов в нефтях колеблется от следовых количеств в легких и до 16-20% в высоковязких нефтях. Увеличение концентрации асфальтенов и перепады температур приводят к появлению ассоциатов асфальтенов и, как следствие, к дальнейшему структурированию нефтяных эмульсионных систем. Асфальтены представляют собой пачечные структуры диаметром 0,9-1,7 нм из 4-5 слоев. Асфальтеновые кластеры же имеют фрактальную структуру, и состоят примерно из 8-10 наноагрегатов, размеры которых для асфальтенов различного строения и молекулярной массы могут составлять от 6 нм до 30 нм, а по некоторым данным и до 100 нм [2].

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены термограммы кристаллизации капель водной фазы (3,5 %-ный р-р NaCl) в эмульсиях вода-в-сырой нефти, стабилизированных асфальтеновыми наноагрегатами, в широком диапазоне концентраций эмульсий (от 1 до 30 %) в области температур от 20 до -80 °С. В качестве масляной фазы использовали сырую нефть Северного моря. Устойчивость эмульсий к процессам коалесценции и седиментации исследовали методом ядерно-магнитного резонанса. Показано, что обратные эмульсии с концентрациями от 1 до 30% остаются стабильными в течение как минимум нескольких суток при комнатной температуре, при этом увеличения размеров капель во всех образцах эмульсий не происходит. Также показано, что обратные водонефтяные эмульсии оказываются устойчивыми после проведения трех последовательных циклов кристаллизации/плавления, о чем свидетельствует абсолютно идентичная форма полученных кривых. Наличие одного симметричного колоколообразного пика при температуре, примерно равной -41 °С, для каждого образца эмульсии во всем диапазоне температур (Рис. 1) свидетельствует о кристаллизации диспергированной водной фазы и об отсутствии свободной воды в объемной фазе.

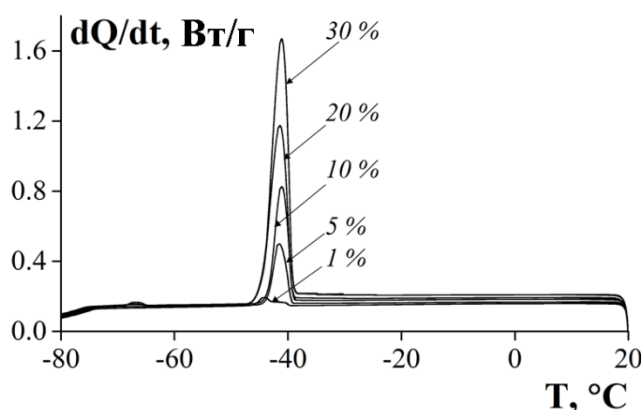


Рис. 1. Термограммы кристаллизации обратных эмульсий вода-в-сырой нефти. Концентрация эмульсий указана на кривых

Высокая устойчивость полученных эмульсий обусловлена формированием наноагрегатов и кластеров асфальтенов, содержащихся в образце сырой нефти, отвечающих за стабильность обратных водонефтяных эмульсий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-58-20008.

Литература

1. Kolotova D.; Brichka K.; Simonsen G.; Simon S. C.; Derkach S.; Paso K. G.; Sjöblom J. Droplet crystallization in water-in-crude oil emulsions: influence of salinity and droplet size // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31. P. 7673–7681.
2. Акбарадзе К., Хаммами А., Харрат А. и др. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение. 2007. С. 28-53.

СОВРЕМЕННЫЕ ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Гейдт П.В.¹, Смирнов М.А.^{2,3}, Соколова М.П.³, Филиппова Е.М.¹, Ляхдеранта Э.¹

¹Лаппеэнрантский Технологический Университет, Лаппеэнранта, Финляндия

²Институт Высокмолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
pavel.geydt@lut.fi

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) показала свою универсальность как метод при различных исследованиях мягких веществ, состоящих из проводящих полимерных материалов и нанокomпозитов [1-4]. Полезность метода увеличена для образцов с высоким содержанием влаги, в то время как сканирующая электронная микроскопия часто демонстрирует низкое разрешение для таких образцов из-за их сниженной электропроводности. Стандартные режимы контактной и полуконтактной АСМ не отображают адекватную топографию, поскольку они приводят к изменениям в образце или загрязнению зонда. Точная АСМ визуализация была практически непреодолимой ещё с десятилетие назад, но в настоящее время она достаточно проста, благодаря точному контролю силы в режиме «PeakForce Tapping» и его аналогах.

Современный режим количественного наномеханического картографирования (QNM) способен выявлять множество информации о механических свойствах образца, в то время как его работа основана на обработке кривых взаимодействия зонда с образцом, кривых PeakForce, в реальном времени [1]. Плоские поверхности нанокomпозитов, изготовленные из материалов с уровнем эластичности 1 МПа - 20 ГПа могут быть легко исследованы (Рис. 1), что приводит к нахождению значения модуля Юнга их материала [1-3], данных об адгезии, энергии диссипации и прочим характеристикам. Как правило, этот механический эксперимент проводится на образцах в комнатной воздушной среде. Визуализация распределения компонентов в геле [4] или динамики кристаллизации полимеров в нанокomпозите возможны для образцов, состоящих из полукристаллической матрицы и твердого наноразмерного наполнителя [2,3].

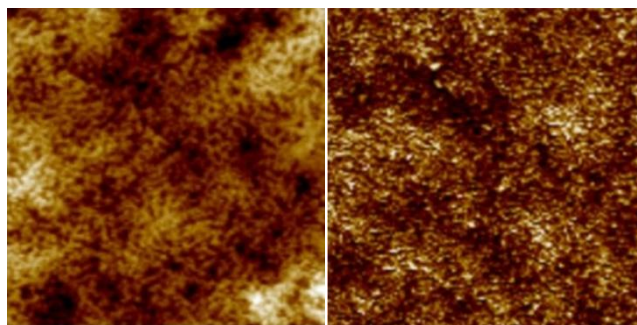


Рис. 1. Сравнение АСМ изображений нанокompозитного образца, состоящего из хитозана с 75% глубоким эвтектическим растворителем на основе хлорида холина и малоновой кислоты. Размер скана 3 мкм, разрешение 128x128 точек. Слева изображена топография, где распределение цветовой гаммы соответствует шкале высот 100 нм. Справа показана карта модуля Юнга для образца с воспроизводимой эластичностью ~160 МПа, рассчитанную на основе модели Дерягина-Мюллера-Топорова.

АСМ применяется также в жидкостях, причём такой подход очень важен для *in situ* изучения мягких нанокompозитных электродов, поскольку такое исследование может быть выполнено в рабочем растворе [4]. Кроме того, можно наблюдать растворение образца с отслеживанием динамики этого процесса во время сканирования. Запись топологии и получение карт электропроводности мягких полимерных нанокompозитов возможны с использованием "сухих жидкостей", например, $C_6O_{12}O$.

Электрические исследования должны учитывать методические особенности организации устойчивого контакта АСМ-образец: (i) качество локального электрического контакта образца с держателем образца, (ii) форму наконечника зонда АСМ и (iii) геометрию взаимодействия зонд-образец (учитывая локальную шероховатость образца). Кроме того, модель эксперимента должна учитывать свойства материала: (iv) толщину, (v) его удельное сопротивление, (vi) возможную анизотропию проводящих свойств (в зависимости от параметров условий изготовления и хранения) и (vii) каналы перколяции [4]. В большинстве случаев крайне важно учитывать любые возможные энергетические барьеры в электропроводящих полимерах или полупроводниковых полимерах, например, барьер Шоттки. Эти барьеры в основном располагаются на стыке между двумя контактирующими материалами. Поверхностный слой воды может привести к туннелированию носителей и влиять на вольтамперные характеристики (кривые ВАХ) исследуемой электрической системы [1].

Необходимо учитывать специфические неблагоприятные явления, которые могут возникать во время электрических АСМ измерений мягких нанокompозитов. Образец может накапливать локализованный электрический заряд [1]. Количество этого заряда и время его накопления и диссипации можно узнать из анализа соответствующих кривых ВАХ, их возможных гистерезисов и/или из экспериментальной силовой микроскопии зонда Кельвина при визуализации внедрённого электрического заряда. Глубокое понимание электрических явлений важно для выявления фундаментальных физических свойств исследуемого материала и, например, для дальнейшего промышленного использования таких материалов. В добавок, если диапазон внешнего потенциала превысит потенциал разложения электролита, то может произойти электролиз полимерного нанокompозитного материала при высоком содержании в нём влаги. Наличие процесса электролиза может быть идентифицировано по особенностям полученных кривых ВАХ [1].

Наконец, детальное АСМ исследование полимерных нанокompозитов может быть проведено с помощью функционализированных АСМ зондов, где добавленная группа

должна быть афинной к конкретным участкам на образце. Способы АСМ модификации позволяют выполнять разнообразные типы литографии, например, механическую литографию, зарядовую литографию или магнитную литографию (где намагничиваются домены в композите с органической матрицей). Последний метод кажется актуальным в рамках развития современной магнитохимии.

Литература

1. Filippova E. Atomic force microscopy (AFM) measurements of composite membranes based on chitosan and deep eutectic solvent. // Master's thesis, 2017, LUT, Finland.
2. Sokolova M.P., Smirnov M.S., Geydt P. et al. Structure and Transport Properties of Mixed-Matrix Membranes Based on Polyimides with ZrO₂ Nanostars // Polymers. 2016. Vol. 8(11). p. 403.
3. Smirnov M.A., Sokolova M.P., Geydt P. et al. Dual doped electroactive hydrogelic fibrous mat with high areal capacitance // Materials Letters. 2017. Vol. 199. p. 192-195.
4. Sokolova M.P., Smirnov M.S., Bugrov A.N. et al. Structure of Composite Based on Polyheteroarylene Matrix and ZrO₂ Nanostars Investigated by Quantitative Nanomechanical Mapping // Polymers. 2017. Vol. 9(7). p. 268.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ИЗ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА

Мищенко Е.В.¹, Каракатенко Е.Ю.¹, Гордон Л.², Королева М.Ю.¹, Юртов Е.В.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²Ecole normalesupérieure provides in Paris, Париж, Франция
mishchenkoek@list.ru

Получение микросфер из биоразлагаемого полимера, наполненных гидроксиапатитом (ГАП), с регулируемым размером, обладающих свойствами биосовместимости [1,2] и остеоиндукции является актуальной задачей. Они могут использоваться для доставки лекарственных веществ непосредственно в костную ткань [3-5]. В настоящей работе был изучен синтез микрокапсул состава поликапролактон-гидроксиапатит (ПКЛ-ГАП) методом двойной эмульсии.

На рис. 1а представлена микрофотография микрокапсул ПКЛ-ГАП, полученных при скорости гомогенизации эмульсии В/М 3000 об/мин.

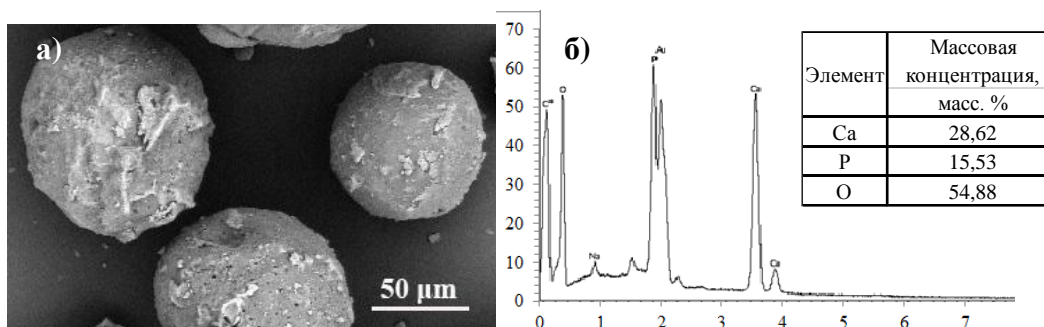


Рис. 1. СЭМ микрофотография микрокапсул ПКЛ-ГАП (а) и энергодисперсионный спектр микросфер образца ПКЛ-ГАП, полученных при скорости гомогенизации первичной эмульсии 3000 об/мин (б)

Наличие ГАП в образце подтверждали с помощью энергодисперсионного микроанализа (рис. 1б). Мольное соотношение Ca/P в образцах было близким по значению к нативному ГАП. При увеличении скорости гомогенизации первичной

эмульсии до 10000 об/мин средний размер микрокапсул ПКЛ-ГАП уменьшился до 300 нм и в дальнейшем не изменялся. Полученные микрокапсулы могут быть использованы в качестве биосовместимых носителей лекарственных веществ.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7.

Литература

1. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. 2016. Т.61. № 6. с. 710–716
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. с. 128–129
3. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С. Влияние цитрата натрия на синтез Ag-замещенного гидроксиапатита // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. с. 22–24
4. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С., Юртов Е.В. Синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита для применения в покрытиях стоматологических имплантатов // Труды Кольского научного центра РАН. № 5 (8), вып. 1: Химия и материаловедение. с. 98–101
5. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита, стабилизированных цитратом натрия // Сборник тезисов VIII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва. 2017. с. 149–150

NEW METHODS OF NANOSTRUCTURES INVESTIGATION ON THE SMALL SURFACES OF FUNCTIONAL MATERIALS

Langer M.¹, Dombrovskiy E.²

¹DataPhysics Instruments GmbH, Germany

²SocTrade, Russia

m.langer@dataphysics.de, ed@soctrade.com

Surface modification with a goal of giving the surface new characteristics is one of the most interesting topics in modern materials science. New functional materials can be extremely hydrophobic or hydrophilic; they can have anti-ice properties or can be dirt-repellent. These effects generate from the different wettability of the surfaces. Wettability describes the liquid behavior at the contact with a solid surface: how a solid material attracts a liquid to its surface and let the liquid form a drop or a film on it. The strength of wettability results from the intermolecular bonds and interactions on the solid-liquid interface. With the rapid development of “intelligent materials” the possibility of surface characteristics alteration becomes of a high importance in nanotechnology and materials science.

Wettability of the surfaces can be measured in different ways. The most efficient and reproducible way to do it is the optic contact angle measurement. Contact angle is a direct measure for the surface wettability with different liquids like water, paint, glue or solder. Further one can determine surface free energy of a solid sample using test liquids. With this quite simple and non-destructive method one can control efficiency of surface treatment, cleanliness or one can estimate the adhesion of a liquid to applicate.

With an optical contact angle measuring and contour analysis system, like an OCA from DataPhysics, contact angles are measured dosing a microliter (or at least a several picoliter)

droplet on a solid surface, capturing the droplet profile with a camera, and evaluating the image geometrically, usually with the help of a software. For image analysis one fits, on the one hand, the droplet contour using an appropriate function, and, on the other hand, the droplet baseline using a straight (or alternatively a curved) line. At the intersections of the function and the line one subsequently determines the left and the right contact angle.

Be aware that contact angles determined optically as just described are, in general, so-called “apparent” contact angles θ_{app} . Solely a microscopic inspection of the 3-phase contact site (solid – liquid – air/gas) would allow to determine the real “material contact angle” θ . For an ideally flat surface the macroscopically observed contact angle θ_{app} and the microscopic material contact angle θ are identical. However, if the surface has a certain structure, this is not accounted for macroscopically (one simply describes the droplet base with a straight line). Hence, for not ideally flat, or structured surfaces the apparent contact angle θ_{app} can deviate from the actual material contact angle θ .

Normally an amount of liquid of one to three milliliter is dosed on the surface and a contact angle is measured. Depending on the contact angle the drop diameter can achieve several centimeters in the case of a good wettability. It is not a problem if one works with big samples. If small samples like implants screws, PCBs or coronary stents are to be analyzed the surface of a sample is crucially smaller. Measuring a contact angle on the small surfaces remains a big challenge. Analysing very small sample areas it is necessary to generate reproducible small drops up to picoliter range and to measure them with highest precision. Modern surface analysis technic makes it possible to dose very small drops on the tricky small samples and work pieces and analyse their wettability and cleanliness with a high reliability. Using PDDS Dosing System made by DataPhysics one can measure contact angles even on the small structures and surfaces.

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Mn_2CoGa

Середина М.А.¹, Гавриков И.С.¹, Горшенков М.В.¹, Таскаев С.В.^{1,2},
Родионова В.В.^{1,3}, Чатгерджи Р.⁴, Ховайло В.В.¹

¹Национальный Исследовательский Технологический Университет "МИСиС", Москва, Россия

²Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия

³Балтийский Федеральный Университет им. И.Канта, Калининград, Россия

⁴Индийский Институт Технологии, Нью-Дели, Индия
nmseredina@gmail.com

В последнее время активно изучаются сплавы Гейслера, представляющие собой полуметаллические материалы, характеризующиеся 100%-й спиновой поляризацией вблизи уровня Ферми, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для практических применений в спинтронике [1]. Среди них можно выделить систему инверсных сплавов Mn_2CoX ($X = Al, Ga, Sn$), являющихся полуметаллическими ферромагнетиками. Данные сплавы обладают высокой температурой Кюри, малой коэрцитивной силой и низким суммарным магнитным моментом, расширяющими область их практического использования, например, в устройствах энергонезависимой памяти. В данной работе были исследованы магнитные и транспортные свойства одного из представителей системы Mn_2CoX , а именно Mn_2CoGa .

Образцы были получены методом индукционной плавки. Рентгено-фазовый и структурный анализы показали, что образцы являются преимущественно однофазными, упорядочиваются по инверсному типу (Hg_2CuTi -тип), параметр решетки $a = 0.5871$ нм, что хорошо согласуется с литературными данными [2].

Намагниченность насыщения при $T = 5$ К составляет $47.6 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что соответствует 2.03 мВ . Таким образом, сплав подчиняется правилу Слейтера-Поулинга. Величины удельного электросопротивления являются нетипично высокими для металлов (Рис. 1), при $T \sim 420$ К начинается смена хода удельного электросопротивления с металлического на полупроводниковый. Этой температуре соответствует смена типа проводимости с дырочной на электронную. Константа нормального эффекта Холла понижается с ростом температуры.

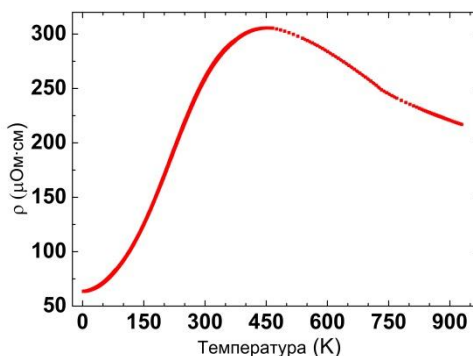


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления для Mn_2CoGa

Литература

1. Palmstron C.J. Heusler compounds and spintronics // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2016. Vol. 62. p. 371.
2. Zhu X.B., Wang Y.X. and Chen L.F. First-principles study of antisite defects effect on electronic and magnetic properties of $\text{Mn}_{2+x}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}$ // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 349. p. 144.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ УЛУЧШАЕМЫХ СТАЛЕЙ 32Г2А И 35Г2Ф

Константинов В.М.¹, Кукареко В.А.², Ковальчук А.В.¹

¹Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь

²ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»,
Минск, Республика Беларусь
a-v-kov@yandex.com

Повышение прочности сталей, достигаемое при термической обработке, обычно сопровождается снижением вязкости, что ограничивает применение низколегированных сталей для использования их в условиях климатического холода и экстремальных нагрузок. Необходимый комплекс прочностных характеристик сталей часто получают за счет микролегирования дорогостоящими добавками, что не всегда является возможным и приемлемым. Поэтому перспективной задачей является определение режимов термообработки низколегированных сталей с применением различных способов нагрева для использования их в экстремальных условиях.

Цель данной работы заключалась в определении режимов термообработки сталей 32Г2А и 35Г2Ф для повышения их работоспособности в условиях экстремальных нагрузок и климатического холода путем снижения порога хладноломкости.

В качестве основных операций термической обработки (ТО) были выбраны нормализация, закалка и отпуск при различных температурах с использованием различных охлаждающих сред. Для проведения процессов отжига, отпуска и

нормализации использовали шахтную электрическую печь с селитовыми нагревателями. Контроль температуры осуществляли при помощи измерителя-регулятора Сосна-003М, градуировка ХА. Для повышения чувствительности к изменению температуры термопару помещали в печь без защитного кожуха. Закалку образцов в воде проводили с использованием индукционного нагрева, который осуществляли на установке ТВЧ-100/0,08 (ТУ 16.739.275-81) с мощностью на выходном контуре 100 кВт и частотой преобразователя 8000 Гц. Скорость нагрева и изотермическую выдержку обеспечивали регулированием напряжения на контуре. Контроль температуры осуществляли инфракрасным пирометром модели П1213ЕL, погрешность измерения составляла 1 %.

Определение ударной вязкости проводили с использованием маятникового копра модели 2083 КМ-0.4 в соответствии с ГОСТ 10708.

Исследование влияния режимов термообработки на ударную вязкость проводили на образцах из сталей 32Г2А и 35Г2Ф, подвергнутых ТО по семи различным режимам:

Нормализация 880 °С.

Нормализация 880 °С, отпуск 600 °С (воздух).

Закалка 870 °С, отпуск 600 °С (воздух).

Нормализация 900 °С.

Нормализация 900 °С, отпуск 620 °С (вода).

Нормализация 900 °С, закалка 850 °С (вода), отпуск 620 °С (вода).

Закалка 850 °С (вода), отпуск 620 °С (вода).

В результате термической обработки были получены мелкодисперсные феррито-цементитные структуры и структуры на основе мартенсита (после закалки) и троостосорбита и сорбита после отпуска. Установлены режимы термообработки (режимы 6, 7), обеспечивающие получение наибольших значений ударной вязкости KCV, работы удара и доли вязкой составляющей в изломе.

Установлено, что нормализация 900 °С с последующей закалкой 850 °С и отпуском 620 °С сталей 35Г2Ф и 32Г2А приводит к существенному повышению их предела прочности и увеличению доли вязкой составляющей в изломе при испытаниях на ударную вязкость, а также к измельчению микроструктуры в сравнении с результатами закалки и отпуска или нормализации в отдельности и некоторому повышению твердости (Табл. 1). Относительно повышенные значения ударной вязкости образцов стали 35Г2А после обработки по режимам 6-7 могут быть связаны с влиянием закалки при 850 °С, обеспечивающей эффективную перекристаллизацию зеренной структуры стали 32Г2А и не приводящей к ее укрупнению в процессе длительной изотермической выдержки (Рис. 1). Использование более высокой температуры закалки (870 °С) сопровождается существенным снижением значений ударной вязкости сталей 32Г2А и 35Г2Ф вследствие укрупнения структуры [1].

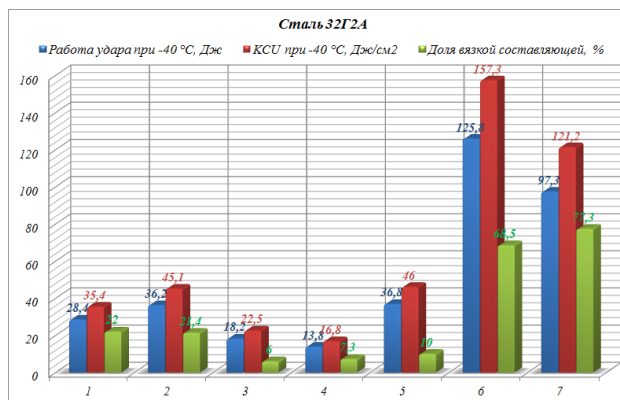


Рис. 1. Свойства стали 32Г2А после различных видов термической обработки, определенные при испытаниях на ударный изгиб

Таблица 1. Твердость HRB сталей 32Г2А и 35Г2Ф после ТО по различным режимам

№ режима	1	2	3	4	5	6	7
Сталь 32Г2А	95,8	93,0	94,0	93,7	95,5	92,0	95,4
Сталь 35Г2Ф	97,7	93,4	100,4	102,2	95,7	99,9	94,3

Таким образом, исследовано влияние ряда режимов ТО на предел прочности, ударную вязкость, работу удара и долю вязкой составляющей в изломе, определенные при испытаниях на ударный изгиб (КСУ) для сталей 35Г2Ф и 32Г2А. Установлено, что сочетание нормализации 900 °С, последующей закалки 850 °С и отпуска 620 °С для стали 32Г2А приводит к повышению предела прочности, твердости и увеличению доли вязкой составляющей в изломе при испытаниях на ударную вязкость, а также к измельчению микроструктуры в сравнении с результатами закалки при более высокой температуре 870 °С и отпуска или нормализации в отдельности.

Установленные режимы термообработки могут быть использованы для термической обработки методом объемно-поверхностной закалки для колец подшипников и адаптированы для применения индукционного нагрева.

Литература

1. Константинов В.М., Ткаченко Г.А. Структурообразование диффузионного слоя при термоциклическом предварительном и совместном нагреве // Ползуновский альманах. 2012. №1. С. 45-48.

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
gulnarkhan@mail.ru

Оптимизированы условия синтеза наночастиц магнетита из растворов FeCl₃ и FeSO₄ различной концентрации в присутствии раствора NH₄OH. Методами электронной микроскопии, рентгенодифрактометрии, ИК-спектроскопии определены условия получения магнетита в порах диатомита. Установлено, что оптимальными для синтеза частиц магнетита в порах диатомита является концентрация исходных солей в 1 моль/л. В полученном композите содержится 4,1 % магнетита, 25,1 маггемита, 26,3% слюды и 29,1 % магнетита. Вхождение частиц магнетита в структуру диатомита обосновано смещением пиков при частоте колебаний 1046 см⁻¹ к 1107 см⁻¹, связанным с заменой связей Si – O – Si на Si – O – Fe, и появлением деформационных колебаний Fe – OH связей в системе в интервале частот колебаний 1120-796 см⁻¹.

По результатам электронно-микроскопических исследований обоснована возможность использования неионного ПАВ – оксиэтилированного алкилфенола ОП-7 в качестве стабилизатора при синтезе магнетита в межпакетном пространстве бентонитовых глин. При этом массовое соотношение магнетит-бентонит составляет 1:3, а концентрация ПАВ: 0,5*10⁻³ % и 2,5*10⁻³ %.

Методом светорассеяния на приборе Zetasizer Nano проведен дисперсионный анализ магнитных глин, полученных в присутствии 2,5 · 10⁻⁵ % ОП-7. Установлено, что частицы индивидуального магнетита имеют размер в 72 нм, бентонита – 515 нм, а размер композита магнетит-бентонит равен 2090 нм. В присутствии ПАВ размер композита уменьшается до 1190 нм. Уменьшение размера композита обосновано тем, что введение полимера способствует сближению частиц магнетита и бентонита за счет

образования его молекулами Н-связей с атомом кислорода силикатных групп бентонита и оксидов железа в магнетите.

Проведен рентгенофазовый анализ магнитных глин. На дифрактограмме исходного бентонита наиболее высокие пики обнаружены при значениях $2\theta=20,780^\circ$ и $28,980^\circ$, соответствующие кремнекислородным и алюмикислородным группы монтмориллонита в составе бентонита. В случае магнетита наиболее интенсивные пики находятся при значениях 2θ , равных $35,240^\circ$ и $41,572^\circ$, они соответствуют фазе магнетита Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Найдены изменения на рентгенодифрактограммах бентонита, которые являются свидетельством внедрения наночастиц магнетита в структуру бентонита.

Показано, что внедрение наночастиц магнетита в межпакетное пространство бентонита обеспечивается не только физическим соответствием размеров частиц магнетита и пространства между слоями глины, но и химическими взаимодействиями, сопровождающимися значительными изменениями в структуре бентонита, приводящими к появлению новых фаз.

NEW AMINO ACIDE BASED BIODEGRADABLE AMPHIPHILIC POLYMERS AND MICELLES MADE FROM THEM AS DRUG DELIVERY SYSTEMS: SYNTHESIS AND STUDY

Kobauri S.G.^{1,2}, Torchilin V.P.³, Tugushi D.S.¹, Katsarava R.D.^{1,2}

¹Institute of Chemistry and Molecular Engineering, Agricultural University of Georgia, Tbilisi, Georgia

²Department of Chemical and Biological Technology, Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia

³Center for Pharmaceutical Biotechnology and Nanomedicine, Northeastern University, Boston, MA, USA
s.kobauri@agruni.edu.ge

The application of pharmaceutical nanocarriers has a great potential in the treatment of various diseases. Polymeric micelles (PMs) are gaining increased attention for their ability to serve as viable carriers for site specific delivery of vaccines, genes, drugs and other biologicals in the body. They offer enhanced biocompatibility, superior drug/vaccine encapsulation, can be successfully used for the solubilization of various water-poorly soluble pharmaceuticals [1]. The micelles can also be used as vehicles delivering a therapeutic agent to specific tissues or cells with suitable release profiles of the cargo in a sustained fashion, thereby reducing the agent's systemic toxicity. They can also facilitate the penetration of therapeutic agents through biological barriers.

A variety of PMs drug delivery systems including charged and neutral polymers of both natural and synthetic origin have been developed [1, 2, 3]. However, quite a few polymers capable to form stable micelles with good solubilizing properties and releasing non-toxic and easily metabolizable products upon biodegradation were reported. Therefore, the search for new and more universal micelle-forming polymers is still topical. While the poly(ethylene glycol) (PEG) still represents the most popular biocompatible hydrophilic block, various hydrophobic polymeric blocks can be attached to it. Among these hydrophobic blocks the most promising look nontoxic and biodegradable ones. The biodegradation of the block-copolymers is highly desirable to provide the clearance of nano-carriers from the body after their function is fulfilled.

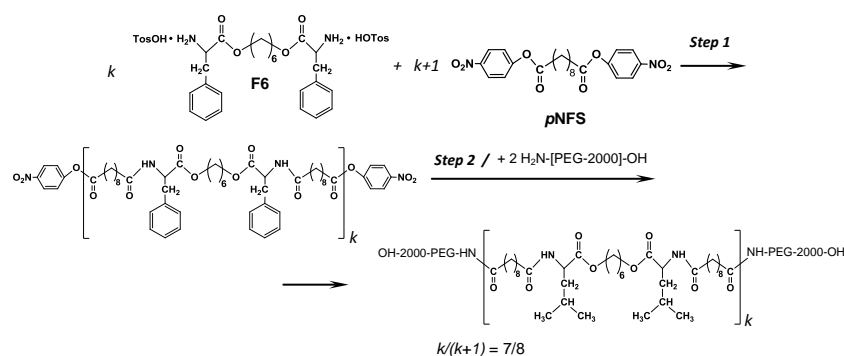
In our previous study [4] we reported on micelle-forming ABA triblock copolymer in which the biodegradable poly(ester amide) (PEA) composed of α -amino acid L-leucine, 1,6-hexane diol and sebacic acid (M_w ca. 4000 Da) was used as a hydrophobic block "B" and H_2N -PEG (M_w 2000 Da) as a hydrophilic block "A". The present paper deals with micelle-

forming ABA triblock copolymer in which biodegradable PEA composed of more hydrophobic α -amino acid L-phenylalanine, 1,6-hexane diol and sebacic acid is used as a block "B", and H₂N-PEG-2000 as a block "A". We assumed that increased hydrophobicity of the block "B" (i.e. more hydrophobic core of the micelles) can improve the solubilizing potential of the nanoparticulates. It has to be note here that PEA composed of the hydrophobic amino acids, fatty diols and dicarboxylic acids showed reasonable biodegradation rates and excellent biocompatibility [5,6].

For the synthesis of micelle-forming triblock-copolymers, we applied the one pot/two-step method which was found the best among the strategic approaches we have examined [4]. For the determination of the Critical Micelle-forming Concentration (CMC) and sizes of the obtained micelles we used Dynamic Light Scattering (Malvern zetasizer NanoZSZEN3600).

The key monomers: di-*p*-toluenesulfonic acid salt of bis-(L-phenylalanine)-1,8-hexylene diester, **F8**, and di-*p*-nirtophenylsebacate, **pNFS**, were obtained as reported [5].

The synthesis of the goal triblock-copolymers *via* the one pot/two-step method was carried out as follows: at the first step the intermediate telechelic PEA containing activated ester end-groups (Step 1, Scheme 1) was synthesized by solution polycondensation (DMSO, 25°C, 18 h, TEA as an acid acceptor) of **F8** with **pNFS**, at a mole ratio **F8/pNFS** = 7/8 that led to the telechelic PEA with an average M_w of 4233.75 Da; at the second step the telechelic PEA was interacted *in situ* (25°C, 24 h) with 2 moles of amino-PEG-2000 (Step 2 in Scheme 1) resulting in the goal ABA triblock-copolymer depicted in Scheme 1 below.



Scheme 1. The synthesis of micelle-forming biodegradable ABA triblock-copolymer

The ABA triblock-copolymer obtained was tested for the micelle-forming property. This study showed that the triblock-copolymer formed stable micelles 70±4 nm in size within a concentration range 1-10mg/mL that is within 10-80 nm which is considered as an optimal range for pharmaceutical micelles [7].

Because of their distinct advantages such as small size, high solubility, and controlled release of drugs, polymeric micelles seem to be the prototype of an ideal carrier for poorly water soluble drugs. The obtained preliminary data allow concluding that the ABA triblock-copolymer we have obtained is promising for constructing biodegradable micellar nanocarriers suitable for delivering poorly water-soluble drugs. More detailed studies of the obtained micelles including the interaction with hydrophobic drugs are in progress now.

References

1. Torchilin V.P.. Micellar Nanocarriers: Pharmaceutical Perspectives // Pharm Res.. 2007. Vol. 24, pp. 1-16
2. Musacchio T., Torchilin V.P.. Advances in Polymeric and Lipid-core Micelles as Drug Delivery Systems // Polymeric Biomaterials: Medicinal and Pharmaceutical Applications. 2013. Vol. 2, pp. 65-82

3. Wang Y, Ke CY, Weijie Beh C, Liu SQ, Goh SH, Yang YY. The self-assembly of biodegradable cationic polymer micelles as vectors for gene transfection // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28, pp 5358-5368
4. Kobauri S., Torchilin V.P., Tugushi D., Katsarava R. PEG-PEA-PEG Triblock-copolymeric Micelles as Potential Biodegradable Nanocarriers for Pharmaceuticals // *Contemporary Issues on Chemical Engineering*, DAKAM Publishing. 2013. pp.41-45
5. R. Katsarava, Z. Gomurashvili. Biodegradable Polymers Composed of Naturally Occurring α -Amino Acids // *Handbook of Biodegradable Polymer*, Wiley-VCH. 2011. pp 107-131
6. Rodriguez-Galan A., Franco L., Puiggali J.. Biodegradable Polyurethanes and Poly(ester amide)s // *Handbook of Biodegradable Polymer*, Wiley-VCH. 2011. pp 133-152
7. V.P. Torchilin. Targeted polymeric micelles for delivery of poorly soluble drugs // *CMLS, Cell. Mol. Life Sci.*. 2004. Vol.61, pp 2549-2559

СИНТЕЗ ШЛАКОУСТОЙЧИВЫХ ГРАФИТ-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ **Бабаханова З.А., Арипова М.Х.**

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан, Ташкент.
babax2013@yahoo.com

Изучены возможности синтеза графит-корундовой керамики с использованием фенол-метил полисилоксана Н44 и концентрата графита проявления Захчахона (Узбекистан). Синтез новых составов технической керамики с уникальными физико-механическими свойствами, в частности высокотемпературных, огнеупорных, сверхтвёрдых материалов для энергетической, космической, автомобильной и др. промышленности является актуальной задачей, стоящей перед учёными-материаловедами.

Целью работы являлось получение графит-керамического материала для производства огнеупорных и шлакоустойчивых изделий. Графит применяют в огнеупорной промышленности как один из видов углеродсодержащего сырья в изготовлении керамических изделий, предназначенных для выплавки и отливки металлов. Были разработаны графит-корундовые керамические материалы с содержанием графита от 5 до 15 мас.%, в качестве связки был использован фенолметил-полисилоксан Н44 SILRES[®], (Puralox); MgO в количестве от 5 до 15 мас.% вводили через Mg(OH)₂ (BITOSSI), основной компонент массы нанопорошок γ – Al₂O₃. Графит вводился частично с силиконом Н44, частично путём добавления графитового концентрата проявления Захчахона, Узбекистан. Обогащённый графитовый концентрат был получен в лабораторных условиях совместно с учёными Научно-исследовательского института минеральных ресурсов РУз (Ходжаев Н., Эргашев Р.). В качестве растворителя для силикона использовался изопропанол. Обжиг образцов проводили при 1550 °С/1 час в среде азота и в воздухе (режим нагревания 10°С/мин).

Минералогический состав синтезированных в среде азота материалов, установленный с помощью полуколичественного рентгенофазового анализа, в мас. %: оксинитрид алюминия Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55} -34, корунд - 60, графит - 6. При синтезе на воздухе минералогический состав обожженных материалов представлен в масс. %: корундом - 60 и шпинелью – 34.

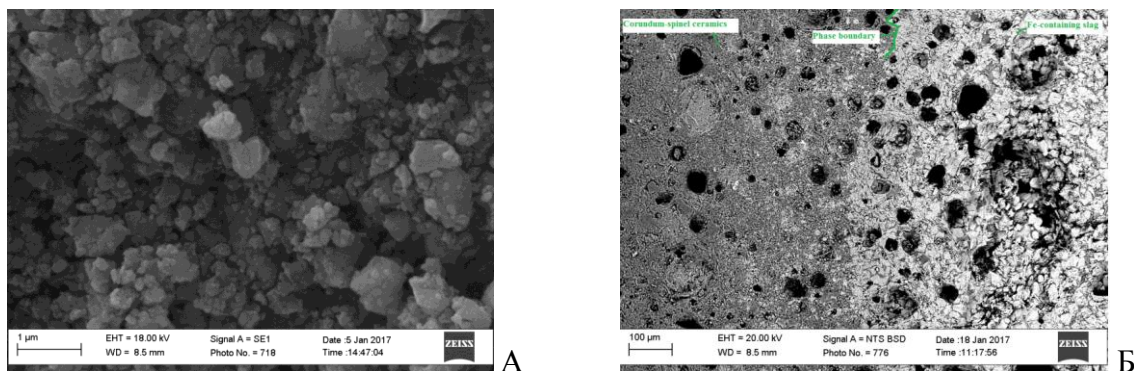


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки керамики (синтез на воздухе) до (А) и после проверки (Б) на шлакоустойчивость.

Результаты испытания керамического образца по отношению к металлургическому шлаку Алмалыкского ГМК проводились при 1450 °С в течении 2 ч. Глубина проникновения шлака внутрь образца на 0,1-0,5 мм. Огнеупорность графит-керамических образцов составила более 1800 °С.

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ As_2Te_3 - $TlSe$

Алиев И.И.¹, Ахмедова Дж.А.².

¹Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана

²Адыаманский государственный университет, Факультет искусств и наук, Кафедра химия, Турция
aliyevimir@rambler.ru, cahmedova@yahoo.com

Методами ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности сплавов исследован характер взаимодействия в системе As_2Te_3 - $TlSe$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния As_2Te_3 - $TlSe$ является квазибинарным сечением тройной взаимной системы As, Tl/Se, Te. В системе As_2Te_3 - $TlSe$ образуются два новых соединения $TlAs_2Te_3Se$ и $Tl_3As_2Se_3Te_3$. Твердые растворы на основе As_2Te_3 при комнатной температуре доходят до 3 мол. % $TlSe$, а на основе $TlSe$ - 1,5 мол. % As_2Te_3 .

В результате физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы As_2Te_3 - $TlSe$ (рис.2). В системе обнаружены два новых химических соединения составов $TlAs_2Te_3Se$ и $Tl_3As_2Se_3Te_3$. Соединение $TlAs_2Te_3Se$ плавится инконгруэнтно при 240°С, а $Tl_3As_2Se_3Te_3$ плавится конгруэнтно при 285°С. Оба соединения получают в стеклообразном состоянии. В системе обнаружены ограниченные области гомогенности на основе As_2Te_3 до 2,8 мол. % $TlSe$, а на основе $TlSe$ - 2 мол. % As_2Te_3 .

Литература

1. Seema Kandpal and Kushwaha R. P. S. Photoacoustic spectroscopy of thin films of As_2S_3 , As_2Se_3 and $GeSe_2$ // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA Journal of Physics. 2007. Vol. 69. Issue 3. p. 481-484.

SIGNIFICANCE OF INVESTIGATING PROPERTIES OF MEMBRANES WITH INCORPORATED NANOPARTICLES FOR DRUG DELIVERY APPLICATIONS

Slavkova Z.¹, Genova J.¹, Shirokikh S.², Koroleva M.²

¹Institute of solid state physics, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

²Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

julia.genova@issp.bas.bg, m.yu.kor@gmail.com

One of the main requirements for the latest generation of carriers for cancer therapy is the combination of targeted drug delivery with diagnostic and visualization capabilities. Formulations with vesicles have already undergone clinical trials, and such systems are approved as carriers for targeted delivery of drug compounds to the human body.

Liposomes can carry incorporated hydrophilic compounds - inside the aqueous core, and hydrophobic ones - between the hydrocarbon chains of the phospholipid. Liposomes can be also carriers for nanoparticles. The region of liposomes into which nanoparticles are embedded depends on the composition and surface properties of the nanoparticles, their sizes and colloidal stability.

In order to incorporate nanoparticles between the hydrocarbon chains in the bilayer, their sizes should not exceed 5-6 nm, and their surface should be hydrophobic. The incorporation of nanoparticles can significantly affect the properties of the phospholipid bilayer, results in its ordering or disordering.

The rate of release of encapsulated molecules from liposomes depends on the permeability of the phospholipid bilayer. Encapsulated molecules can diffuse from liposomes more rapidly through the pores that form at heating above the melting point of the phospholipid chains in the bilayer. In the case of phospholipid bilayer disordering by incorporated nanoparticles, chain melting temperature decreases. Such incorporated nanoparticles can serve as trigger controlled release of a drug from liposomes.

Nanoparticles of different nature can be used for lipid bilayer modification. Single-domain magnetic nanoparticles are promising for use in magnetic resonance imaging of cancer cells, diagnosis as well as treatment. Liposomes with magnetic nanoparticles can be delivered to the affected organ by magnetic field.

Semiconductor nanoparticles are of interest for the diagnosis and imaging of cancer cells. The encapsulation in phospholipid bilayer reduces nanoparticle cytotoxicity. Moreover, it is possible to visualize both hydrophilic and hydrophobic domains simultaneously with the incorporation of hydrophilic nanoparticles into the aqueous region of vesicles and hydrophobic nanoparticles between the hydrocarbon chains.

Combining data from experimental results and mathematical modeling yields new insights into physicochemical properties of such systems. By the methods of the molecular dynamics and Monte-Carlo, it is possible to simulate the mechanisms of generation and functionalization of the lipid membrane both at incorporation and translocation of the nanoparticles. The comparison of obtained experimental results with these ones of numerical simulations will enable the understating of the processes and interaction mechanisms on molecular level.

From this perspective the investigation of the properties of lipid bilayer with incorporated nanoparticles provides new information about liposomes as drug delivery systems. The incorporation of nanoparticles into the aqueous core of vesicles or into the space between hydrocarbon chains together with drug loading expands the range of applications and the spectrum of action of liposomal carriers. The research in this scientific field is promising for the development of pharmaceutically acceptable delivery systems.

GREEN NANOTECHNOLOGY: NANOSTRUCTURED NONISOCYANATE POLYURETHANES

Figovsky O.L.¹, Kościelak C.P.²

¹Nanotech Industries, Inc. USA

²WSG, Poland

figovsky@gmail.com

Polyurethanes (PUs) are polymers that are widely used in a variety of industrial and consumer applications, including foam and coatings. PUs are now made by reacting two components, one of which has toxic isocyanate groups. Isocyanates are especially hazardous to workers who spray-apply PU paints and foam and also to the environment.

In recent years, intensive research and development has been carried out to prepare isocyanate-free urethanes and polyurethanes [1-3]. Fig. 1 shows the basic reaction “five-membered cyclic carbonate – amine” for producing non-isocyanate polyurethanes (NIPU) with β -hydroxy urethane (HU) functionalities to form the secondary and primary hydroxyl groups.

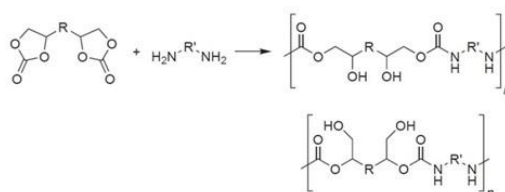


Fig. 1. Scheme of cyclic carbonate – amine interaction

Polymate INRC is making significant efforts to produce NIPU materials suitable for practical use (coatings, foam, adhesives, sealants, etc.).

The main areas of research and development are the following:

- ✓ polymers with HU groups in the main chain;
- ✓ graft copolymers with HU groups in the side chains;
- ✓ oligomer compositions modified by HU-containing additives.

From raw material point of view, great attention has been paid to renewable resources as well as the use of silicon-organic compounds.

Most of the development has focused on oligomer compositions (epoxy, acrylic, etc.) modified by HUs. HU-modifier (HUM) is a product of a reaction between a primary amine (one equivalent of the primary amine groups) and a monocyclic carbonate (one equivalent of the cyclic carbonate groups). HUM is not bound chemically to the main polymer network and is represented by the following formula (see Fig. 2):

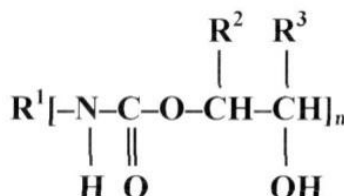


Fig. 2. Typical structure of hydroxyurethane modifier (HUM)

A series of products based on both fossil and renewable raw materials has been developed. Nanostructured hybrid liquid oligomer compositions were synthesized with the use of HUMs contained alkoxy silane units and HUMs on the base of vegetable oils and products of their processing.

With the use of HUMs, a number of isocyanate-free products and perspective formulations have been created: indoor and outdoor paints and flooring; spray and pouring

(rigid, semi rigid and flexible) foam for insulation, packing, etc.; and radiation-curable coatings.

A method of synthesis of novel, non-isocyanate polymers with lengthy epoxy-amine chains, pendulous hydroxyurethane units and a controlled number of cross-links (Fig. 3) was also proposed [3-4]. A cured hybrid epoxy-amine hydroxyurethane-grafted polymer with a presumably linear structure was prepared, and the testing of these polymers demonstrated increased flexibility. They may be used for various applications, for example, in the manufacturing of synthetic/artificial leather, soft monolithic floorings and flexible foam.

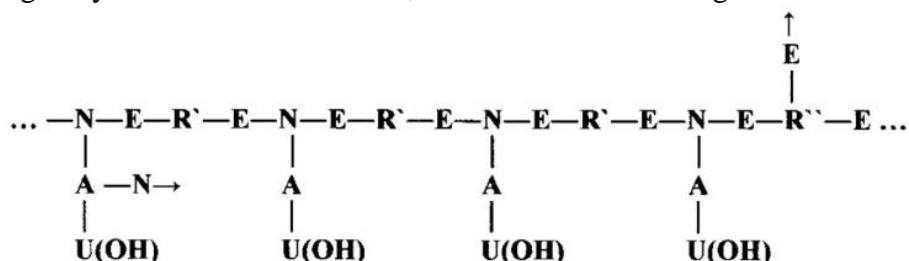


Fig. 3. Schematic structural formula of the cross-linked block of the hybrid HU-grafted polymer

While non-isocyanate foam is still in the research stage, hybrid coatings, comprised epoxy and acrylic matrix modified by NIPU are commercially available. Under the name Green Polyurethane™, an isocyanate-free and phosgene-free alternative to conventional materials has been provided that represents the successful application of HNIPUs in the industry.

References

1. Leykin A., Beilin D., Birukova O., Figovsky O., Shapovalov L. Nonisocyanate Polyurethanes Based on Cyclic Carbonates: Chemistr and Application. Review.J.7 Scientific Israel – Technological Advantages. 2009. Vol. 11, 3 -4. P.160 - 190.
2. Rokicki G., Parzuchowski P. G., Mazurek M. Nonisocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. Polym. Adv. Technol. 2015. Vol. 26. P. 707 - 761.
3. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. Eur. Polymer J. 2017. Vol. 87. P. 535 - 552.
4. Figovsky O., Leykin A., Shapovalov L. Non-isocyanate polyurethanes – yesterday, today
5. and tomorrow. Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). 2016. Vol. 3 - 4. P. 95 - 108.
6. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A. Synthesis and application of nonisocyanate polyurethanes. Chem. Chem. Technol. 2016. Vol. 10. P. 553 - 559.

ВЛИЯНИЕ БОРИРОВАНИЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ ПОКРЫТИЙ АПУ ПРИ НАГРЕВЕ

Ковальчук А.В.¹, Акула И.П.²

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

a-v-kov@yandex.com

Одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся тонкопленочных материалов являются высокотвердые и износостойкие покрытия алмазоподобного углерода (АПУ), для которых в зависимости от методов и условий синтеза можно управлять механическими и физическими свойствами в широких пределах. Однако, известно, что использование покрытий АПУ на сталях и сплавах

железа ограничено из-за каталитического действия железа на процесс графитизации покрытий АПУ при их нагреве более 300...400 °С [1].

В данной работе была выдвинута гипотеза о возможности ослабления графитизирующего действия железной подложки на покрытия АПУ за счет формирования на подложке химически инертного слоя – термодиффузионного боридного слоя, который представлен на поверхности фазой FeB. Получены образцы с покрытиями АПУ на подложках с боридными слоями на армко-железе, исследовано влияние борирования подложки на графитизацию покрытий АПУ при отжиге.

Борирование выполняли при 950 °С, 6 ч в порошковой среде «besto-bor». Общая толщина боридного слоя составила порядка 300 мкм, слоя фазы FeB – порядка 120 мкм.

Для нанесения покрытий АПУ использовали комбинированный метод, разработанный в ФТИ НАН Беларуси и сочетающий физическое распыление углеродного катода импульсной дугой постоянного тока и химического осаждения углерода из ацетиленовой плазмы тлеющего разряда [2] при мощности 0,5 МВт и давлении ацетилена 0,1...4,0 Па. Толщина полученных покрытий АПУ, определенная методом растровой электронной микроскопии, составила 2,2 мкм.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены на спектрометре Senterra с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 10 мВт. Для математической обработки полученного сигнала использовался алгоритм Левенберга-Маркардта с применением программной среды OPUS.

Изотермический отжиг образцов с покрытиями АПУ на различных подложках проводили при 200, 250, 300, 325 и 350 °С в течение 30 минут в вакуумной печи.

Результаты спектроскопии КРС показали, что покрытия АПУ на подложках без боридного слоя полностью меняют структуру после отжига 300...325 °С, что связано с их графитизацией, а после отжига 350 °С наблюдаются только отдельные следы присутствия покрытия. Это обусловлено каталитическим действием железа подложки на углерод в sp^3 состоянии, при котором последний трансформируется в состояние sp^2 . При увеличении температуры происходит усиление диффузии углерода в поверхностный слой подложки и его взаимодействие с атомами железа, что усиливает процесс термоокислительной деструкции sp^3 компоненты покрытия АПУ [3].

Следует отметить, что ширина G -пика на спектрах КРС от покрытий АПУ на подложках с боридным слоем меньше, а ширина D -пика больше, по сравнению с их значениями для спектров КРС покрытий на подложках без диффузионного слоя. Увеличение соотношения I_D/I_G с ростом температуры отжига может быть обусловлено уменьшением размеров sp^2 -кластеров, а сужение ширины G -пика может быть вызвано увеличением их упорядоченности. Некоторое уширение D -пика может свидетельствовать о разупорядочивании и уменьшении числа sp^3 -кластеров (Рис. 1).

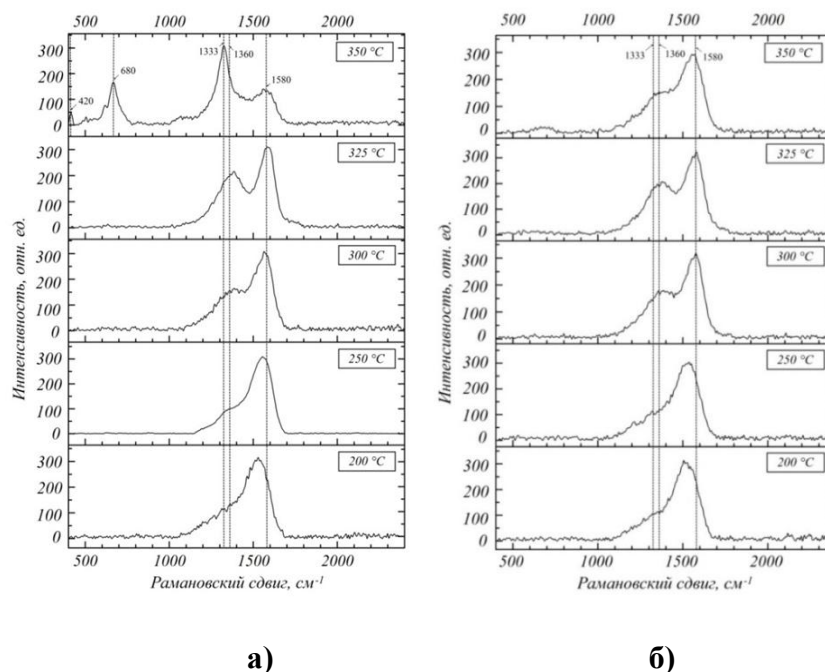


Рис. 1. Спектры КРС покрытий АПУ на подложках из армко-железа (а) и армко-железа с боридным слоем (б), подвергнутых отжигу при различных температурах

Установлено, что наличие на железной подложке диффузионного боридного слоя заметно снижает процессы разрушения покрытий до 300...325 °С, заключающиеся в их графитизации, окислении и отслаивании, а также эволюцию поверхностных дефектов с повышением температуры отжига, хотя и не позволяет полностью исключить указанные процессы. В результате отжига покрытий АПУ на борированных подложках также происходит изменение морфологии и структуры покрытия, однако оно сохраняется и идентифицируется по пикам на спектрах КРС [4].

Обнаруженный эффект обусловлен существенным снижением каталитического действия железа за счет образования на подложке термодинамически устойчивых боридов железа. Наличие тугоплавкой высокобористой фазы FeB препятствует контакту покрытия АПУ с железом подложки и тем самым способствует повышению теплостойкости поверхности в системе «боридный слой – покрытие АПУ».

Литература

1. Tokuta Y., Kawaguchi M., Shimizu A., Sasaki Sh. Effects of applied heat and stresses on structural changes of DLC film / Tribology Online. 2012. Vol. 7. P. 119-126.
2. Чекан Н.М., Акула И.П., Логуновская Н.В. Светопоглощающие покрытия на основе алмазоподобного углерода // Контенант, 2013. Т. 12. № 4. С. 6-15.
3. Руденков А.С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий // Проблемы физики, математики и техники. 2015. № 3 (24). С. 26-32.
4. Константинов В.М., Ковальчук А.В., Акула И.П., Пилипцов Д.Г. Влияние борирования подложки на механические свойства поверхности и графитизацию покрытий в системе "сталь – покрытие АПУ" // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник науч. тр. в 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. Минск: ФТИ НАН Беларуси. 2017. С. 137-150.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОСЕРЫ **Капсамет М.Ж., Уралбеков Б.М., Тажибаева С.М.**

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
moldir.kapsamet@gmail.com

Использование многих химических соединений и материалов в качестве стабилизаторов, катализаторов, бактерицидных средств зачастую ограничено из-за отсутствия способов или технологии их получения в необходимых формах или размерах. Известно, что элементарная сера обладает значительными бактерицидными свойствами, однако ее высокая гидрофобность приводит к агрегации частиц, что снижает ее бактерицидное действие.

Одним из способов повышения бактерицидного действия серы является гидрофилизация ее поверхности полимерами и ПАВ, а другим - получение ее в воде наночастиц.

Нами получены частицы серы путем разложения тиосульфата натрия в кислой среде. Динамику процесса образования серы контролировали по изменению оптической плотности системы, которая монотонно повышалась с течением времени. Это может быть связано как с образованием частиц серы, так и с их агрегаций.

Для стабилизации серы использовали неионный полимер - полиэтиленгликоль (ПЭГ). Показано, что оптическая плотность системы в присутствии ПЭГ концентраций 10^{-5} - 10^{-2} осново-моль/л становится неизменной через 4-5 минут от начала опыта, что является свидетельством стабилизирующего действия полимера.

Методом светорассеяния определен размер полученных частиц. Установлено, что наиболее вероятный размер частиц серы в отсутствие ПЭГ 321 нм, в присутствии ПЭГ концентраций 10^{-3} и 10^{-2} осново-моль/л размеры частиц уменьшаются до 277 нм и 259 нм соответственно. Вероятно, для повышения эффекта стабилизации системы необходимо использовать полимеры или ПАВ с большим сдвигом ГЛБ в сторону липофильности.

Таким образом, синтезированы частицы наноразмерной серы, стабилизированные неионным полимером – полиэтиленгликолем.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ **КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ** **Бабаханова З.А., Арипова М.Х.**

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан, Ташкент
babax2013@yahoo.com

Синтез новых функциональных материалов с уникальными физико-механическими свойствами, в частности фото и люминесцентных материалов (оптика, микро- и наноэлектроника, фотоника) является актуальной задачей.

В частности, большой интерес представляют работы по получению фото-, катодо- и электролюминесцентных материалов с высокой эффективностью, яркостью и светоотдачей, особенно в синей области спектра, а также люминофоров со свечением в нескольких областях спектра,

Целью исследования являлось изучение возможности синтеза технических композитов с использованием в качестве кремнекислородной матрицы силиконов. Синтез технической керамики и стекол на основе силиконов позволяет изготавливать изделия в виде волокон, листов, или композиционных материалов, которые

невозможно отформовать по порошковой технологии. Использование кремний-органических соединений в качестве матрицы для синтеза новых материалов имеет ряд преимуществ. В частности, благодаря возможности предварительного формования и превращения при определенной термообработке в керамику, силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для ультрадисперсных порошков. При нагревании более 500°C силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями и позволяет синтезировать новые материалы с заданными свойствами при использовании необходимых микро- или нано-наполнителей.

Для синтеза люминесцентных материалов со свечением в синей и красной области спектра были использованы метил-полисилоксан МК (SILRES[®], Wacker Chemie GmbH, Munchen, Germany), нанодисперсные γ -Al₂O₃ (15 nm, Evonik, Germany) и Eu₂O₃ (nano, purity >99.9%, 45-85 nm, Cometox Srl., Milan, Italy), также H₃BO₃ (RP Normapur AR), SrCO₃ (micro, BITOSSI), La₂O₃ (micro, Sigma-Aldrich Chem., MO, USA). Был рассчитан состав для получения стеклокристаллического материала состава SrAl₂Si₂O₈/LaBO₃, допированный ионами европия.

Европий представляет интерес в данном случае в связи с его выраженными фотолюминесцентными свойствами, причём ионы обеих его валентностей имеют свойственную длину излучения: Eu²⁺ в синей области и Eu³⁺ в оранжевой и красной области спектра. Особенность синтезированных материалов в том, что алюмосиликатная структура SrAl₂Si₂O₈ удобна для встраивания Eu²⁺, а структура бората лантана для встраивания трёхвалентных ионов европия.

По результатам рентгенофазового анализа минералогический состав синтезированных при 1000-1100 °C материалов представлен кристаллическими фазами - SrAl₂Si₂O₈ и La₂₆(BO₃)₈O₂₇, при 1100 °C также присутствует LaBO₃. Образцы, термообработанные при 1100 °C демонстрируют наилучшие показатели фотолюминесценции: в спектре присутствуют три полосы в оранжевой и красной области, свойственные ионам трёхвалентного европия соответственно при ⁵D₀→⁷F₁ (591нм), ⁵D₀→⁷F₂ (616 нм), ⁵D₀→⁷F₃ (655 нм), также наблюдается широкая полоса при 400 нм (синяя область спектра), связанная с излучением ионов двухвалентного европия, соответствующая энергетическому переходу 4f⁶5d→4f⁷.

ЗЕЛЕНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ: НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ **Фиговский О.Л.¹, Kościelak С.Р.²,**

¹Polymate Ltd - Israel Research Center, Migdal HaEmek, Israel,

²WSG, Poland
figovsky@gmail.com

Водорастворимые силикаты щелочных металлов являются уникальными компонентами в следующих практических приложениях [1]. Однако, для различных прикладных областей применения они имеют существенные недостатки, которые связаны с наличием щелочных металлов в качестве одного из компонентов [2]. Последние годы получили развитие исследования по получению растворимых силикатов, не содержащих щелочных металлы.

Одним из таких направлений является замена гидроксидов щелочных металлов, на сильные органические основания. Такие основания образуют с силикатными анионами растворимые соли. Высокие концентрации силикатов можно получить

прямым растворением кремнезема в водных растворах NR_4OH , где R — радикалы алкильного или арильного ряда, или их производные. Существует три основных отличия свойств растворов органических силикатов от минеральных жидких стекол [1,5]: 1 - низкая вязкость растворов, при одинаковой концентрации SiO_2 ; 2 - большая устойчивость растворов к гелеобразованию; 3 - высокая совместимость с органическими веществами.

Применение органических силикатов основано на использовании кремнеземной составляющей. Органическое основание обеспечивает технологических свойств используемой системы. Она легко удаляется при термической обработке получаемых материалов и органические силикаты превращаются в чистый оксид кремния.

Области применения щелочных органических силикатных связующих аналогичны применению жидких стекол. Однако они имеют существенное преимущество перед жидкими стеклами, особенно когда существуют ограничения по содержанию в материале щелочных оксидов. При сравнительно низких температурах (200÷300 °С) происходит термическая диссоциация органического основания, однако большая часть вяжущих свойств материала при этом сохраняется. При температурах выше 300 °С кремнезем образует прочную пленку. Интерес представляет применение таких связующих для приготовления силикатных покрытий [2-4].

Авторами была разработана методика получения органических силикатов которая заключается в использовании кремнезоль [5]. К кремнезолу добавляют раствор сильного органического основания, например, гидроксида тетраэтиламмония. Процесс ведут при заданном молярном соотношении $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ (M - органический щелочной катион). Для получения продукта в виде сухого порошка, используют испарение полученных растворов или их распыление. Скорость его растворения в щелочной среде зависит от размера первичных частиц и достаточно высока (рис. 1).

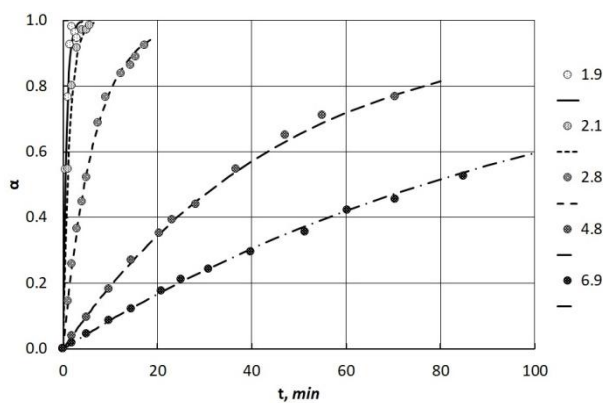


Рис. 1. Изменение во времени степени перехода кремнезема в мономерные формы при взаимодействии кремнезоль с различным размером частиц (нм) с растворами гидроксида тетраэтиламмония при pH 9,5.

Из этого рис. 1 видно для частиц кремнезоля в диапазоне от 1,9 до 7 нм достигается практически их полное растворение с переходом в мономерные формы в диапазон от 5 мин до 3 ч. Таким образом, приемлемый диапазон значений pH составляет от 9 до 11. При $\text{pH} < 9$ процесс растворения резко замедляется. Повышение $\text{pH} > 11$ приводит к значительному перерасходу реагентов.

При взаимодействии кремнезоль с сильными органическими основаниями можно достигнуть стабилизации золь только за счет перезарядки его поверхности, для этого достаточно довести pH раствора до 9. В этих условиях можно получить стабильные силикатные системы с высокими значениями силикатного модуля

$\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$. При этом величина получаемого силикатного модуля определяет только диаметром частиц золя. Эта зависимость представлена на рис. 2.

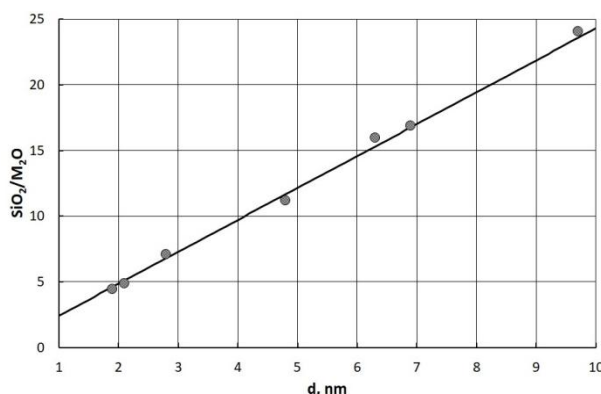


Рис. 2. Предельные значения силикатного модуля $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, которые могут быть получены при использовании кремнезоль при их нейтрализации органическим основанием до pH 9.

Этот рисунок, по сути, является диаграммой состояния силикатных систем с сильными органическими основаниями. Поле этой диаграммы, лежащее между нанесенной прямой и осью d , соответствует области существования стабильных коллоидных полимерных и мономерных силикатных систем. Выше этой прямой наблюдается достаточно быстрая коагуляция и гелеобразование соответствующих силикатных систем. Для кремнезоль с предельным размером частиц $d=7\div 8$ нм, предельный теоретически возможный силикатный модуль будет составлять величину $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}<17\div 19$.

Таким образом, по аналогии с силикатными жидкими стеклами, для силикатов сильных органических оснований, оптимальные значения силикатного модуля составляют $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}=2\div 4$. При этом для некоторых специальных случаев его можно довести до $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}=17\div 19$ и даже больших значений. Однако такие системы сложно получать, и они могут оказаться недостаточно устойчивыми. Если величина силикатного модуля $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ меньше 2, то образуются обычные мономерные силикаты, которые не обладают связующими свойствами. В этом процессе можно использовать любые типы сильных органических оснований. Поскольку кремнезем полностью растворяется в области pH 10,7÷11,0 и выше, то могут быть приготовлены силикаты органических оснований, имеющих константы диссоциации, $pK_b<3$. Полученные по этому методу соединения, также будут иметь заданную величину силикатного модуля.

Литература

1. Kudryavtsev P., Figovsky O. Advanced Nanomaterials Based on Soluble Silicates. Journal "Scientific Israel - Technological Advantages", Vol. 16, no. 3, 2014, p. 38-76.
2. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates, LAP, 2014, ISBN 978-3-659-63556-4, 241 p.
3. Karchevsky V., Figovsky O., Romm F., Shapovalov L. Polymeric Composition Having Self-Extinguishing Properties, US 6,329,059 (2001).
4. Бейлин Д.А., Фиговский О.Л. и др. Наноструктурирующее связующее для композиционных строительных материалов, Патент РФ 2408552 (2011).
5. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Method of Producing Soluble Silicates with Organic Cations. Invention, US Patent 9,695,111; Publication Date: July 4, 2017; EFS ID: 23560614, Application US Patent Number: 14860708, Receipt Date: 22-SEP-2015.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОК ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОЦИНКОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

Константинов В.М., Булойчик И.А.

Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
v_m_konst@mail.ru, ilya.by@gmail.com

В состав большинства современных составов дуплекс-покрытий входят оксиды различных металлов, которые после термического воздействия и формирования окончательного состава защитного покрытия участвуют в образовании пассивационных пленок особого состава, препятствующих коррозионному разрушению основного покрытия. Состав продуктов взаимодействия защитного покрытия и коррозионно-активной среды играет важную роль в обеспечении антикоррозионной защиты изделия в целом. Изучение продуктов коррозии после длительного времени выдержки (13-16 лет) в различных типах атмосфер [1] показало, что образование основных солей цинка (симонколлелита и гидроцинкита) значительно улучшает долговременную защиту от коррозии. Следовательно, наибольший интерес представляет производство покрытий, способствующих защитному действию продуктов коррозии. Такие продукты коррозии должны быть электрически не проводимыми и компактными. Для цинка природа проводимости его продуктов коррозии зависит от химического состава, так как большинство продуктов коррозии цинка не проводят ток за исключением ZnO, который является полупроводником n- типа. Компактность продуктов коррозии зависит от специфических кинетических характеристик, их строения и особо чувствительна к свойствам коррозионно-активной среды и “истории” формирования. Например гидрооксид цинка получают посредством осаждения Zn^{2+} анионами OH^- , не смотря на тот факт, что ZnO термодинамически более стабильная структура [2]. При 34 °C и выше переход в ZnO наблюдается через определенный промежуток времени, связанный с медленными процессами реакции дегидротации приводящей к формированию зародышей кристаллов (ZnO) [3]. При 34 °C, когда процесс формирования новых кристаллов протекает медленно, образующийся слой приобретает пористость, а ориентация зародышей кристаллов ZnO зависит от их размера, - так как более короткое время выдержки способствует образованию текстуры слоя с с-аксиальной нормалью к поверхности. В присутствии ионов Cl^- и диоксида углерода продукты коррозии цинка также могут содержать $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ (симонколлелит, гидроксихлорид цинка ZHC), $Zn_4CO_3(OH)_6$ (гидроцинкит), $ZnCO_3$ (смиссонит) и ряд других соединений [4].

Формирование определенных продуктов коррозии может быть достигнуто посредством изменения термодинамического равновесия системы, что может быть достигнуто изменением состава сплава и/или состава электролита, – образование искусственных продуктов коррозии в присутствии таких катионов как Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , и Fe^{2+} для цинковых покрытий и на углеродистых сталях. Наибольшее распространение в промышленности получило легирование цинковых покрытий алюминием. Однако, следует отметить, что помимо алюминия, одним из перспективных легирующих металлов при получении защитных покрытий на основе цинка является магний. Присутствие магния в легированных покрытиях влияет на механизм торможения коррозии на различных стадиях коррозионного разрушения (Рис.1) [4].

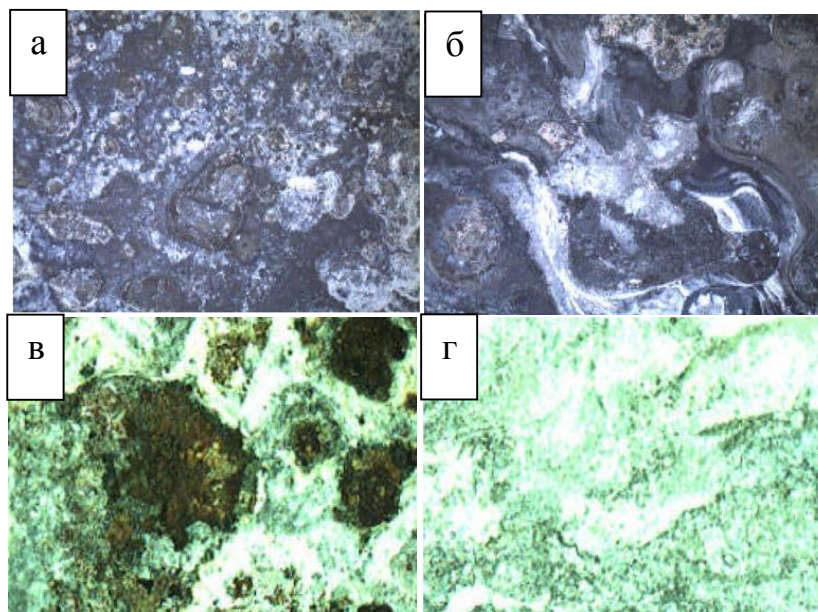


Рисунок 1 – Сравнение внешнего вида поверхности образцов с защитными цинковыми покрытиями на основе цинка, дополнительно легированных магнием после коррозионных испытаний в соответствии с ЕСС1: а) Цинковое покрытие без добавления магния, 7 циклов испытаний; б) Цинк-магниевое покрытие после 7 циклов испытаний; в) Цинковое покрытие без добавления магния, 27 циклов испытаний; г) Цинк-магниевое покрытие, 27 циклов испытаний.

Таким образом, выборочное, целенаправленное легирование цинковых покрытий атомами примесных металлов позволяет формировать на поверхности изделия защитные пленки более стойкие к воздействию внешних механических и химических факторов, повышая срок эксплуатации изделия в целом.

Литература

1. D. de la Fuente, J.G. Castano, M. Morcillo, Long-term atmospheric corrosion of zinc, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1420.
2. S. Peulon, D. Lincot, Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxy-chloride from oxygenated aqueous zinc chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864.
3. A. Goux, T. Pauport, J. Chivot, D. Lincot, Temperature effects on ZnO electrodeposition, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2239–2248.
4. P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel, *Corrosion Science*. 51 (2009) 1251–1262.

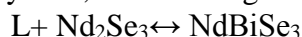
PHASE FORMATION IN THE Nd-Bi-Se TERNARY SYSTEM Saba Mamedova Huseynkhan¹, Ceyran Ahmedova²

¹General and Inorganic Chemistry, Baku State University, Azerbaijan

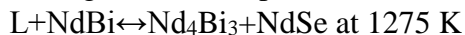
²Faculty of Arts and Sciences, Chemistry Department, Adiyaman University, Turkey
cahmedova@yahoo.com

Phase interaction in the Nd-Bi-Se ternary system is investigated along nine internal joins by the methods of physicochemical analysis. Phase diagrams of the joins and the liquids

surface projection for the ternary system are constructed. One compound, namely NdBiSe_3 are found in the system, melt incongruently and decompose at 955 K



The coordinates of eutectic points are 15 and 725 K. The solubility of Nd_2Se_3 in Nd_2Se_3 at 300 K is 2 mol %. The liquidus of subordinate system III includes the field of primary crystallization of NdSe and Nd . The following nonvariant processes occur in the solidus



The liquidus surface projection of the Nd-Bi-Se system is constructed from the literature data on binary systems and the result of investigation of 5 pseudo-binary and 2 nonpseudo-binary joins. The Nd-Bi-Se system is triangulated into eight secondary ternary systems. NdBi-Nd-NdSe , NdBi-Bi-NdSe , $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi-NdSe}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-NdSe-Nd}_3\text{Bi}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Bi}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Se-Nd}_2\text{Se}_3$. Eighteen fields of primary crystallization are drawn in ternary system of these fields correspond to the primary crystallization of the terminal components and their surface is diminished in series Bi-Nd-Se . The most extensive region in the diagram is the field of the NdSe phase (~55 mol %) and the least extensive one is the field of Se . The nonvariant equilibria in the Nd-Bi-Se system of these $E_1\text{-}E_2$ are ternary eutectic points. From the comparison of investigations of ternary systems $\text{Ln-B}^{\text{V}}\text{-Se}$ (Ln-Sm, Tm, Ho ; $\text{B}^{\text{V}}\text{-Sb, Bi}$). An inference can be made that ternary compounds of compositions $\text{LnB}^{\text{V}}\text{Se}_3$ are formed in all systems. LnSe phase has the most extensive crystallization field in the systems (>50 mol %)

Reference

1. Abrikasov N.Kh, Bankina V.F, Poretskaya L.V et al. Poluprovodnikovye Khalkogenidy isplayu na ikh ocnove (Chalcogenide Semiconductors and Their alloys) Moscow : Nauka, 1975

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА E_{u} -СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА Шахгильдян Г.Ю.¹, Лотарев С.В.¹, Ковгар В.В.², Малашкевич Г.Е.², Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
georgiy.shahgildyan@gmail.com

Одной из приоритетных задач оптического материаловедения в настоящее время является создание более эффективных люминесцирующих и лазерных сред на основе оксидных стекол, содержащих редкоземельные ионы (РЗИ) [1]. В этой связи повышенный интерес вызывают работы, связанные с изучением феномена увеличения интенсивности люминесценции РЗИ в оксидных стеклах, активированных металлическими наночастицами [2, 3]. Природа этого феномена до сих пор не изучена, так как в подавляющем большинстве работ демонстрируется повышение интенсивности РЗИ исключительно вблизи наночастиц серебра (Ag^0)_n, что объясняется их электромагнитным взаимодействием. В то же время известно [4], что в оксидных стеклах наночастицы серебра проявляют интенсивную люминесценцию и могут сенсibilизировать люминесценцию РЗИ. Интенсивность люминесценции наночастиц золота (Au^0)_n в стеклах многократно ниже, что позволяет исключить процессы сенсibilизации при их взаимодействии с РЗИ. В связи с этим, в данной работе мы

предприняли попытку установить влияние наночастиц золота на спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в оксидном стекле.

В качестве объекта исследований было выбрано калиевоалюмофосфатное стекло, синтезированное по методу варки из шихты. Золото вводилось в шихту в виде золя наночастиц для предотвращения сегрегации на этапе подготовки шихты и достижения гомогенного распределения по всему объему при варке. Укрупнение наночастиц $(\text{Au}^0)_n$ в полученных бесцветных стеклах осуществлялось путём последующей термообработки при различных температурах $T_{\text{обр}}$ и контролировалось абсорбционными, микроскопическими и рентгенографическими методами.

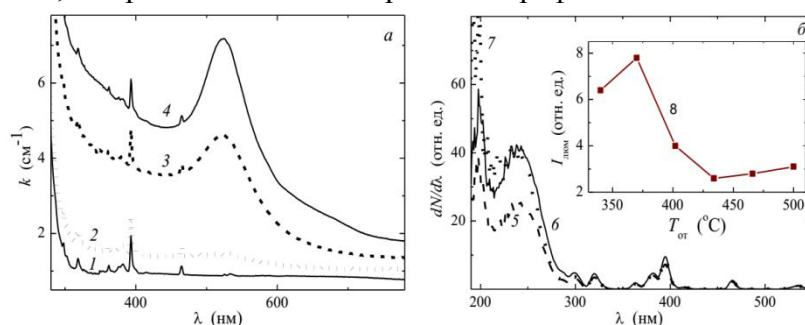


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и возбуждения люминесценции Eu^{3+} (б) фосфатного стекла, содержащего 1 мол % Eu_2O_3 и 0,05 масс % Au; вставка – зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры обработки стекла.

$\lambda_{\text{возб.}} = 393 \text{ нм}$ (8); $\lambda_{\text{рег.}} = 612 \text{ нм}$ (5-7). $T_{\text{обр.}}$, °C: 300 (1, 5); 340 (2, 6); 420 (3); 480 (4, 7).

Установлено, что фосфатное стекло, содержащее наночастицы золота, характеризуется слабой широкополосной рекомбинационной люминесценцией наночастиц $(\text{Au}^0)_n$ с максимумом при 550 нм, возбуждаемой в полосе с максимумом при 260 нм. Ионы Eu^{3+} как в однолегированном, так и в солегированном золотом стекле формируют два типа оптических центров, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. По мере увеличения размеров наночастиц $(\text{Au}^0)_n$, которое спектрально проявляется увеличением интенсивности полосы поверхностного плазмонного поглощения (рис. 1а), интегральная интенсивность люминесценции $I_{\text{люм}}$ ионов Eu^{3+} вначале незначительно возрастает, а затем снижается (см. вставку на рис. 1б), что можно объяснить влиянием эффекта внутреннего фильтра. При этом заметного изменения кинетики затухания люминесценции Eu^{3+} в зависимости от концентрации и размера $(\text{Au}^0)_n$ не наблюдается. Невелико и изменение интенсивности чувствительных полос ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

Расчёт среднестатистического расстояния Au–Eu в исследованных образцах стекла показывает, что в проведенном эксперименте оно изменяется от 0,8 до 4 нм. В спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} , снятых на образцах толщиной 0,15 мм и нормированных по магнитодипольной полосе ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (рис. 1б), при формировании $(\text{Au}^0)_n$ наблюдается значительное увеличение интенсивности полос при $\lambda \leq 300 \text{ нм}$, которое можно объяснить увеличением концентрации структурных дефектов матрицы, сенсбилизирующих люминесценцию редкоземельного активатора.

Приведенные результаты свидетельствуют о проблематичности реализации в оксидных стеклах эффекта увеличения вероятности оптических переходов редкоземельных активаторов вблизи наночастиц благородных металлов и о возможности сенсбилизации их люминесценции структурными дефектами матрицы, создаваемыми при формировании этих наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-53-04123).

Литература

1. A. Jha. Spectroscopic Properties of Lanthanide (Ln³⁺) and Transition Metal (M³⁺)-Ion Doped Glasses, in *Inorganic Glasses for Photonics Fundamentals, Engineering, and Applications*. 2016. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
2. H. Nabika, S. Deki. Surface-enhanced luminescence from Eu³⁺ complex nearby Ag colloids // *Eur. Phys. J. D*. 2003. Vol. 24. P. 369.
3. A.C. Marques, R.M. Almeida. Er photoluminescence enhancement in Ag-doped sol-gel planar waveguides. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 2613.
4. Г. Е. Малашкевич и др. Влияние химического состояния серебра на спектрально-люминесцентные свойства плёнок системы GeO₂-Eu₂O₃-Au // *ФТТ*. 2007. Т. 49. С. 1804.

DEVELOPMENT OF INTER-OPERATIONAL PROTECTIVE COATING OF PIPES WITH NANOINHIBITORS

Chesalkin A.¹, Podjuklova I.¹, Penichka Z.¹, Menshikov V.V.², Glazkov A.T.²

¹Technical University, Ostrava, Czech Republic,

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
arteymyshka@gmail.com

As it is known, about a quarter of all produced pipes of carbon and alloy steels during transportation and storage require protection from atmospheric corrosion.

Particular attention has recently been paid to temporary anticorrosion protection means that allow the formation of thin protective coatings on the surface that prevent the protective layer from slipping. A large number of corrosion inhibitors provide protection of metals due to the formation of a nanoscale film of hardly soluble complex compounds with metal cations. The oxyaminophosphate complex of calcium and magnesium is used as an anticorrosive pigment under the trademark "Pigmentan EA" in the development of protective water-dispersion (WD) varnish for long-term protection of metal pipes.

This work is devoted to the creation of an inhibited paint and varnish material (PVM) capable of forming under the paint film a protective nanosize layer with satisfactory adhesion both to the metal surface and to the polymer film of the paint coating (PC) [1].

This type of corrosion protection (conservation) is associated with the use of paint and varnish materials and wax compositions, preferably water-based, as the most environmentally friendly, fire and explosion-proof. At the present time, lacquer water-dispersion compositions are known for preservation of pipes, where acrylic, butadiene-styrene and vinyl acetate dispersions and mixtures thereof are used as a film former.

The mechanism of the protective action of the hydroxyaminophosphate complex is as follows.

At the initial moment, under the influence of moisture amines passivate the metal surface, as evidenced by the time dependence of the electrode potential of the steel in the aqueous extracts of the paint containing the hydroxyaminophosphate complex. The oxyaminophosphate complex of magnesium and calcium forms a stable layer (25-50 nm thick) on the steel surface, consisting mainly of magnesium and phosphorus oxides. The protective layer passivates the surface on steel providing an anode inhibition.

The process is two-stage. Amines passivate the metal surface immediately under the influence of hydroxyaminophosphate complex. Then the aminophosphate complex in the coating is hydrolyzed and dissolved, and the phosphate, magnesium and calcium ions migrate to the metal surface, forming a passive protective layer:

hidrolysis and dissolution: $[\text{RNH}]\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow [\text{RN}^{3+}\text{H}] + \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- + 3\text{H}^+$; $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

anodic passivation: $2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

cathodic passivation: $2\text{PO}_4^- + 3\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; $2\text{PO}_4^- + 3\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\bar{e}$.

The oxyaminophosphate complex of magnesium and calcium exhibits activity in the anodic zone. Small amounts of phosphate are hydrolyzed by the action of moisture to form magnesium hydroxide and secondary phosphate. The protective layer is formed on the surface of the iron from them consisting of sparingly soluble iron phosphate complexes. Being an anodic passivator, the hydroxyaminophosphate complex releases phosphate ions and calcium and magnesium ions that react chemically with metal cations and phosphate anions, respectively, forming hardly soluble precipitates on the anode and cathode.

Due to this, a stable protective layer forms on the metal surface, but as the anticorrosive pigment is slightly soluble in water, the delay of the protective action is again observed due to the need for some time period for the hydrolysis reaction to take place. The water-soluble organic corrosion inhibitor is additionally introduced to compensate for this delay.

According to the developer himself, the inhibitory effect is due to electron-donor properties that promote the chemisorption of the inhibitor and the formation of sparingly soluble complexes of the protected metal with organic compounds. In contrast to phosphates, this inhibitor starts to act immediately when the PVC is formed due to its water-soluble form, and its use in WD- PVM allows to increase the lifetime of the PVC in 3 times [2], [3].

After a study of the combined effect of organic and inorganic corrosion inhibitors, results were obtained proving the ability of these inhibitors to form a nanoscale protective layer on the metal surface, and also to increase the corrosion resistance of the preservative lacquer to protect metal pipes [4].

The results of studies on the combined effect of organic and inorganic corrosion inhibitors on the corrosion resistance of a preservative varnish for the protection of metal pipes are shown in Table 1.

Table 1. Corrosion resistance of a conservation protective coating.

Paint properties	Quantitative composition, % per 100 g of composition (water-soluble organic corrosion inhibitor / oxyaminophosphate complex of magnesium and calcium)						
	0/0	2,0/0	0/6,5	1,0/6,5	0,5/8,0	0,5/5,0	1,5/0
Resistance to fresh water, h	120	168	360	1000	500	500	360
Resistance to sea water, h	16	72	240	600	336	336	336
Persistence in salt fog, h	16	72	168	240	120	120	72
Atmospheric resistance, years	less 0,35	0,35-1,5	1,4-3,5	2-5	0,35-1,5	0,35-1,5	0,35-1,5

Thus, the results of the studies showed that a single-layer varnish coating with a dry layer thickness of 60-70 μm provides conservation protection of the metal surface in aggressive atmospheric conditions from 2 to 5 years. The composition is protected by the

Russian Federation patent. The work was carried out jointly by the HSB - Technical University (Ostrava, Czech Republic). We express our gratitude to the employees of Algol-Chemicals CJSC, the official dealer of Pigmentan Ltd (Israel), for the presented samples of the anticorrosive pigment and the results of its research.

Reference

1. Technology of paint and varnish coatings: a collection of scientific papers / Nauch Proizv. the "Lakokraspokrytia"; [Seldom: V. V. Menshikov and others]. 2013 Moscow: Painting Media », pp. 70-77.
2. Chirkunov A. A. et al. Corrosion: materials, protection. // 2007. No. 9. P. 27-32.
3. Kuznetsov Yu. I. Corrosion: materials, protection. // 2004. No. 10. P. 24-28.
4. Brock T., Grotelklaus M., Mishke P. European Guide to Paint Materials and Coatings, Ed. U. Zorll. - M.: Open Company "Paint - Media", 2004. - 548 P.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА В ИЗОАМИЛОВОМ СПИРТЕ

Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.^{1,3}, Симоненко Н.П.^{1,3}, Мокрушин А.С.¹, Власов И.С.³, Волков И.А.³, Maeder T.^{3,4}, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (государственный университет), Московская обл., Долгопрудный, Россия

⁴École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL STI IMT LMIS1, Lausanne, Switzerland
il.nagornov.chem@gmail.com

В настоящее время оксид цинка является одним из наиболее востребованных материалов современной оптоэлектроники благодаря сочетанию таких свойств как высокий показатель преломления, хорошая прозрачность, термостабильность и др. [1]. Поэтому ZnO является коммерчески эксплуатируемым материалом с широким спектром применений, таким как светодиоды, газовые сенсоры, варисторы, солнечные элементы, детекторы и т.д. [2]. Кроме того, из-за низкой токсичности и повышенной фотокаталитической активности оксида цинка, всё чаще он используется для разрушения различных загрязнителей окружающей среды [3-4]. Использование в ink-jet печати функциональных чернил на основе оксида цинка требует от их керамической дисперсной фазы высокой седиментационной стабильности и узкого распределения частиц по размерам. Эти требования обосновывают необходимость изучения процесса получения неагрегированных наночастиц ZnO с целью выявления оптимальных условий их синтеза. Ранее показано [5], что ацетилацетонаты металлов являются перспективными прекурсорами для получения высокодисперсных оксидов. Таким образом, целью данного исследования является изучение зависимости дисперсности оксида цинка от температуры термической обработки раствора ацетилацетоната цинка в изоамиловом спирте и его апробация в качестве газочувствительного материала.

В рамках работы изучено влияние условий термической обработки раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в изоамиловом спирте на механизм деструкции прекурсора и характеристики получаемого нанокристаллического оксида цинка. Рентгенофазовый анализ промытого твёрдого продукта показал, что при всех используемых температурах образуется оксид цинка с гексагональной кристаллической решёткой (рис. 1), средний размер кристаллитов, оценённый по формуле Шеррера, находится в интервале 14-18 нм. Термический анализ в токе воздуха образцов

наноструктурированного ZnO показал, что в них присутствуют органические фрагменты от 3 до 7 масс. %. Изучена микроструктура нанесённых на стеклянные подложки слоёв оксида цинка. Определено влияние времени и температуры термической обработки раствора прекурсора на микроструктуру плёнок, нанесённых методом dip-coating на специализированные Al₂O₃-подложки с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем. Показана перспективность применения наноразмерного оксида цинка для создания тонкого газочувствительного слоя химических газовых сенсоров на 1% H₂ и 4 ppm NO₂ (рис.2). Разработанная методика получения высокодисперсного ZnO может быть использована для создания функциональных чернил при ink-jet печати электронных компонентов, в частности, газочувствительных слоёв полупроводниковых газовых сенсоров.

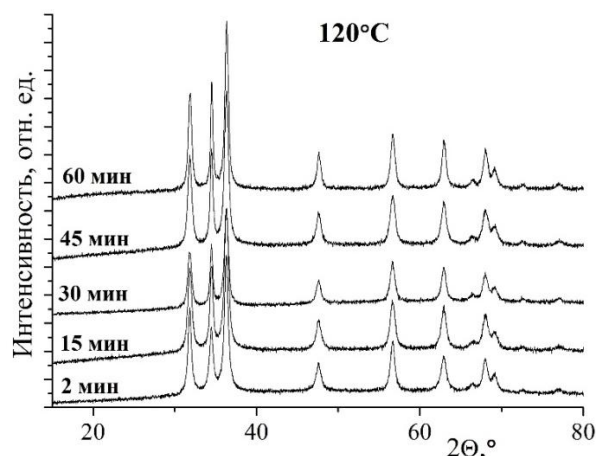


Рис. 1. Рентгенограммы порошков ZnO, полученных при различных режимах термообработки раствора прекурсора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в изоамиловом спирте

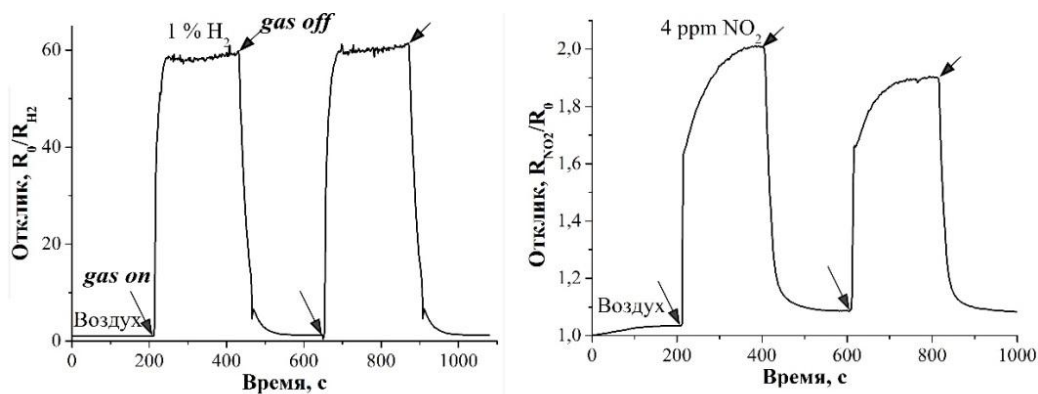


Рис. 2. Изменение откликов на H₂ (слева) и NO₂ (справа) в воздухе для полученного чувствительного материала, рабочая температура 300 °C

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 14.584.21.0020, уникальный идентификатор RFMEFI58416X0020).

Литература

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A., et al. Synthesis of nanocrystalline zno by the thermal decomposition of $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ in isoamyl alcohol // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62(11). P. 1413–1423. DOI: 10.1134/S0036023617110195.

2. Saric A., Stefanic G., Drazic G., Gotic M. Solvothermal synthesis of zinc oxide microspheres // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 625. P. 91-99.
3. Wang L., Yang X., Yang W., et al. Surface defect modification of ZnO quantum dots based on rare earth acetylacetonate and their impacts on optical performance// Appl. Surf. Sci. 2017. V. 398. P. 97-102
4. Bramhaiah K., Singh V.N., John N.S. Hybrid materials of ZnO nanostructures with reduced graphene oxide and gold nanoparticles: Enhanced photodegradation rates in relation to their composition and morphology // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 3. P. 1478-1486.
5. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of nanostructured thin films of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by sol-gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61(6). P. 667-673. DOI: 10.1134/S003602361606019X.

NEUTRALIZATION OF CARBON OXIDE (II) ON COBALT-CONTAINING CATALYSTS BASED ON HIGH-POROUS CELLULAR MATERIALS WITH THE USE OF PROMOTING ADDITIVES CeO_2 AND NANODISPERSED SUSPENSION $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$

Grigorenko R.I., Grunsky V.N., Liberman E.Yu., Obukhov E.O.

**D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
roman.grigorencko2016@yandex.ru**

The block catalysts of the honeycomb structure and cellular on the basis of HPCM are catalysts of a new generation, the undoubted advantage of which is the formation of a regular catalytic layer with low hydraulic resistance and uniform distribution of the flow. In recent years, much attention has been paid to the development of block carriers [1] and honeycomb catalysts obtained by extrusion molding, as well as block carriers and catalysts based on highly permeable porous cellular materials (HPCM), whose characteristic dimensions significantly exceed the grain sizes of conventionally used catalysts, that they can create a regular structure and avoid the disadvantages inherent in a granular disordered layer.

One of the promising applications of HPCM-based catalysts is the purification of gas emissions from industry and vehicles from toxic impurities (CO , CH_x , NO_x , soot, etc.). In this regard, much attention is paid to the development of a catalytically active coating. It is known that on catalytic blocks with a content of 5% by weight. Co from high-permeable cell-based ceramics based on corundum, the highest degree of conversion of carbon monoxide in the operation of the diesel engines "KAMAZ 53229" and the bus "Higer Bus KLQ6728G" 1000 rpm and 2000 rpm, the carbon monoxide level reduction is 72% and 66% respectively, and for hydrocarbons - 31% and 21% [2]. The volume of the catalyst was 20 liters.

The deposition of an oxide coating in the form of $\gamma-Al_2O_3$ on products with a cellular structure makes it possible to obtain highly porous cellular carriers (HPCC) with a developed specific surface area. As the base active substrate, which allows to increase the specific surface of the HPCM from 1 to 15-20 m^2/g (180-200 m^2/g of active substrate) and, thus, turn it into a HPCC.

To study the activity of carbon monoxide oxidation catalysts, different catalytic compositions were prepared (Table 1). Various methods of applying the active component (Co) have been used in the work: a method of impregnation and chemical metallization, which can be obtained by reduction of metal ions from water solutions containing a reducing agent. CeO_2 was used as the promoting additive, as well as a nanodispersed suspension of the composition $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$.

Table 1. Catalytic compositions

Образец	Sample Active ingredient content, mass %				
	Co	Ce	CoO	CeO ₂	Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂
CoO/ γ -Al ₂ O ₃ /HPCM	-	-	3	-	-
CoO-CeO ₂ /HPCC	-	-	3	2	-
Co/ γ -Al ₂ O ₃ /HPCM	3	-	-	-	-
Co-Ce/HPCC	3	2	-	-	-
Co-Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ /HPCC	3	-	-	-	2

Samples in intermediate stages obtained by chemical cobaltation have a complex chemical composition due to the use of auxiliary reagents - NaPO₂H₂, Na₃C₆H₅O₇, NH₄Cl. Their use in the catalysis process does not lead to deactivation of the catalytic coating and the samples show high catalytic activity (Fig. 1).

Table 2. Chemical composition of the samples: 1 - Co / HPCC; 2 - Co-Ce / HPCC, obtained by chemical cobaltation

Component	Sample № 1	Sample № 2
	Content, %	Content, %
P (phosphorus)	2,129	2,086
Co (cobalt)	4,252	4,609
Si (silicon)	43,084	42,869
Al (aluminum)	40,408	38,287
K (potassium)	4,866	5,372
Ba (barium)	2,310	2,606
Fe (iron)	1,080	1,123
Ce (cerium)	-	1,856
Impurities	1,871	1,192

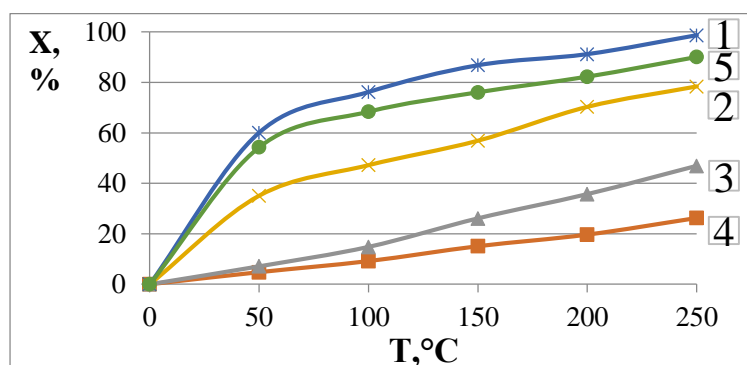


Fig. 1. Dependence of CO conversion on T in the presence of catalyst: 1 – Co-Ce/HPCC; 2 – Co/ γ -Al₂O₃/HPCM; 3 – CoO-CeO₂/HPCC; 4 – CoO/ γ -Al₂O₃/HPCM; 5 - Co-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂/HPCC.

According to the results of the studies, the highest catalytic activity is provided by the samples of Co/HPCC and Co-Ce/HPCC, obtained by chemical cobaltation, which is due to the presence of a metallic phase. It is shown that the promotion of cerium dioxide increases the activity, which is due to its oxygen storage capacity, and the addition of the additive in the form of ZrO₂ increases the content of defective structures determining the total oxygen storage capacity and the rate of diffusion of oxygen in the lattice. Such properties give wide possibilities to use these carriers as three-way catalysts.

Reference

1. Stiles E. B. Carriers and supported catalysts. Theory and practice: Trans. from the English. Ed. A. A. Slinkina. Moscow: Chemistry. 2001. P. 240.
2. Grunsky V.N. thesis Low-volume block highly porous catalytic and sorption systems of cellular structure for cleaning from harmful impurities in liquid-phase and gas-phase processes: dis. Doct. tech. sciences. M. 2009. P. 117-122.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES/ZIRCONIA COMPOSITE

Leonov A.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
laa91@tpu.ru

Among advanced ceramics, yttria doped zirconia is considered a technologically interesting material due to its superior mechanical properties and good ionic conductivity. In recent years, several works were devoted to the study of carbon nanotubes/zirconia composites, as it is expected that some of the attractive properties of the carbon nanotubes (high Young's modulus, high tensile strength, high electrical conductivity or good thermal conductivity) will be transferred to the resulting composites [1, 2]. Single wall carbon nanotubes (SWCNT) present better mechanical properties than multi wall carbon nanotubes (MWCNT) as it is possible to avoid the inter-wall sliding that can take place in MWCNT, with inner graphitic walls being extracted from outer walls in a "sword and sheath" failure. In this work, 3 mol.% yttria doped zirconia matrix composite containing SWCNT 0.1 wt.% was prepared by using spark plasma sintering (SPS).

The starting materials commercially available were 3 mol.% yttria doped ZrO₂ nanopowder (TZ-3YS, Tosoh Corporation, Japan) and single wall carbon nanotubes (SWCNT Tuball, OCSiAl, Russia). The dispersed SWCNTs and ZrO₂ nanopowder were mixed using an ultrasonic mixing technique. At that time, the zirconia nanopowder was added gradually to the ultrasonically dispersed SWCNTs alcohol suspension. The mixed content of SWCNTs in the zirconia matrix was 0.1 wt.%. Finally, the mixed slurry of ZrO₂ and the SWCNTs was dried in an oven to obtain the composite powder. Consolidation of the mixture of SWCNTs and ZrO₂ was conducted using a spark plasma sintering (SPS-515S, Syntex Inc.). The SPS sintering experiment with the prepared powder was conducted in a vacuum at 1500 °C for a holding time of 10 min with a heating rate of 100 °C/min and constant load of 40 MPa. For the sake of comparison, monolithic ZrO₂ ceramic was sintered using the same conditions. The densities of the sintered samples were measured using the geometrical method. A Vickers hardness tester TP-3R-1 was used for microhardness and fracture toughness measurements using a load of 49 N. The fracture toughness values were calculated using the Anstis method.

The particle morphology of initial composite powder and microstructures of the fracture surfaces were observed by means of a scanning electron microscope (JSM-7500FA, JEOL). Fig. 1 shows morphology of the SWCNT/ZrO₂ raw composite powder.

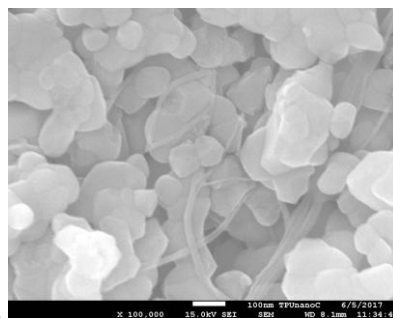


Fig. 1. SEM image showing morphology of composite powder

Disentangled SWCNTs are well dispersed among zirconia nanopowder. No evidence of SWCNTs damage can be observed. As seen in Fig. 1, the unique flexible nature of SWCNTs makes them bend and pass through space between nanoparticles or wrap around them.

The fracture morphology of sintered monolithic ZrO_2 and SWCNT/ ZrO_2 composite is shown in Fig. 2. Nearly full densification was achieved by SPS. The relative densities of the monolithic and composite were 96.10 and 95.92 %, respectively. The monolithic ZrO_2 ceramics exhibited an equiaxed grain microstructure, and the fracture mode was a mixture of intergranular and intragranular (Fig. 2a). SWCNT was well distributed throughout the ZrO_2 matrix (Fig. 2b). The SWCNTs connected the neighboring grains, and it appears that the composites were strengthened by grain bridging [3]. The SWCNTs were not only located on the surface of the particles but also penetrated into the particles, in which the interlocking particles and play the role of a bridge.

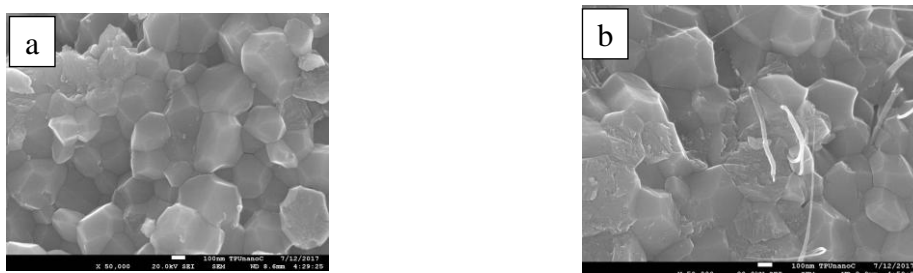


Fig. 2. SEM micrographs of fractured morphology for (a) monolithic ZrO_2 , (b) SWCNT/ ZrO_2 composite

Similar Vickers hardness, H_V , values within the experimental error are obtained for the monolithic ZrO_2 ceramic and the SWCNT/ ZrO_2 composite (13.62 and 13.08 GPa, respectively). Thus, it is clear that the incorporation of low SWCNT content in the ceramic matrix minimizes the SWCNT weakening effect on interfacial cohesion between ceramic grains observed in composites with high SWCNT content [4], by that does not play a fundamental role in the evolution of hardness. The indentation fracture toughness of monolithic ZrO_2 was relatively low ($3.54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), but the SWCNT addition increased the fracture toughness to $4.17 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. This slight enhancement is consequence of toughening mechanisms present in the composites, such as SWCNT crack bridging and pull out, and SWCNT ropes debundling and uncoiling, as described by previous authors [5].

Reference

1. Hassan R., et al. Multi-functionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol% yttria stabilized zirconia structural biocomposites // Mater. Sci. Eng.: A. 2017. Vol. 704. p. 329-343

2. Kasperski A., et al. Double-walled carbon nanotube/zirconia composites: Preparation by spark plasma sintering, electrical conductivity and mechanical properties // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. p. 13731-13738
3. Marshall D.B., Evans A.G. Failure mechanisms in ceramic-fiber/ceramic-matrix composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. p. 225-231
4. Poyato R., et al. Effect of high SWNT content on the room temperature mechanical properties of fully dense 3YTZP/SWNT composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. p. 1571-1579
5. Padture N.P. Multifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. p. 1767-1770

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ, АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С АГЛОМЕРАТАМИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА
Актянова А.В., Каракатенко Е.Ю., Меркушкин А.О., Королева М.Ю., Гордиенко М.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
mariya.gordienko@gmail.com

Синтез наночастиц гидроксиапатита (ГАП) осуществляли методом контролируемого осаждения в присутствии ПАВ, описанном в работе [1]. В целях ограничения роста и контроля морфологии наночастиц ГАП был использован стабилизатор – цитрат натрия в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,15 М. Установлено, что изменение концентрации стабилизатора влияло на морфологию наночастиц ГАП [2-4]. При концентрации цитрата натрия равной 0,05 М (0,05Ц-ГА) образовывались наночастицы стержнеобразной формы средней длиной 160 нм. При повышении концентрации цитрата натрия до 0,15 М (0,15Ц-ГА) наночастицы имели форму пластин, длиной 60-80 нм, шириной 20-30 нм и толщиной около 5 нм, которые в свою очередь агрегировали.

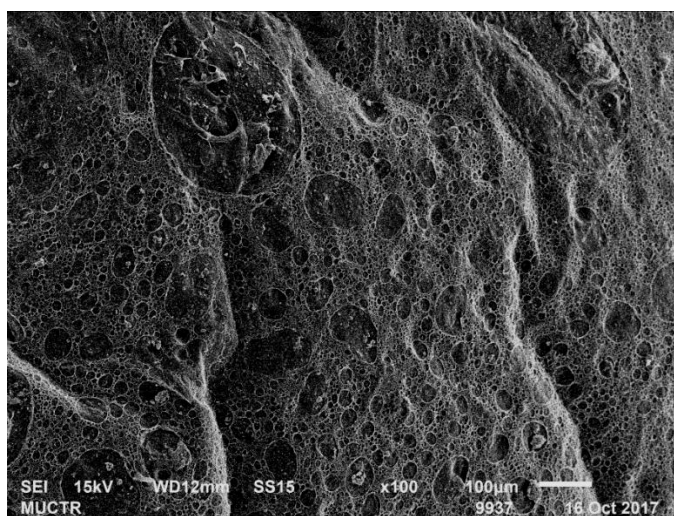


Рис. 1. СЭМ микрофотография материала на основе сополимера молочной и гликолевой кислот, альгината натрия, с добавлением 0,1 г 0,15Ц-ГА.

Для приготовления губок были взяты в равных массовых соотношениях не растворимый в воде сополимер полимолочной и полигликолевой кислот и водорастворимый альгинат натрия. Растворы полимеров готовили отдельно. Для растворения сополимера был взят дихлорметан. Полученные растворы смешивали и гомогенизировали при 7000 об/мин в течение 5 мин при помощи гомогенизатора, работающего по принципу "ротатор-статор". Одновременно с гомогенизацией вводили порошок гидроксиапатита. Смесь перемещали в чашку Петри и оставляли для отвердевания на сутки при комнатной температуре. Остатки растворителя удаляли сублимацией. В результате были получены плотные гибкие губки белого цвета, которые не разрушаются при стерилизации автоклавированием при 120°C в течение 40 мин.

На рис 1, в качестве примера, приведено изображение внутренней структуры одного из образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что наночастицы гидроксиапатита иммобилизованы в полимерную матрицу. Содержание ионов кальция и фосфора определяли с помощью энергодисперсионного микроанализа (Табл. 1). Каждый образец измеряли трижды. Во всех образцах соотношение Ca/P близко по значению в костной ткани человека. С повышением концентрации цитрата натрия при синтезе наночастиц гидроксиапатита среднее значение соотношения Ca/P в образцах увеличивается, что может быть связано с уменьшением размера наночастиц и их более равномерным распределением в получаемом материале [5].

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного микроанализа образцов, полученных с добавлением различных наночастиц гидроксиапатита

Образец	Среднее значение мольного соотношения Ca/P в образце
Материал с добавлением 0,1 г 0,05Ц-ГА	1,72
Материал с добавлением 0,1 г 0,10Ц-ГА	1,76
Материал с добавлением 0,1 г 0,15Ц-ГА	1,98

Фазовый состав определяли по дифракционной картине рентгеновского излучения на раскатанной в тонкий лист губке, приклеенной к пластине из монокристаллического кремния. Съёмку дифрактограмм проводили на приборе D2 PHASER фирмы Bruker, излучение Cu K α , фильтр – Ni, с графитовым монохроматором ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). Расшифровку спектра и расчёт ОКР осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Topas). Результаты РФА свидетельствовали, что синтезированные образцы содержат единственную кристаллическую фазу – гидроксиапатит.

Предполагается, что полученный композиционный материал может найти применение в области медицины.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Литература

1. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. 2016. Т.61. № 6. с. 710–716
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. с. 128–129
3. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С. Влияние цитрата натрия на синтез Ag-замещенного гидроксиапатита // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. с. 22–24
4. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С., Юртов Е.В. Синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита для применения в покрытиях стоматологических имплантатов // Труды Кольского научного центра РАН. № 5 (8), вып. 1: Химия и материаловедение. с. 98–101
5. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита, стабилизированных цитратом натрия // Сборник тезисов VIII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва. 2017. с. 149–150

АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СРАВНИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ АДСОРБЦИИ

Ардашев Д.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ardashev_danil@yahoo.com

Нанесённые гетерогенные катализаторы являются самым распространенным типом катализаторов в промышленности. Одной из важнейших характеристик нанесенных катализаторов является их пористая структура.

При описании свойств катализаторов, которые состоят из структурированных носителей сложной структуры и нанесенного каталитически активного компонента возникают сложности при оценке пористой структуры всех составляющих. На сегодняшний день при анализе пористой структуры, часто не уделяют достаточно внимания пористой структуре носителя и каталитического слоя по отдельности, а ограничиваются лишь указанием значения удельной поверхности по БЭТ всего композиционного катализатора [1]. Расчет характеристик пористой структуры каталитического слоя в композиционных нанесенных катализаторах имеет важное значение при анализе каталитической активности образцов.

Цель данной работы заключалась в расчете характеристик композиционных мембранных катализаторов с использованием сравнительных методов анализа.

В качестве объектов исследований были выбраны: исходная подложка из α – оксида алюминия (MF), композиционный носитель из α – оксида алюминия с

нанесённым слоем δ - оксида алюминия (S) и композиционный катализатор $\text{Mo}_2\text{C}/\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 (МК) [2].

Для анализа пористой структуры образцов использовались следующие сравнительные методы анализа: t – метод Де-Бура и α_s – метод. t – метод заключается в построении зависимости величины адсорбции от толщины адсорбционной плёнки, и анализа полученной кривой. α_s – метод основан на построении зависимости величины адсорбции исследуемого образца от величины α_s . α_s – отношение адсорбции эталонного образца к адсорбции при величине относительного давления равной 0,4 [3]. В данной работе для расчета толщины адсорбционной пленки использовалось уравнение Хелси.

Изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах были получены с использованием автоматического анализатора Gemini VII Micromeritics. Исследования проведены в ЦКП им. Д. И. Менделеева.

На рис.1. представлены изотермы, полученные по t -методу, для исходной подложки, композиционного носителя и катализатора. Прямолинейный вид зависимости для образца MF свидетельствует о его макропористой структуре. Отклонение от линейности при значениях $t > 10$ Å. для образца S (рис.1.а) говорит о наличии мезопор. Образец МК кроме мезопористой структуры обладает также микропористой структурой, поскольку на изотерме (рис.1.б) наблюдается резкое изменение хода кривой в области низких давлений, что соответствует $t < 5$ Å.

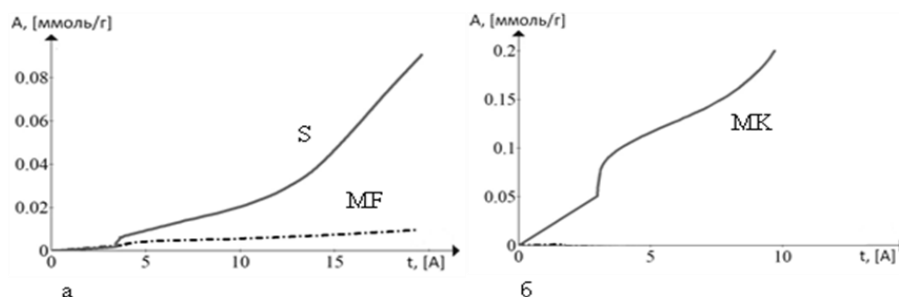


Рис. 1. Изотермы $A = f(t)$, рассчитанные по t -методу Де-Бура для образцов MF, S(а) и МК(б)

Полученные данные также были обработаны согласно α_s – методу (см. рис.2) Наличие отклонения от линейности при $\alpha_s > 1$ свидетельствует о мезопористой структуре образца S. Для образца МК были выбраны два эталона - MF и S. При использовании в качестве эталона образца MF полученный вид изотермы характеризует образец МК исключительно как мезопористый. Выбор в качестве эталона композиционного носителя S привел к появлению участка в области $\alpha_s < 0,3$, что говорит о наличии микропор.

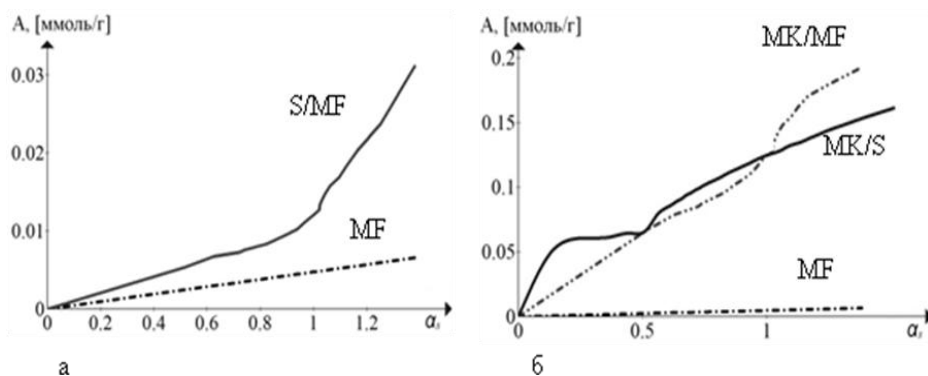


Рис.2. Изотермы $A = f(t)$, рассчитанные по α_s –методу для образцов S(a) и МК(б)

Значения удельной поверхности образцов, рассчитанные t - и α_s – методом, а также рассчитанные методом БЭТ на основе адсорбционных данных, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения удельной поверхности образцов, рассчитанных различными методами

Характеристика	Образец		
	MF	S	МК
Удельная поверхность, м ² /г (БЭТ)	0,4	0,8	8,5
Удельная поверхность, м ² /г (t – метод)	0,2	0,7	
Удельная поверхность, м ² /г (α_s – метод)	-	0,9	8,3

Как видно, значения удельной поверхности, рассчитанные по t -методу и α_s – методу, сопоставимы со значениями, рассчитанными по методу БЭТ. Кроме того, анализ полученных изотерм по t - и α_s – методу позволяет без дополнительных расчетов оценить наличие как микропористой, так и мезопористой структуры в композиционных образцах. Рассмотренные сравнительные методы являются удобным инструментом для предварительного анализа образцов со сложной пористой структурой, включая композиционные носители и катализаторы.

Литература

1. Synthesis and characterization of massive molybdenum carbides and supported carbide containing catalysts Mo₂C/C prepared through mechanical activation // Catalysis in Industry - 2014, Vol. 6, №1. P. 8–16.
2. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Получение мембранных нанесенных катализаторов с развитой удельной поверхностью на основе Mo₂C золь-гель методом // Тезисы 3 Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, Россия, 8-12 сент. 2014 г.) – Суздаль. 2014 – с.134.
3. Гаврилова Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие /В. В. Назаров. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015.-132 с.

НАНОЧАСТИЦЫ ЖИДКИХ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Аунг Хтут Тху, Захаров А.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
aunghtutthu1991@gmail.com

Рисовая шелуха (РШ) представляет собой отход выращивания и обработки риса. В ее состав входит примерно 50 % целлюлозы, 25-30 % лигнина и 15-20% кремнезема, присутствующего в виде геля кремниевой кислоты. Наночастицы геля образуются в процессе роста растения и связаны с волокнами целлюлозы и лигнином. Примесные ионы, в основном калий, кальций, натрий, магний и алюминий, определяемые в местах скопления кремнезема, важны для роста растений, их суммарное количество составляет 2-5 % [1-4]. РШ может использоваться в различных отраслях промышленности, находит свое применение как топливо, наполнитель для автомобильных шин, сорбент для очистки воды, в производства лаков, смазочных масел, абразивов, бумаги, цемента, керамики и т. д. [5-6].

Один из перспективных материалов, которые могут быть получены РШ, - жидкое стекло, используемое в различных областях техники как клеящая, связывающая или диспергирующая добавка. Жидкое стекло представляет собой водный раствор силиката натрия, содержащий различные фрагменты частично полимеризованного силиката. От количества и размера этих фрагментов зависят технологические свойства стекол [7-8].

Цель работы – определение наночастиц силиката натрия в водных растворах, полученных из РШ различными способами синтеза.

Для получения диоксида кремния РШ из Вьетнама подвергали сжиганию при температурах 600 - 800 °С с выдержкой 4 - 6 часов. Автоклавный синтез проводили из смеси NaOH, воды и золы РШ при температурах 170 - 200 °С и давлении 7,5 - 8 бар в течение 4 - 8 часов. Для синтеза при нормальном давлении в раствор NaOH добавляли золу РШ и выдерживали при 90-100 °С при постоянном помешивании.

При проведении «прямой варки» РШ обрабатывали с 12% раствором гидроксида натрия, перемешивая смесь при температуре 90-100 °С.

Размер наночастиц в жидких стеклах, полученных различными способами, измеряли методом динамического светорассеяния на приборе «Nanotracer™ ULTRA». Результаты измерений представлены на рис.1. Измерения размер частиц выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им Д.И.Менделеева.

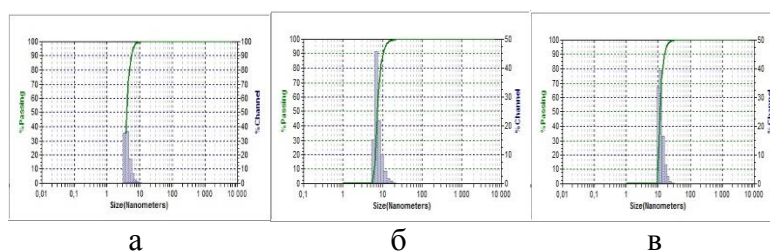


Рис. 1. Наноразмер частиц в жидких стеклах, полученных способами: а – с использованием автоклава, б – варкой при нормальном давлении, в – способом «прямой варки»

Из анализа данных измерения частиц следует, что минимальным размером частиц и большей однородностью (более 80 % частицы размером 4-5 нм) обладали жидкие стекла, полученные варкой при использовании автоклава. Синтез при нормальном давлении приводил к образованию частиц с преобладающим размером от 8 до 13 нм. При применении способа «прямой варки» образовывались частицы от 4 до 13 нм.

Исследования пленок синтезированных стекол, нанесенных на подложку силикатного стекла проводили с помощью многофункциональной автоматизированной системы NT-MDT ИНТЕГРА СПЕКТРА и атомно-силовом микроскопе «NTEGRA Prima». Образование фрагментации происходившей при медленной сушке в меньшей степени, чем в пленках стекла промышленного производства (рис.2), что может быть связано с наличием в составе растворов органических примесей.

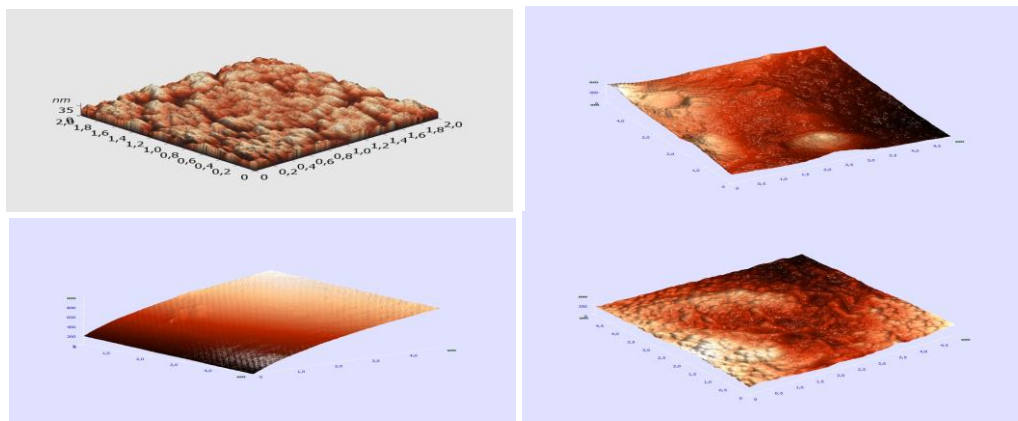


Рис. 1. Поверхность покрытия высушенных пленок жидких стекол: а – промышленного производства, б – «прямой варкой от РШ», в – автоклавным синтезом, г – синтезом при нормальном давлении.

Проведенное исследование показало, что натриевые жидкие стекла с использованием кремнезема РШ можно синтезировать различными способами, при этом наиболее стабильное качество получается при использовании автоклава.

Литература

1. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов Переработки Плодовых Оболочек Риса, Холомейдик Анна Николаевна, Candidate of Chemical Sciences: 02.00.01, Vladivostok, 2016
2. Rice Husks - Structure, Composition and Possibility of Use them at Surface Treatment; Fijalkowski Mateusz, Adach Kinga, Petran Ales, Kroisova Dora*, Materials Science Forum, Vol. 844, pp. 153-156, 2016, Submitted:2015-09-23, Accepted:2015-11-24 <https://www.scientific.net/MSF.844.153>
3. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk- S. Chandrasekhar K. G. Satyanarayana P. N. Pramada P. Raghavan, Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram 695 019, Nirman Bhavan, New Delhi 110 011, India <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1025157114800>
4. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw; Ping Lu, You-Lo Hsieh, Fiber and Polymer Science, University of California, Davis, CA 95616, USA, Received 8 July 2011, Revised 4 August 2011, Accepted 9 August 2011, Available online 16 August 2011
5. Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique; Farshid G., Ali M.S., Maryam, M., (2015) Environmental Studies of Persian Gulf , 2(1)56-65
6. Новые изобретения российских авторов, Способ получения водорастворимых силикатов из золы рисовой шелухи, Патент на изобретение №: 2106304, Март 10, 1998, <http://bankpatentov.ru/node/310260>
7. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В., Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов, строительные материалы, 2009. – № 12 – 4 с.

8. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение) – М.,1956

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Балташ Р.М.¹, Годымчук А.Ю.^{1,2}, Жесткова Д.И.³

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

³МБОУ Лицей при ТПУ, Томск, Россия

risabaltash@gmail.com

С уменьшением размеров кристаллитов до нанометрового диапазона экспоненциально растет удельная поверхность частиц, и кардинально меняются и химические свойства вещества [1]. Поэтому применение наночастиц в качестве катализаторов имеет большие перспективы при проведении таких процессов, как гидрогенизация оксидов углерода [2], окисление этанола [3] и др.

Например, в основе промышленной переработки тяжелого углеводородного сырья лежит проведение гетерогенного катализа. Применение в нем наноразмерных катализаторов существенно повышает эффективность процесса за счет увеличения количества реакционных центров на развитой поверхности наночастиц [4]. Применение железосодержащих оксидных систем в качестве более дешевых каталитических добавок в процессах переработки и облагораживания тяжелого нефтяного сырья было показано российскими [5] и зарубежными [6] авторами. Поэтому разработка стабильных дисперсий с контролируемыми седиментационными и дисперсионными свойствами является актуальной задачей. Однако, в литературе до сих пор недостаточно сведений по приготовлению устойчивых дисперсий наночастиц оксида железа.

Целью данного исследования является изучение влияния природы дисперсионной среды на седиментационную устойчивость наночастиц Fe₂O₃.

В качестве объекта исследования использовали наночастицы оксида железа, полученные с помощью электрического взрыва проводника (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Согласно данным производителя нанопорошок имеет состав магнетита (99 %), среднеарифметический размер частиц составляет 80...100 нм, удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, равна 10 м²/г. Для приготовления суспензий в качестве дисперсионной среды были использованы дистиллированная вода (Дистиллятор АЭ-10 МО, Россия, рН=6,5), изопропиловый спирт (C₃H₈O, ТУ 2632-015-11291058-95), толуол (C₇H₈, ТУ 2631-065-44493179-01) и изопропиловый спирт + толуол (1:1). Суспензии готовили путем смешивания 0,05 г наночастиц Fe₂O₃ (взвешивание на аналитических весах Acculab ALC-210D4, Германия (погрешность ±0,0001 г) с 10 мл растворителя. Приготовленные дисперсии обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин (УЗ ванна Quick 218-100, мощность 100 Вт). Через 15 минут оценивали седиментационную устойчивость суспензий как изменение коэффициента светопропускания (Т, %) суспензий, измеряемый на цифровом спектрофотометре PD-303 Arpel при длине волны λ=340 нм в течение 30 мин. Скорость осветления раствора рассчитывали косвенно как изменение коэффициента светопропускания в течение 30 мин (ΔТ₃₀, %). Эксперимент повторили 3 раза.

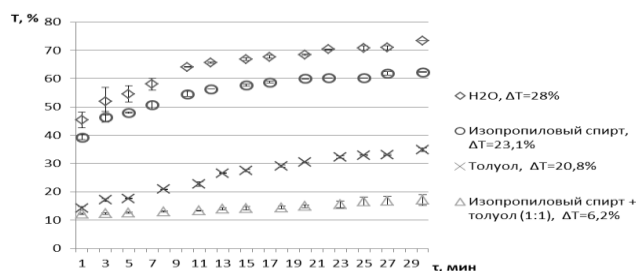


Рис. 1. Изменение коэффициента светопропускания суспензий наночастиц оксида железа

Показано, что в водной суспензии наночастицы имеют максимальную скорость осаждения ($\Delta T_{30} = 28\%$), в ИПС образуются более устойчивые суспензии: $\Delta T_{30} = 23,1\%$. Но скорость осветления обеих суспензий достаточно высокая. В чистом толуоле, который равномерно распределяется в мазуте, образуются концентрированные суспензии, но частицы постепенно осаждаются: $\Delta T_{30} = 20,8\%$. С целью максимального диспергирования частиц и одновременной совместимости дисперсионной среды с мазутом, использовали среду из толуола и ИПСа в соотношении 1:1. В результате получили концентрированную суспензию, седиментационной устойчивостью в 3,7 раз лучше, чем в ИПС и в 3,4 раза выше чем в толуоле.

Таким образом, самая устойчивая суспензия исследуемых наночастиц оксида железа образуется в смеси ИПС и толуола, в которой наблюдается минимальная степень осаждения дисперсной фазы ($\Delta T_{30} = 6,2\%$). В будущем планируется подобрать поверхностно-активное вещество и снизить скорость осаждению до $\Delta T_{30} = 1\%$.

Литература

1. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352 с.
2. Шешко Т. Ф., Серов Ю. М. Биметаллические системы, содержащие наночастицы Fe, Co, Ni и Mn, как катализаторы гидрогенизации оксидов углерода // Журнал физической химии. 2012. Том 86. № 2. С. 344-349.
3. Су П., Бай Ж., Чао Ш., Ху Ч., Ян Л. Высокоэффективный палладиевый катализатор на подложке из многостенных углеродных нанотрубок для окисления этанола, синтезированный в присутствии 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана // Электрохимия. 2013. Том 49. № 12. С. 1316-1322.
4. Тараканов Г.В., Нурахмедова А. Ф. Нанотехнологии глубокой переработки тяжёлых углеводородных остатков // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. 2015. № 2. С. 35-40.
5. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Маркова Е.Б., Паренаго О.П., Хаджиев С.Н. Особенности восстановления и хемосорбционные свойства наноразмерного оксида железа(III) // Наногетерогенный катализ. 2016. Том 1. № 2. С. 129-135.
6. Sun Z.Q. Large-scale synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₂O₃ for co-liquefaction of coal and petroleum vacuum residues // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 139. P. 173-177.

**МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ФИБРОБЕТОНОВ,
СОДЕРЖАЩЕЙ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ
Балыков А.С., Низина Т.А., Коровкин Д.И., Володин В.В.**

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
artbalrun@yandex.ru

В последние десятилетия при создании высокофункциональных строительных композитов все большее значение отводится методам управления их структурой на различных уровнях – макро-, мезо-, микро-, вплоть до понимания важности наноразмерного уровня организации строения материи. Одной из задач нанотехнологии в строительстве является синтез и использование определенного вида и состава наночастиц как инструментов регулирования и улучшения эксплуатационных свойств и характеристик строительных материалов.

В настоящее время одним из перспективных направлений модификации цементных композитов является дисперсное армирование, способствующее улучшению целого ряда эксплуатационных характеристик. При этом наиболее передовой технологией является применение многоуровневого армирования, исходящего из гипотезы о соразмерности армирующих элементов «блокируемым» трещинам соответствующего уровня структуры (нано-, микро-, мезо-, макро-) [1]. Интересным технологическим направлением является использования структурирующих наноинициаторов бетонных смесей (в частности фуллереноподобных частиц – астраленов, фуллеренов, фуллероидов и т.д.) с их предварительным нанесением на высокомолекулярные твердые носители (например, промышленные отходы базальтовых пород) [2].

Усложнение композиционного состава бетона за счет применения различных модификаторов, порождает трудности в вопросах оптимизации рецептуры и свойств цементных композитов, вызванные так называемым «проклятием размерности» [3]. При этом, для принятия компромиссных решений всё большее значение приобретает использование математического моделирования и компьютерных методов анализа, среди которых особый интерес представляет метод экспериментально-статистического моделирования [4, 5].

В данной работе была проведена оптимизация составов модифицированных мелкозернистых бетонов по нескольким механическим критериям эффективности – пределу прочности при сжатии и на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток. Многоуровневое дисперсное армирование обеспечивалось за счет применения фибры трех видов: w_1 – полипропиленовое волокно с длиной резки 12 мм, диаметром $25\div 35$ мкм, плотностью $0,91$ г/см³ (ППН); w_2 – полиакрилонитрильное волокно с длиной резки 12 мм, диаметром $14\div 31$ мкм, плотностью $1,17\pm 0,03$ г/см³ (ПАН); w_3 – модифицированная астраленами базальтовая микрофибра под фирменным названием «Астрофлекс-МБМ» длиной $100\div 500$ мкм, средним диаметром $8\div 10$ мкм, насыпной плотностью 800 кг/м³, с содержанием астраленов $0,0001\div 0,01\%$ от массы фибры (МБМ). В качестве модифицирующих добавок использовались: v_1 – микрокремнезем конденсированный уплотненный (МКУ-85) (МКУ); v_2 – высокоактивный метакаолин производства ООО «Мета-Д» (ВМК); v_3 – гидроизоляционная добавка в бетонную смесь «Пенетрон Адмикс» (Адмикс). Уровни варьирования исследуемых факторов в кодированных величинах и их численные значения представлены в таблице 1. При составлении плана исследования обеспечивалось выполнение следующих условий:

$$0 \leq v_i \leq 1; \sum v_i = 1; i=1, 2, 3; 0 \leq w_i \leq 1; \sum w_i = 1; i=1, 2, 3.$$

Таблица 1. Уровни варьирования исследуемых факторов

Факторы			Уровни варьирования			
			0	0,333	0,5	1
Вид добавки	v_1	МКУ, % от массы цемента	0	6,667	10	20
	v_2	ВМК, % от массы цемента	0	2	3	6
	v_3	Адмикс, % от массы цемента	0	0,5	0,75	1,5
Вид фибры	w_1	ППН, % от массы цемента	0	0,333	0,5	1
	w_2	ПАН, % от массы цемента	0	0,5	0,75	1,5
	w_3	МБМ, % от массы цемента	0	1,667	2,5	5

По результатам многокритериальной оптимизации определены зоны пересечения областей допустимых значений предела прочности при сжатии и на растяжение при изгибе, характеризующие оптимальные области исследуемых факторов и прочностных показателей. Установлена эффективность модифицирования мелкозернистых бетонов белым высокоактивным метакаолином (ВМК), что позволило при максимальном содержании ВМК (6% от массы портландцемента) получить фибробетоны с широким диапазоном прочностных характеристик в оптимальной зоне – 31÷53 МПа при сжатии и 4,1÷6,3 МПа на растяжение при изгибе.

Анализируя области допустимых решений при исследовании влияния дисперсных волокон на прочностные характеристики установлена эффективность многоуровневого армирования мелкозернистых бетонов ПАН-волокном и МБМ. При использовании комплекса фибр ПАН+МБМ с соотношением содержания ПАН и МБМ в диапазоне от 50/50 до 90/10 масс. ч. возможно получить цементные композиты с наиболее высокими значениями прочностных показателей в оптимальной зоне – пределом прочности при сжатии 51÷53 МПа и на растяжение при изгибе – 6,1÷6,3 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности многоуровневого армирования мелкозернистых бетонов с использованием углеродных наноструктур.

Литература

1. Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Повышение трещиностойкости цементного бетона при многоуровневом дисперсном армировании его структуры // Современные проблемы строительного материаловедения: Седьмые академические чтения РААСН. Белгород. 2001. С. 587-598.
2. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. №6. С. 25-33.
3. Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А. Преодоление неопределенностей целей в задаче многокритериальной оптимизации на примере разработки сверхтяжелых бетонов для защиты от радиации // Строительные материалы. 2006. №8. С. 23-26.
4. Низина Т.А., Балыков А.С. Экспериментально-статистические модели свойств модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Инженерно-строительный журнал. 2016. №2. С. 13-25.
5. Низина Т.А., Балыков А.С. Построение экспериментально-статистических моделей «состав – свойство» физико-механических характеристик модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2016. №45. С. 54-66.

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНОЙ КОМПОЗИЦИИ МОЛ-110 СОЛЯМИ КОБАЛЬТА Баранов А.П., Беспалова Г.Н., Филиппова Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
baranovandrew95@mail.ru

Одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение токсичных, пожароопасных и достаточно дорогих органических растворителей. Это привело к созданию водоразбавляемых материалов, порошковых красок, лакокрасочных систем, полимеризующихся непосредственно на защищаемой поверхности.

Наиболее полно реализовать защитный, антикоррозионный потенциал полимерных, лакокрасочных покрытий можно при использовании современного способа окрашивания – электроосаждения.

Для катодного электроосаждения применяют водоразбавляемые ЛКМ, плёнкообразователями (ПО) которых, служат олигомерные аминные полиоснования. Для перевода их в водоразбавляемое состояние проводят нейтрализацию кислотой. Чаще всего нейтрализаторами полиоснований служат минеральные кислоты: муравьиная или уксусная. Например:



где $R(NH_2)_n$ – нерастворимая форма олигомерного полиоснования,

$R(NH_3OOCCH_3)_n$ – растворимая форма олигомерного полиоснования.

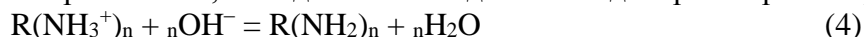
Образующиеся при нейтрализации продукты, подобно солям аммония, способны диссоциировать на ионы:



При пропускании электрического тока на катоде происходит электролиз воды:



В непосредственной близости от окрашиваемой поверхности, в прикатодном пространстве, гидроксильные ионы химически взаимодействуют с поликатионами плёнкообразователя, осаждая его на изделия в водонерастворимой форме:



Для ускорения процесса структурирования электроосажденных покрытий или снижения температуры отверждения проведена модификация базовой композиции МОЛ-110 солями кобальта. Для этого осуществлена оптимизация процесса электроосаждения модифицированной композиции по напряжению и времени окрашивания. Покрытия хорошего качества получаются при напряжении 45 В и времени осаждения 90 сек.

Испытания немодифицированной и модифицированной композиций, а также полученных из них покрытий, показывают возможность модифицирования водоразбавляемых составов для электроосаждения солями кобальта в качестве добавки, катализирующей процесс отверждения покрытий. [1].

Коллоидные системы, обладающие большой удельной поверхностью и большой свободной энергией являются принципиально неравновесными системами. Очевидно, они всегда будут стремиться к равновесному состоянию, отвечающему разделению системы на 2 фазы с минимальной межфазной поверхностью (хотя это равновесие практически никогда может и не наступить).

Исследуемые нами композиции относятся к таким дисперсным системам, поэтому вопросы, связанные с изучением размера частиц, стабильности композиций, являются важными при создании материалов, предназначенных для электроосаждения. Важным

показателем, определяющим устойчивость коллоидных систем, а также их электрофоретическую подвижность, является величина ζ -потенциала.

Сравнительные исследования коллоидно-химических свойств модифицированных и немодифицированных водных композиций проводились на приборе «Photocor Compact Z». Для этого изучено изменение размера частиц и дзета потенциала при разбавлении композиции от 0,025 до 20 г/дл.

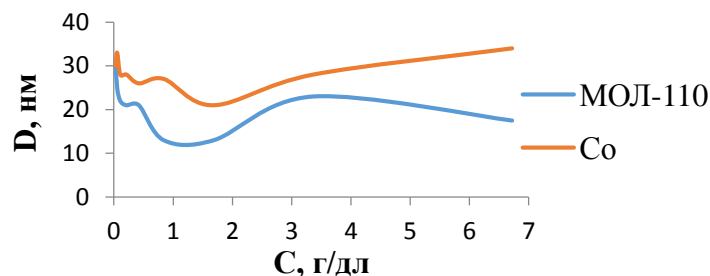


Рис. 1. Изменение размера частиц от концентрации композиции

Известно, что лакокрасочные композиции для электроосаждения по своей природе являются коллоидными системами с размером частиц порядка 10...50 нм. Исходя из представленных результатов анализа (рис. 1) можно с уверенностью сказать, что исследуемый состав имеет коллоидную природу. На всем исследованном диапазоне концентраций размер частиц модифицированной и немодифицированной композиций находятся в указанном диапазоне значений.

Другим важным показателем, определяющим устойчивость коллоидных систем, а также их электрофоретическую подвижность, является величина ζ -потенциала.

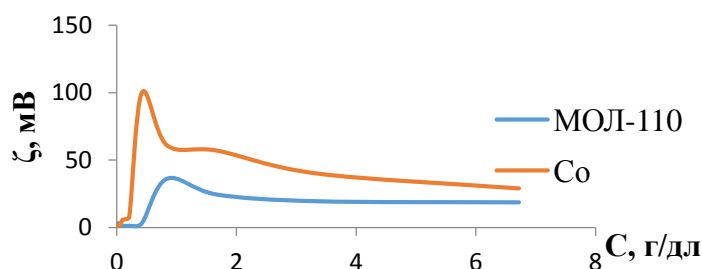


Рис. 2. Изменение ζ -потенциала от концентрации композиции

При разбавлении растворов до концентраций 0,5...1 г/дл положительная величина ζ -потенциала растет до своих максимальных значений 36 мВ для чистой композиции МОЛ-110 и 100 мВ для модифицированной композиции. В этом случае, для стабилизации коллоидной частицы требуется большее количество аминанионов, что и находит свое отражение в росте положительного заряда. При дальнейшем разбавлении наблюдается снижение эффективного заряда частицы, связанное, вероятно, с её дезагрегацией.

Авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку исследований (соглашение 14-23-0024). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

Литература

1. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Морохина А.К., Моисеева К.Е., Койфман О.И. Модификация водных полимерных композиций для электроосаждения металлопорфиринами // Химия и технология органических веществ. Тонкие химические технологии. Том 11. №3. 2016. С. 79-85.

НАНОВЕЩЕСТВО, ЧТО ДАЛЕЕ? Бардадымов Н.А.

Институт развития Leader-ID, Москва
niko-bardadymov@yandex.ru

Наноиндустриальная революция привела к созданию атомно-силовой микроскопии и с помощью этой техники удается создавать нанообъекты, перемещая отдельные атомы. Мы как бы достигли предела в размерах «строительного кирпича» (размер атома) для построения нанообъектов. Но так ли это в действительности?

Астрофизики утверждают о существовании нейтронных звезд во Вселенной. Следовательно, размер «строительного кирпичика» нейтронного вещества меньше атомного примерно в $\sim 10^{-5}$ раз. Возникает вопрос, почему Природа не создала строительных «кирпичей промежуточного» вещества, размеры которых укладывались бы в промежутке между ядерной материей ($\sim 5 \cdot 10^{-15}$ м) и атомами химических элементов ($\sim 5 \cdot 10^{-11}$ м).

Анализ этой ситуации показал, промежуточные строительные «кирпичи» могут существовать в Природе и автор назвал их «фракталами» атомов обычных химических элементов. В данном случае под термином «фрактал атома» следует подразумевать тот же самый атом, (например, литий), имеющий заметно меньшие внешние габариты (радиус электронной оболочки), чем у обычного атома. Характерной особенностью является многочисленность фракталов у одного и того же обычного атома. Для легких атомов (до кислорода) число фракталов может достигать порядка сотни на каждый атом. Для того же лития из его сотни фракталов можно синтезировать фрактальные виды веществ, с разительно отличающимися физическими и химическими свойствами. Объяснение этого заключается в том, фракталы, например, лития (как и любого другого атома) отличаются друг от друга величиной внешнего радиуса. Соответственно, электроны оболочки будут иметь различные по величине потенциалы ионизации (читай—химические свойства), [1].

Синтез фракталов атомов технически очень сложная проблема. Фракталы атомов могут синтезироваться в высокотемпературной плазме и здесь задачи создания плазмы с заданными параметрами практически совпадают с задачами нагрева плазмы с целью зажигания реакции термоядерного синтеза. Проблемы термоядерного синтеза и синтеза фракталов атомов взаимосвязаны. Нарботка фрактального водорода и лития позволит легко зажечь термоядерную реакцию, а главное, успешно поддерживать ее горение. Без использования фракталов водорода зажигание термоядерной реакции в земных условиях невозможно. На звездах спокойное горение термоядерной реакции устанавливается только после наработки определенной концентрации фракталов водорода во внешней области зоны горения водорода.

Актуальные сферы использования фрактального вещества:

- Создание сверхпроводников с $T > 500$ К (революция в электроэнергетике);
- Синтез материалов, на порядок тверже алмаза;
- Изготовление лазерных зеркал для рентгеновского излучения;
- Синтез жаропрочных материалов на $T > 70\ 000$ К для аппаратов и роботов, способных работать в верхних слоях Солнца и внутренних недрах планет;
- Создание химически инертных материалов при $T > 10\ 000$ К;
- Изготовление сверхпрочных канатов для космического лифта и др.

Литература

1. Бардадымов Н.А. Фракталы атомов. М.: Книга по требованию. 2016. 160 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

Бекетова А.И.¹, Крехно Р.В.¹, Сафронов А.П.^{1,2}, Бекетов И.В.^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
ann794@mail.ru

Полимерные композиты представляют собой широкий класс материалов, применяемых в таких областях как аэрокосмическая, автомобильная, электронная и др. ввиду хороших электрических и механических свойств. Распространение этих материалов обусловлено такими преимуществами полимерной матрицы как гибкость, низкая плотность, сильные связи между полимерной матрицей и наполнителем за счёт сил адгезионного взаимодействия. В качестве матрицы для полимерных композитов часто применяются термореактивные смолы, например, различные виды эпоксидных смол. Наполнителями для композиционных материалов обычно служат микро- и наночастицы неорганических веществ, природа и размер которых влияют на свойства получаемых материалов. В последнее время значительное внимание уделяется созданию и исследованию эпоксидных композитов, наполненных наночастицами магнитной природы, например, частицами металлического железа. Целью данной работы является измерение температуры стеклования и параметров термической стабильности отверждённых эпоксидных композитов, наполненных наночастицами железа.

В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу КДА-2. Данное вещество представляет собой эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 на основе дифенилолпропана, модифицированную алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1 – продуктом конденсации диэтиленгликоля с эпихлоргидрином. В качестве наполнителя использовали нанопорошок металлического железа со средним размером частиц 90 нм, полученный в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва. Отверждали композиты аминным отвердителем триэтилентетрамином (ТЭТА).

Исследование термической стабильности композиционных материалов проводилось с помощью термоанализатора NETZSCH STA409. Приготовленные композиты состояли из смолы КДА-2 и нанопорошка железа, содержание которого варьировалось от 0 до 33%. Отверждали композиционные материалы стехиометрическим количеством ТЭТА при комнатной температуре в течение суток. Для отверждённых образцов проводили комплексный термический анализ с целью определения температуры деструкции. Измерения проводили в атмосфере воздуха. Нагревание осуществлялось до 1000 °С со скоростью нагрева 10 К/мин. Было показано, что введение наночастиц железа повышает термическую устойчивость эпоксидных композитов, однако степень наполнения в данном температурном диапазоне не оказывает значительного влияния на температуру деструкции. В таблице 1 приведены результаты измерений температуры деструкции:

Таблица 1. Температуры деструкции исследованных эпоксидных нанокомпозитов

Содержание наночастиц Fe, %	Температура деструкции, °С
0	317,7
9,1	339,1
16,7	341,5
23,1	336,0
33,3	336,3

Изучение в отверждённых нанокомпозитах релаксационных процессов, главным параметром которых является температура стеклования полимерной матрицы, проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения осуществляли на анализаторе SETARAM DSC131 со скоростью 5 К/мин в температурном диапазоне -30 – 190 °С. Результаты приведены в таблице 2:

Таблица 2. Температуры стеклования исследованных эпоксидных нанокомпозитов

Содержание наночастиц Fe, %	Температура стеклования, °С
0	53,0
9,1	53,5
16,7	54,2
23,1	56,3
33,3	56,9

Было установлено, что при увеличении содержания наночастиц в композите происходит незначительное возрастание температуры стеклования в диапазоне от 53 до 57 °С.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН 15-9-2-32 и темы госзадания 0389-2014-0002.

**КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕКТРУКЦИИ ФЕНОЛА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИЦИРОВАННОГО
ЖЕЛЕЗОМ ИЛИ ВОЛЬФРАМОМ
Беликов М.Л., Солодкая П.А.**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Апатиты, Россия
belikov@chemy.kolasc.net.ru

Ранее оценивалась фотокаталитическая активность (ФКА) синтезированного нами диоксида титана, легированного железом и вольфрамом по степени обесцвечивания окрашенных индикаторов (ферроина и метиленового синего) [1,2].

Полученные таким образом данные не всегда могут показать истинное разрушение индикатора, так как цвет раствора может изменяться не только при полном разрушении органической составляющей, но и при частичном. Хотя ранее полученные данные согласуются с другими работами, требуется подтверждение на других органических веществах, например, на феноле.

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др.

В работе изучалась кинетика фотокаталитического разложения фенола (C_6H_5OH) порошками диоксида титана, модифицированного железом или вольфрамом (400-Fe-5, 400-Fe-30, 400-W-10, 400-W-30). Маркировка образцов, например, 400-Fe-5, содержит данные о температуре термообработки $400^{\circ}C$, модифицирующем металле Fe и степени его модифицирования 5 мас.%. Температура прокаливания всех порошков $400^{\circ}C$. Исходное содержание фенола в растворе $1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Отношение Т:Ж составляет 0.3 г:30 мл. Пробы облучались лампой накаливания с мощностью 100 Вт.

Остаточное содержание фенола в растворе определяли методом газовой хроматографии, средством измерения служил хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra, производство фирмы «Shimadzu». Данные представлены в таблице и на рисунках 1,2.

Таблица 1. Зависимость остаточного содержания фенола в растворе от используемого образца, степени модифицирования катионами железа или вольфрама и времени контакта раствора с фотокатализатором

Проба	Катион-модификатор, масс %	Выдержка, с	Остаточная концентрация моль·л ⁻¹	$V \cdot 10^{-7}$, моль/л·с
Исх. р-р	-	21600	0,01064	-
Fe				
1	5	1800	0.01064	0
2	5	3600	0.01035	0.80
3	5	10800	0.01019	0.41
4	5	21600	0.00990	0.21
5	30	1800	0,00960	5.90
6	30	3600	0,00950	3.10
7	30	10800	0,00920	1.30
8	30	21600	0,00866	0.92
W				
9	10	1800	0,01053	0.60
10	10	3600	0,00980	2.30
11	10	10800	0,00936	1.18
12	10	21600	0,00970	0.43
13	30	1800	0,00960	5.77
14	30	3600	0,01010	1.49
15	30	10800	0,01000	0.59
16	30	21600	0,01000	0.30

Из таблицы и рисунка 1 видно, что при использовании в качестве фотокатализатора диоксида титана, модифицированного железом, степень разложения фенола выше, чем при использовании диоксида титана, модифицированного вольфрамом (максимальное значение 12%). Так, степень разложения фенола при использовании 400-Fe-30, составляет 18.6 %, что выше чем при использовании 400-Fe-5 (6.9%).

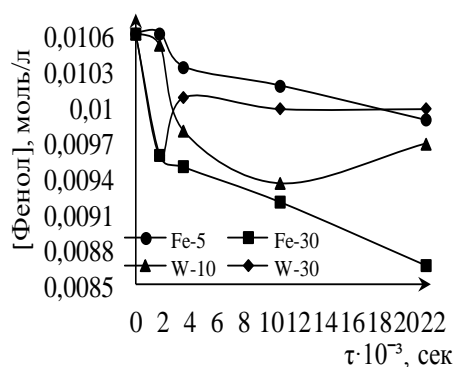


Рисунок 1. Зависимость остаточного содержания фенола в растворе от времени контакта с фотокатализатором

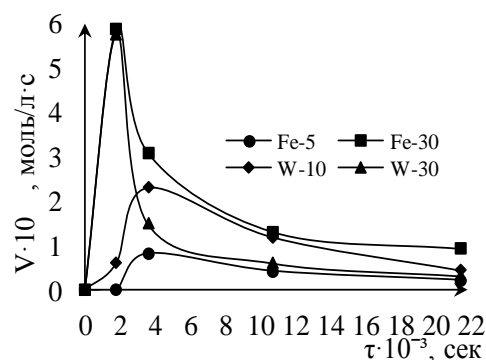


Рисунок 2. Зависимость скорости реакции разложения фенола от времени контакта с фотокатализатором

По полученным данным рассчитана скорость реакции разложения фенола во времени. Формула расчета:
$$v = \frac{[C_{исх}] - [C_{кон}]}{t}$$
 (рисунок 2). Скорость реакции разложения фенола во всех случаях со временем снижается, максимум разложения наблюдается в первый час контакта с фотокатализатором при облучении видимым светом.

Литература

1. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. Фотокаталитическая восприимчивостью модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75-82.
2. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // ДАН. 2012. Т. 443. № 2. С. 195-197.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.

Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
berestnevayuv@mail.ru

Идентификация графена и графеноподобных наночастиц является весьма непростой задачей. Существует огромное количество методов исследования, а также их вариаций и модификаций, применимых к углеродным наночастицам. Одним из наиболее используемых методов является просвечивающая электронная микроскопия.

Углеродные наночастицы получали путем расслоения предварительно терморасширенных соединений соинтеркалирования графита (ТССГ) акцепторного типа в жидких средах под действием ультразвука. Исследования морфологии и внутренней структуры таких наночастиц проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

На рисунке 1 представлены типичные микрофотографии получаемых нами углеродных наночастиц, дающие чёткие рефлексии гексагональной структуры.

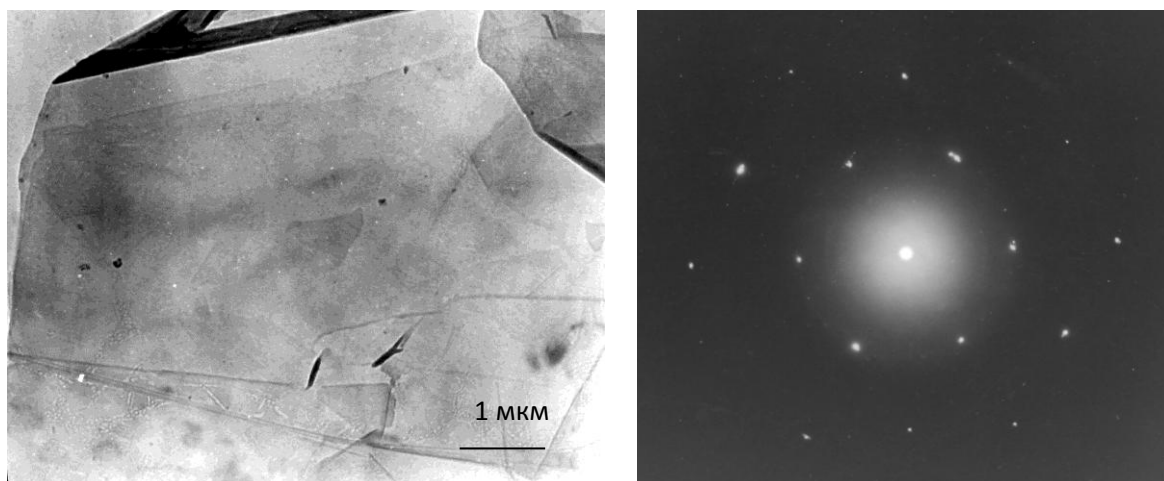


Рис. 1. ПЭМ-микротографии (а) и микроэлектронграмма (б) графеноподобных углеродных наночастиц, полученных расслоением ТССГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой действием ультразвука в смеси N,N - диметилформамид:вода (9:1 по объему)

Плоскостные размеры таких наночастиц составляют несколько десятков микрон. Судя по картине дифракции электронов, толщина таких частиц составляет от 1–3 до 7 атомарных слоев. Интенсивности рефлексов внешнего и внутреннего круга на соответствующих электронограммах совпадают. При высыхании таких наночастиц на аморфной углеродной подложке их структура не меняется. Для интерпретации микроэлектронграмм полученных углеродных наночастиц их сравнивали с электронограммами исходного графита и ТССГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. Сравнительный анализ межплоскостных расстояний (d) исходного графита и графеноподобных наночастиц показал, что, расслоение графитовой матрицы при получении наночастиц на основе ТССГ в растворителе происходит вдоль плоскости 002.

Представленный метод исследования наноструктур является весьма эффективным и наглядным, а также служит проверенным средством идентификации таких объектов. Однако для увеличения точности определения рекомендуется использовать несколько методов и по возможности комбинировать их.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕСУЩИХ ПОДЛОЖЕК С ВЫСОКОЙ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

Бешенков С.Г.¹, Полушин Н.И.², Овчинникова М.С.²

¹ООО «Завод технической керамики», г. Апрелевка, Россия

²ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия
ovchmaria@mail.ru

В работе решается проблема повышения свойств твердого сплава в качестве материала для несущих подложек алмазотвердосплавных пластин [1]. Разработана технология, обеспечивающая повышение свойств твердого сплава за счет наноструктурирования кобальтовой фазы наночастицами на основе карбида вольфрама. Выпадение наночастиц из твердого раствора достигалось путем выдержки при охлаждении после спекания твердого сплава. Оптимальная температура, при которой достигался максимальный эффект повышения свойств, составила 900°C (оптимальное

время выдержки - один час). Для подтверждения эффекта наноструктурирования были проведены дополнительные сравнительные исследования образцов, полученных с выдержкой при охлаждении и без выдержки. Структура образцов была исследована методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II с системой микроанализа INCA Energy 350 в лаборатории НОЦ ФМНС МГТУ им. Баумана. Топология и структура поверхности образцов была исследована методом сканирующей зондовой микроскопии на уникальном термомеханическом стенде с нанодиагностикой на базе зондовой лаборатории ИНТЕГРА СПЕКТРА, НТ-МДТ, г. Зеленоград. Оба метода исследования подтвердили наличие наночастиц в образце, полученном с выдержкой при охлаждении и отсутствие наночастиц в образце без выдержки (Рис. 1.).

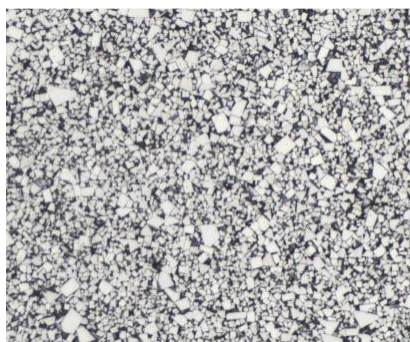


Рис. 1. Фото микроструктуры образца, спеченного по режиму с контролируемой скоростью охлаждения

Данная работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии получения наноструктурированных материалов для несущих подложек с высокой ударной вязкостью» соглашения № 14.579.21.0093 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57915X0093) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. ГОСТ 4872-75. Изделия для режущего инструмента из твердых спеченных сплавов. Технические условия.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА АМИНОКИСЛОТАМИ
Буняев В.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Григорьева А.В., Матнуров Е.М.,
Еремина Е.А., Егорова Т.Б., Егоров А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
vitalii1992@mail.ru

Графен обладает исключительными физическими, химическими, механическими, термическими и оптическими свойствами, представляющие огромный потенциал применения в различных областях народного хозяйства. Химический метод синтеза графена состоит из двухэтапного процесса: синтеза оксида графена, с последующим его восстановлением. Среди большого числа способов восстановления оксида графена занимают «зеленые» методы восстановления, например, использующие производные

мочевины и аминокислоты. Однако, механизм восстановления оксида графена этими восстановителями остается неизвестным.

Цель данной работы была в определении условий восстановления оксида графена аминокислотами. В работе использовали монослойный оксид графена (ShearTubes, США), а также оксид графита, синтезированный по модифицированному методу Хаммерса [1]. Восстановление проводили глицином и фенилаланином. Для этого к водной суспензии оксида графена или оксида графита добавляли раствор аминокислоты, концентрацию которой меняли от 4,5 до 60 г/л. Суспензии нагревали на водяной бане до 90°C в течение 3 часов, затем центрифугировали при 21000 об./мин после остывания до комнатной температуры. Отбирали надосадочный раствор и промывали осадок водой. Полученные препараты анализировали с помощью динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии. О процессе восстановления судили по отношению интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния в области 1350 см⁻¹ и 1580 см⁻¹.

Для оксида графита было показано, что при массе аминокислоты 19±1 мг в реакционной смеси восстановление происходит одинаково при использовании глицина и фенилаланина. Степень восстановления оксида графита практически не зависела от количества аминокислоты в реакционной смеси. Для монослойного оксида графена наблюдалась слабый рост степени восстановления от количества аминокислоты в реакционной смеси: отношение интенсивностей D- и G-мод возрастало от 1,0 до 1,4 при увеличении количества глицина от 0 до 8 мг для количества оксида графена в реакционной смеси 0,3 мг

Было показано, что величина электрокинетического потенциала зависит от концентрации суспензии монослойного оксида графена. Было показано, что при концентрации оксида графена 0,1 мг/л [2] значение ζ-потенциала уменьшается с увеличением рН. При более высоких концентрациях значение ζ-потенциала практически не зависит от рН. Значение ζ-потенциала восстановленного оксида графена концентрации 0,1 мг/л так же уменьшается с увеличением рН, причем кривая зависимости выходит на плато в области рН 7-13.

Литература

1. Marcano D.C., et al. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4806-4814.
2. Whitby R.L.D., et al. Driving forces of conformational changes in single-layer graphene oxide // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. P. 3967-3973.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГОЛЬМИЯ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Борукаева И.А., Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.

ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, институт химии и биологии, Нальчик, Россия
ranetta89@mail.ru

Редкоземельные (РЗ) металлы, а также сплавы и соединения на их основе, широко известны в науке и технике благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Магнитные материалы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и металлов триады железа используются для производства постоянных магнитов различного назначения.

Сегодня большинство постоянных магнитов из редкоземельных металлов изготавливают на основе интерметаллического соединения [1].

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и металлов группы железа можно синтезировать различными методами. Это — выплавка в дуговых и индукционных печах, алюминотермическое восстановление кислородных и галоидных соединений, электролитическое выделение кристаллов интерметаллидов из расплавов, гидриднокальциевое восстановление и др. [2]. Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия с металлами триады железа осуществляли в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ ($CoCl_2$) и $KCl-NaCl-HoCl_3$ с растворимым железным анодом.

При электролизе расплавленной смеси $KCl-NaCl$ содержащем трихлорид гольмия (0,5÷2,5 мол.%) и дихлорид никеля (кобальта) (0,1÷2,5 мол.%) при плотности тока 0,5÷2,0 А/см² и продолжительности электролиза 60 мин на вольфрамовом электроде образуется катодный осадок.

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло отделить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде целевой продукт отделяли от раствора магнитной сепарацией. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического никеля (кобальта), интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$ ($HoCo_2$, $HoCo_3$, $HoCo_5$, Ho_2Co_{17}) и металлического гольмия. Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов $Ho-Fe$ проводили в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3$ с концентрациями хлорида гольмия 0,5÷3,0 мол.%. Ионы железа в расплав вводили анодным растворением металлического железа в виде пластинки. Начальная катодная плотность тока менялась в интервале 2,0-4,0 А/см².

Полученные в чистом виде порошки интерметаллидов гольмия с железом подвергались идентификации рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентными методами.

Диагностика интерметаллидов гольмия с металлами триады железа методом СЭМ представляет собой детектирование аналитического сигнала и расшифровывание (визуализацию) информации, которую он несёт. Поэтому результаты исследований, проводимых на СЭМ, представляются в виде микрофотографических снимков (изображений) поверхности интерметаллидов гольмия с металлами триады железа. Наличие в СЭМ двух детекторов (BSE и SE) позволяет получить микрофотографии сразу посредством обоих.

Интерметаллиды гольмия и триады железа идентифицируются на микрофотографиях в различных структурах. Так, в фазах $Ho-Ni$ и $Ho-Fe$ чаще отмечаются продолговатые кристаллиты призматической формы. Характер же кристаллизация фазы $Ho-Co$ не постоянен. По величинам определённых линейных размеров можно говорить о субмикро- и микрокристаллитах фаз интерметаллидов гольмия с металлами триады железа.

На рисунках 1-2 приведены цветовые карты распределения элементов на поверхности образца, рентгенограмма и таблица элементного состава. Представление результата диагностики (исследования) в форме такого отчёта достаточно удобно и информативно. Рентгенограммы подтверждают наличие элементов, карты их локализуют, а количественный состав отражается в таблице, составленной по вкладу каждого элемента в суммарный спектр карты.

Несмотря на то, что РМА и не даёт прямой возможности проведения фазового анализа, цветовые карты по элементам в этом плане весьма информативны. Наложения элементов на картах говорят о присутствии определённых фаз.

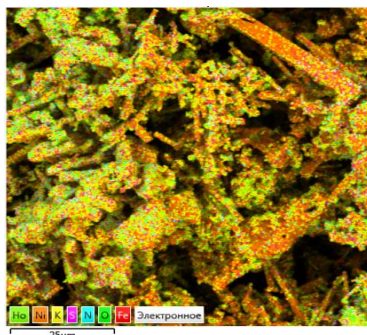


Рис. 1. Цветовая карта распределения элементов на поверхности образца, содержащего интерметаллид гольмия и никеля

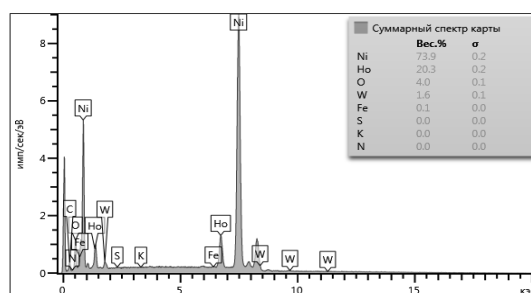


Рис. 2. Рентгенограмма (с таблицей элементного состава) образца, содержащего интерметаллид гольмия и никеля

В результате исследований методами СЭМ и РМА идентифицированы высокодисперсные порошки интерметаллидов гольмия с металлами триады железа. Отмечена локальная неравномерность распределения компонентов фазы в интерметаллидах.

Литература

1. Кувандигов О.К., Шакаров Х.О., Салахитдинова М.К. «Магнитные свойства интерметаллических соединений гольмия с элементами группы железа при высоких температурах». - Известия ВУЗов, Физика, 1997, № 6, С.105-107.
2. Синельникова В.С., Подергин В.А., Речкин В.Н. Алюминиды. Киев: Наукова думка, 1965, 241 с. //Браун А., Вестбрук Дж. Методы получения интерметаллидов// Интерметаллические соединения. М.: Металлургия, 1970. С. 197—232.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ СМЕСЯМИ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 и Fe_3O_4

Быданов Д.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
bidanov.dmitry@yandex.ru

В настоящее время системы адресной доставки находят применение при необходимости введения в организм человека лекарственных веществ узконаправленного действия, например, при лечении онкологических заболеваний.

Такие системы позволяют многократно уменьшить количество вводимых в организм лекарственных веществ и снизить их побочное действие. В качестве систем адресной доставки могут быть использованы коллоидосомы, полученные на основе эмульсий, стабилизированных наночастицами оксида кремния [1-3] и магнетита, что позволит транспортировать инкапсулированные в них лекарственные вещества непосредственно к пораженному органу под действием магнитного поля.

В нашей работе было исследовано влияние стабилизирующих наночастиц SiO_2 , Fe_3O_4 , а также их смесей на устойчивость эмульсий "масло-в-воде". Наночастицы диоксида кремния имели сферическую форму с диаметром 23 нм, магнетита – кубическую с размером ребра 75 нм. В качестве дисперсной фазы эмульсий было использовано углеводородное масло, объемная доля которого составляла 0,5. Дисперсионная среда состояла из бидистиллированной воды. Суммарная концентрация наночастиц SiO_2 , Fe_3O_4 или их смесей составляла 3 мас.% от массы водной фазы. Доля наночастиц магнетита в смеси SiO_2 и Fe_3O_4 была равной 5 об.%.

В исследованных эмульсиях могли протекать такие процессы, как коалесценция и обратная седиментация. Коалесценция капель приводила к отслаиванию органической фазы. Такие эмульсии были неустойчивыми и быстро расслаивались. В результате протекания обратной седиментации из эмульсий отслаивалась часть водной дисперсионной среды. При этом эмульсии сохраняли свою целостность, но доля дисперсной фазы в них возрастала. Внешний вид эмульсий, стабилизированных суспензиями наночастиц SiO_2 и Fe_3O_4 с pH дисперсионной среды 2, 4, 6, 8, приведен на рис. 1.

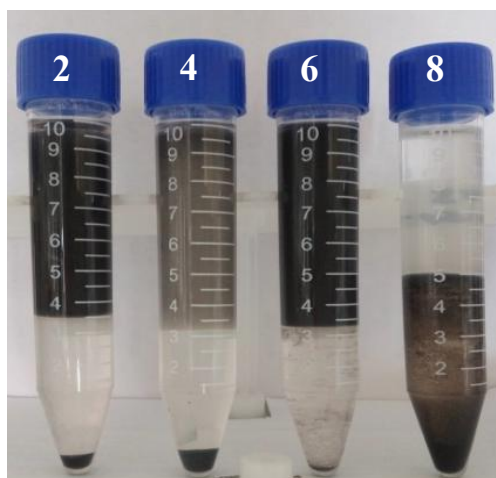


Рис. 1. Эмульсии, стабилизированные смесями наночастиц SiO_2 и Fe_3O_4 , с разным pH дисперсионной среды

ζ -потенциал наночастиц SiO_2 во всем исследованном диапазоне pH был отрицательным (табл. 1). Образование устойчивых к коалесценции эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 , происходило в диапазоне pH дисперсионной среды от 2 до 4. Концентрация дисперсной фазы в данных эмульсиях за 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,78.

Наночастицы магнетита имели положительный заряд в области низких значений pH дисперсионной среды. Изoeлектрической точке соответствовало значение равное 5,7. Эмульсии, стабилизированные наночастицами Fe_3O_4 , были устойчивы к коалесценции во всем исследованном диапазоне pH, концентрация дисперсной фазы в них за 15 сут увеличивалась до 0,66.

Таблица 1. Устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 , Fe_3O_4 и их смесью

рН	ζ -потенциал наночастиц и гетероагрегатов, мВ	Доля дисперсной фазы через 15 сут
Ludox HS-30		
2	-3	0,78
4	-10	0,78
6	-30	Расслоилась
8	-39	Расслоилась
Fe_3O_4		
2	+51	0,66
4	+35	0,66
6	-5	0,66
8	-33	0,66
Ludox HS-30/Fe_3O_4		
2	+4	0,72
4	-11	0,72
6	-28	0,72
8	-38	Расслоилась

При использовании в качестве стабилизаторов эмульсий смесей наночастиц были получены следующие результаты. Смеси наночастиц SiO_2 и Fe_3O_4 могут образовывать гетероагрегаты в диапазоне рН дисперсионной среды от 2 до 4, поскольку имеют противоположный заряд (табл. 1). Заряд гетероагрегатов в смеси так же изменялся. Изoeлектрической точке соответствовало значение рН, равное 3, ниже которого агрегаты имели положительный заряд, выше - отрицательный. Образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило в диапазоне рН от 2 до 6. Доля дисперсной фазы в данных эмульсиях за 15 сут увеличивалась до 0,72. Эмульсии с рН равным 8 были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы сразу же после получения.

Устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 и смесями SiO_2 и Fe_3O_4 , была ниже, чем в случае стабилизации наночастицами Fe_3O_4 . Однако использование наночастиц магнетита в больших концентрациях является нежелательным, поскольку они могут оказывать негативное влияние на организм человека. Поэтому для стабилизации эмульсий лучше подходят гетероагрегаты наночастиц SiO_2 и Fe_3O_4 с долей магнетита 5 об.% от суммарной концентрации наночастиц.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и РФФИ - грант 16-03-00658.

Литература

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. 2016. Vol. 2. № 4. p. 233–239.
2. Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). с. 102-104.
3. Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных смесью положительно и отрицательно заряженных

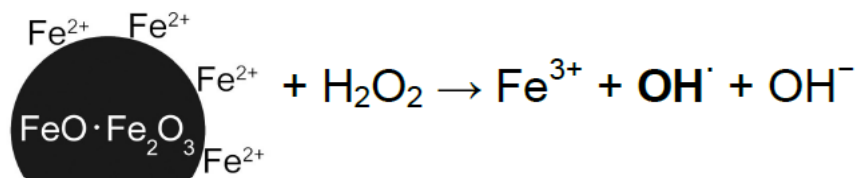
наночастиц SiO₂ в кислой среде // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 12 (181). с. 9-11.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА

Бычкова А.В., Лопухова М.В., Данилова Т.А., Розенфельд М.А.

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
anna.v.bychkova@gmail.com

Магнитные наночастицы (МНЧ) имеют широкий спектр возможного применения в биологии и медицине. Белковое покрытие придает частицам свойства биосовместимости, позволяет защитить их от воздействия биологических жидкостей (и биологические объекты от взаимодействия с поверхностью магнитных частиц), способно предотвращать агрегацию наносистем в дисперсии, наделяет поверхность наночастиц биологическими функциями (белки в составе покрытий играют роль биовекторов, терапевтических агентов или их носителей) [1]. МНЧ, модифицированные белками, оказываются перспективными при иммунологических исследованиях, в целях очистки биологических жидкостей, для гипертермии, доставки лекарств и генов, при магнитно-резонансных исследованиях. Традиционно покрытия из белков закрепляют с помощью бифункциональных сшивателей (глутарового альдегида, карбодиимида) непосредственно на поверхности МНЧ, обеспечивая сшивание молекул белков между собой, или с использованием промежуточного слоя, способного к сшиванию с молекулами белков. В качестве проблем создания таких покрытий можно выделить образование полидисперсного ансамбля частиц в результате сшивания нескольких МНЧ, десорбцию (срывание) белка вследствие неполного закрепления адсорбционного слоя, неконтролируемое сшивание макромолекул в растворе. Авторами был предложен свободнорадикальный подход к закреплению белков на поверхности МНЧ [2, 3], основанный на свойстве белков вступать в реакции свободнорадикального окисления и образовывать межмолекулярные сшивки в присутствии свободных радикалов [4]:



При использовании белков крови – сывороточного альбумина, иммуноглобулина G, тромбина – были показаны возможности получения устойчивых ковалентно сшитых покрытий с функциональными свойствами, присущими использованным белкам [3, 5, 6], а на примере покрытий из иммуноглобулина G и тромбина доказана принципиальная возможность создания двухкомпонентных покрытий [7]. Для работы использованы магнитные наночастицы магнетита, синтезированные методом соосаждения в щелочной среде солей железа (II) и (III), а также путем высокотемпературного восстановительного гидролиза солей железа (III) [8].

В исследовании выявлена зависимость процессов адсорбции сывороточного альбумина и иммуноглобулина G на МНЧ и процессов кластеризации этих белков и наночастиц от времени инкубации систем МНЧ+белок, концентрации белков и МНЧ, кривизны поверхности МНЧ, температуры, ионной силы и других характеристик буфера. Выполнен подбор условий получения двухкомпонентных покрытий, отрабатываются подходы к исследованию процессов кластеризации наночастиц и белков, оказывающих влияние на характеристики наносистем в дисперсии.

Авторы благодарят за предоставление наночастиц магнетита, синтезированных методом высокотемпературного восстановительного гидролиза, коллег из Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА») Гришечкину Е.В., Михлина А.Л., Досовицкого А.Е., Леонтьева А.П.

Работы по созданию функциональных белковых покрытий выполняются при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70019 «мол_a_мос». Исследование структурной и химической модификации белков крови при окислении в растворе и на поверхности нанообъектов выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-34-60244 мол_a_дк.

Литература

1. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // Успехи химии. 2012. Т. 81 (11). С. 1026-1050.
2. Бычкова А.В., Розенфельд М.А., Леонова В.Б., Сорокина О.Н., Ломакин С.М., Коварский А.Л. Свободнорадикальное сшивание молекул сывороточного альбумина на поверхности наночастиц магнетита в водной дисперсии // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 1. С. 9-16.
3. Патент РФ на изобретение № 2484178 от 10.06.2013. Заявка на Патент РФ № 2011136972, приоритет от 08.09.2011. Розенфельд М.А., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Леонова В.Б., Ломакин С.М., Макаров Г.Г. Способ получения белковых покрытий на поверхности твердых тел, содержащих ионы металлов переменной валентности.
4. Stadtman E.R., Levine R. L. Free radical mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins // Amino Acids. 2003. Vol 25. P. 207-218.
5. Бычкова А.В., Пронкин П.Г., Сорокина О.Н., Татиколов А.С., Розенфельд М.А. Исследование сшитых по свободнорадикальному механизму белковых покрытий на магнитных наночастицах методом спектрально-флуоресцентных зондов // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 4. С. 420-428.
6. Бычкова А.В., Леонова В.Б., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Устойчивые белковые покрытия на основе ферментов на поверхности магнитных наночастиц // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т. IV. № 3(12). С. 46-51.
7. Ноу-хау «Способ получения многофункциональных белковых покрытий на магнитных наночастицах» А.В. Бычкова, М.А. Розенфельд, В.Б. Леонова. 4 л. Приказ № 53 от 31.10.12, уведомление от 29.10.12
8. Досовицкий А.Е., Гришечкина Е.В., Михлин А.Л., Ретивов В.М., Соболев А.В., Пресняков И.А., Лекина Ю.О. Получение сферических частиц Fe₃O₄ заданного размера в жидкой среде // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 2016. Т. 3. С. 704-713.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

Ванюшин В.О., Муратов Д.С., Лёвина В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
vanyushin_v_o@mail.ru

Графен является одним из наиболее исследованных и перспективных двумерных материалов, область применения которого постоянно расширяется. При этом, наиболее простой для лабораторного применения метод микромеханической эксфолиации

графита, который использовали Новоселов и Гейм характеризуется слишком низкой производительностью [1]. Для интенсификации производства графена были предложены более производительные и хорошо масштабируемые физические и химические методы. Наиболее эффективным методом является химическая эксфолиация графита путем обработки в сильных окислителях, однако, в результате на поверхности графена содержится большое количество функциональных групп (-ОН, -СООН). Такой материал как правило называют оксидом графена (GO) и его проводимость заметно ниже по сравнению с графеном, полученным другими методами. Для повышения проводимости GO предложено множество методов его восстановления. При этом, наиболее простым способом восстановления GO является нагрев, который приводит к отщеплению функциональных групп [2, 3].

В данной работе проводилось исследование процесса термического восстановления GO, который был получен по модифицированной методике Хаммера. В качестве прекурсора при приготовлении оксида графена использовались графитовые хлопья. На конечном этапе приготовления смесь доводилась до нейтрального pH на ледяной бане, посредством добавления перекиси водорода. По завершению процесса, смесь очищается и сушится, с получением твердого продукта. На рисунке 1 представлены микрофотография и спектр комбинационного рассеяния оксида графена, а рисунок 3 представляет собой профиль чешуек GO, полученный на атомно силовом микроскопе.

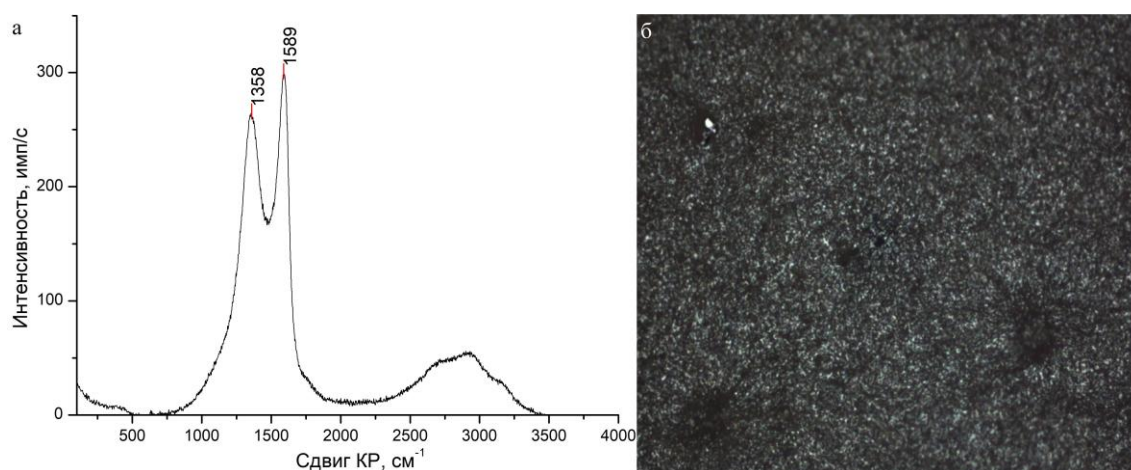


Рис.1. Спектр комбинационного рассеяния и микрофотография оксида графена: а – спектр комбинационного рассеяния GO; б – микрофотография пленки GO

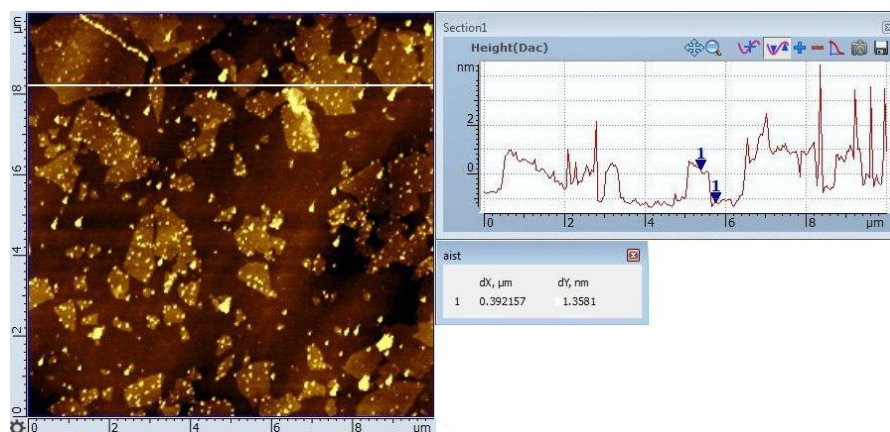


Рис. 2. Профиль чешуек оксида графена, полученный на атомно силовом микроскопе

Предварительная подготовка образцов заключалась в их отжиге с нанесенным оксидом графена при температуре 95 °С, давлении 10^{-1} Па в течение 24 часов. Затем для части образцов проводился термогравиметрический анализ при скоростях нагрева от 5 до 20 К/мин с шагом 5, до температуры 250 °С, а другая часть отжигалась, с дальнейшим исследованием спектров комбинационного рассеяния. При проведении термогравиметрического анализа интерес представляло исследование зависимости изменения массы образца от скорости нагрева до заданной температуры. Исследование спектров комбинационного рассеяния, полученных после отжига образцов при температурах 135, 185 и 200 °С, показало изменение соотношения между G и D пиками углерода. На рисунке 3 представлены спектры комбинационного рассеяния после отжига. Увеличение температуры отжига приводит к уменьшению соотношения интенсивностей между G и D пиками, $I(D)/I(G)$ составило 0,94; 0,945; 0,961 для каждой из температур соответственно.

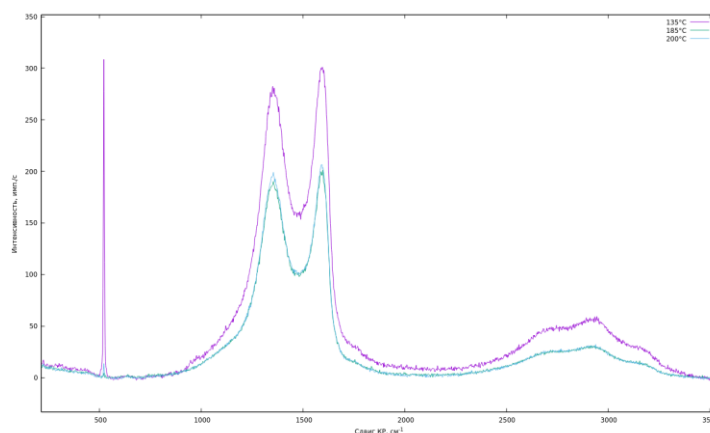


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния GO после отжига

Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183-191.
2. Pei S., Cheng H-M. The reduction of graphene oxide // Carbon. 2012. V. 50. P. 3210-3228.
3. De Silva K.K.H., Huang H.-H., Joshi R.K., Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // Carbon. 2017. V. 119. P. 190-199.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ГИДРОЗОЛЯХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ ИТТРИЯ

Васин А.Г., Клёнова А.О., Белова И.А., Гродский А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
irinabelova@yandex.ru

При оценке взаимодействий между частицами в дисперсных системах, а также анализе данных их реологических исследований важно знать объемную долю дисперсной фазы, а для этого необходимы сведения как о ее плотности $\rho_{д.ф.}$, так и плотности веществ, из которых частицы состоят ρ .

В данной работе представлены результаты измерений $\rho_{д.ф.}$ и ρ в гидрозолях кислородсодержащих соединений иттрия. Синтез, а также некоторые свойства изучаемой дисперсной системы были приведены в работе [1].

Плотность частиц дисперсной фазы $\rho_{д.ф.}$ и плотность вещества ρ_{YOOH} , входящего в состав частиц определялись по результатам пикнометрических измерений образцов золя с различной концентрацией. Данный метод применим для систем, разбавление которых не приводит к изменению состава дисперсной фазы [2]. Тогда зависимость плотности золя ρ_3 от его массовой концентрации c описывается уравнением:

$$\rho_3 = \rho_0 + \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot c \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Как видно из рисунка 1, полученные результаты с достаточно высокой точностью соответствуют указанной выше зависимости. Из этих данных следует, что если частицы состоят только из кислородсодержащих соединений иттрия (YOOH), то среднее значение их составляет $3,86 \text{ г/см}^3$.

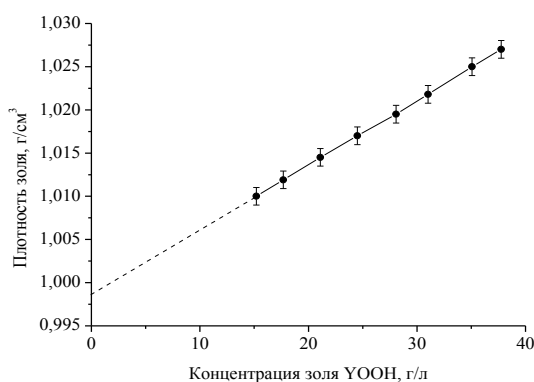


Рис.1. Зависимость плотности гидрозоля кислородсодержащих соединений иттрия

Однако термогравиметрический анализ геля, приготовленного из исходного золя путем его концентрирования (с помощью роторного испарителя), а также данные реологических измерений разбавленных зелей YOOH [3] показали, что частицы в исследуемых системах содержат большое количество воды. Поэтому значения $\rho_{д.ф.}$ должны быть существенно ниже установленного значения ρ_{YOOH} .

В связи с этим образец геля нагревали до $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение часа до постоянной массы (см. рис.2). В этом случае потеря массы обусловлена лишь удалением дисперсионной среды, а связанная частицами вода остается.

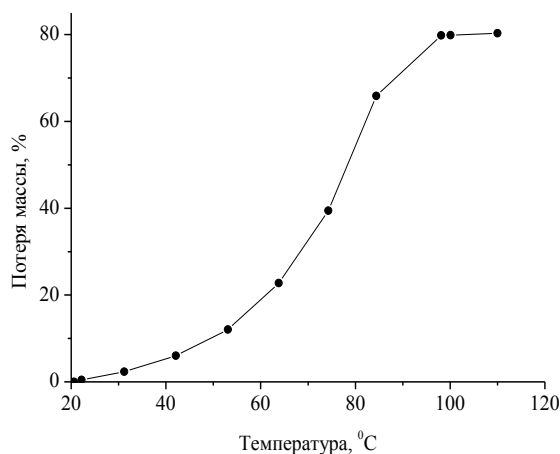


Рис.2. Зависимость изменение массы геля от температуры сушки

По полученным данным определяли соотношение массы воды, содержащейся в частицах исследуемого образца геля, к массе $\Upsilon\text{OON} - n$. Найденное значение параметра n позволяет при известных концентрациях золей (c) рассчитать значения концентрации дисперсной фазы $c_{д.ф.}$ в них, а далее измерить плотность золей при различных концентрациях $c_{д.ф.}$ и определить величину $\rho_{д.ф.}$. Было установлено, что в исследуемых системах (золях и геле) $\rho_{д.ф.} \ll \rho_{\Upsilon\text{OON}}$ и равна $1,42 \text{ г/см}^3$.

Рассмотренный метод определения плотности частиц дисперсной фазы $\rho_{д.ф.}$ и плотности вещества $\rho_{\Upsilon\text{OON}}$ может быть применен как для систем, содержащих дисперсионную среду как внутри частиц (если они представляют агрегаты из более мелких), так и систем, в которых на поверхности частиц имеются развитые граничные слои.

Литература

1. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксигидроксида иттрия // Коллоид. Журн. 2008. Т.70. №5. С.601-606.
2. Назаров В.В., Валесян Е.К., Медведкова Н.Г. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита // Коллоид. Журн. 1998. Т.60. №3. С.395-400.
3. Гродский А.С., Белова И.А. Структурообразование в гидрозоле оксигидроксида иттрия // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 12. С.710-715.

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА: СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Венедиктов Е.А.^{1,2}, Рожкова Е.П.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет Иваново, Россия
eav@isc-ras.ru

Эпоксидные олигомеры широко используются в качестве компонентов для получения различных полимерных и гибридных функциональных материалов. Современные тенденции развития науки и техники определяют интерес к композиционным материалам, содержащим наночастицы и кластеры металлов, в частности Ag и Au.

Целью настоящей работы является изучение спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств композитов на основе алифатического эпоксидного олигомера с оксипропиленовыми звеньями, содержащих малоатомные кластеры Ag и Au.

Эпоксидные композиты, содержащие кластеры металлов типа Ag_3 и Au_3 получены прямым действием эпоксидного олигомера на AgNO_3 и $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эти металлсодержащие композиты обладают характерными спектрами поглощения и люминесценции. Оптические свойства таких композитов объясняются кооперативными электронными эффектами трехатомных металлических кластеров с одной стороны, и кислорода эфирных групп олигомера с другой. Основные спектрально-люминесцентные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные и фотохимические параметры эпоксидных композитов

Параметр	Кластер	
	Au ₃	Ag ₃
Максимумы полос поглощения, нм	619; 580, (плечо)	581; 550 (плечо)
Максимумы полос люминесценции, нм	641; 696 (плечо)	591; 625 (плечо)
Квантовый выход люминесценции	0.41	0.10
Время жизни люминесценции, нс	1.6	-
Квантовый выход фотогенерации ¹ O ₂ (¹ Δ _g)	0.03	0.02
Бимолекулярная константа скорости взаимодействия кластеров с ¹ O ₂ , л/(моль·с)	2.1·10 ⁶	2.6·10 ⁶

Спектры поглощения композитов зависят от растворителя и испытывают сильное обратимое «гашение» в присутствии протонодонорных добавок. Это объясняется конкурентным связыванием кислорода эфирных групп олигомера посредством образования водородной связи и/или протонирования. Эффект «гашения» выше в случае композитов, содержащих Ag₃, чем Au₃.

Кластеры Ag₃ и Au₃ фотохимически активны и способны к фотогенерации синглетного молекулярного кислорода (¹O₂, ¹Δ_g). Фотохимическая устойчивость кластеров металлов объясняется низким, в естественных условиях, квантовым выходом ¹O₂. При этом кластеры металлов легко вступают в реакцию с ¹O₂ (таблица 1).

Результаты данной работы могут быть полезны при разработке материалов для сенсорных устройств.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СВС ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ Веселова В.О., Гайтко О.М., Егорышева А.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
olenka-gajtko@yandex.ru

Монокристаллический $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) является широко известным сцинтилляционным материалом, применяемым в различных устройствах детектирования ионизирующих излучений. Возрастающая потребность в матричных изображающих детекторах порождает новые требования к их размерам и формам, удовлетворить которым могут недорогие керамические сцинтилляторы на основе высокодисперсных порошков BGO. Работ, посвященных их синтезу, в литературе не много. В частности, в [1] был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако, получить однофазные образцы BGO этим методом авторам не удалось. Потребовался дополнительный отжиг при температуре 860 °С. Целью настоящей работы явилась разработка методики одностадийного синтеза однородных по фазовому составу высокодисперсных порошков BGO методом СВС.

В качестве органического топлива использовали мочевины, экзотермическое разложение которой инициировало реакцию между нитратом висмута и оксидом германия: $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{GeO}_2 + 10\text{CON}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} + 10\text{CO}_2 + 32\text{N}_2 + 25\text{H}_2\text{O}$. Нагрев органического топлива осуществляли с помощью микроволнового излучения, что позволило интенсифицировать процесс разложения мочевины во всем объеме исходной шихты.

Было показано, что решающим фактором для получения однофазного ВГО является присутствие воды в реакционной смеси. По-видимому, это связано с тем, что наряду с разложением мочевины в водной среде происходит её гидролиз, который сопровождается промежуточным образованием аморфных более реакционноспособных оксо- и гидроксо-соединений висмута и германия. Оказалось, что определяющим параметром при этом является соотношение жидких и твердых компонентов системы. Реакцию проводили в щелочной среде, для чего в суспензию добавляли раствор аммиака, концентрация которого практически не влияла на фазовый состав продукта. Без специального добавления воды однофазный образец удалось получить только в присутствии больших количеств водного раствора аммиака.

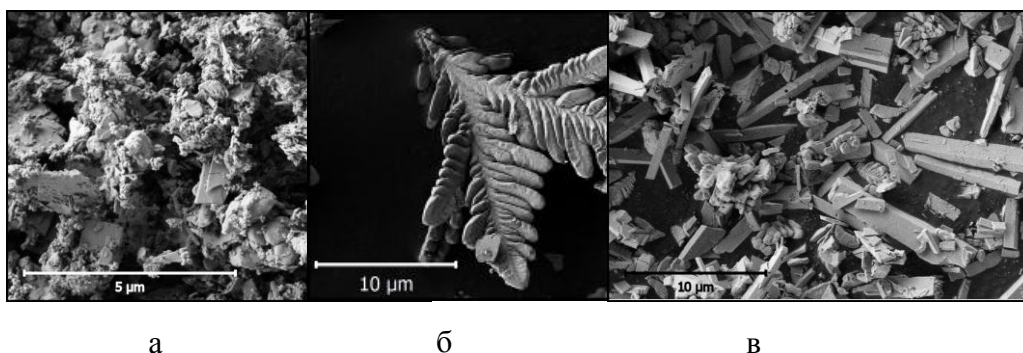


Рис.1. Данные РЭМ образцов ВГО, в ходе подготовки которых для гомогенизации использовались: перемешивание в ступке (а) на магнитной мешалке (б) и ультразвуковая обработка (в).

Другим важным фактором, определяющим полноту прохождения реакции, оказался способ предварительной гомогенизации смеси. В случае интенсивного перетирания смеси начиналось преждевременное разложение мочевины, вследствие чего её количества не хватало на непосредственное протекание процесса СВС и продукт содержал аморфную массу (Рис. 1а). При использовании суспензий, приготовленных на магнитной мешалке, получали однофазные порошки ВГО, состоящие из дендритов с узким распределением частиц по размеру (Рис. 1б). Из смесей, подвергнутых ультразвуковой обработке, получали образцы ВГО, содержащие прямоугольные вытянутые призмы с диаметром поперечного сечения порядка 100 нм и длиной 5-10 мкм (Рис. 1в).

Варьирование параметров синтеза позволило получить образцы как с уже встречавшейся морфологией (дендриты и прямоугольные призмы, аналогичные приведенным на Рис. 1б и в), так и новые формы роста - шестигранные призмы и тетраподы (Рис. 2а и б). Анализ полученных результатов позволил определить оптимальные условия синтеза и получить однофазный порошок ВГО, состоящий из частиц в форме додекаэдров с размерами 200-400 нм (Рис. 2в). Подобная форма является наиболее предпочтительной для получения керамики.

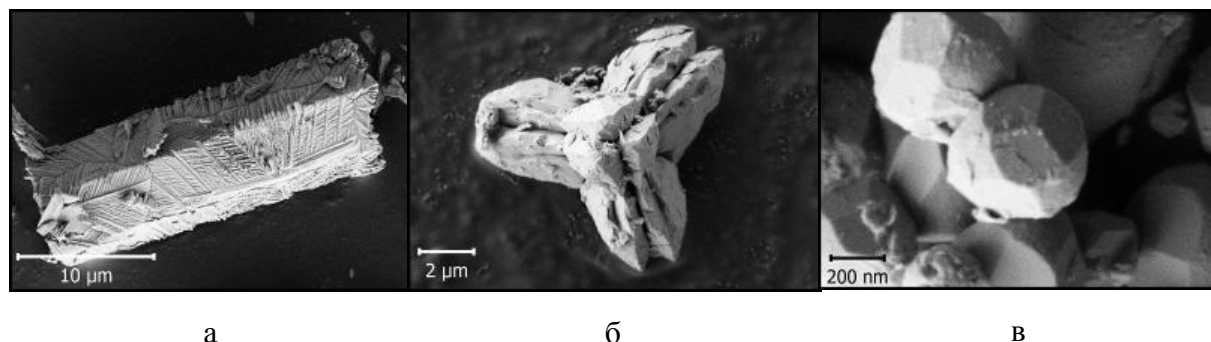


Рис. 2. Различные формы роста кристаллов ВГО.

Изучение сцинтилляционных характеристик показало, что синтезированные образцы по своим характеристикам незначительно уступают монокристалльным, демонстрируя 70% сцинтилляционную эффективность относительно монокристалльных и длительность высвечивания 300 нс. Спектры рентгенолюминесценции, синтезированных образцов имели вид типичный для монокристаллического ВГО [2], и представляли собой широкую полосу с максимумом излучения при 480 нм. Это указывает на то, что данный способ получения материала не влияет на электронную структуру центров высвечивания.

Таким образом, была разработана методика синтеза высокодисперсных порошков $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в условиях модифицированного СВС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №17-03-00231а

Работа поддержана Фондом содействия инновациям по программе «УМНИК», договор №9138ГУ/2015.

Литература

1. De Jesus F.A.A., Silva R.S., Macedo Z.S. Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramic scintillators by the polymeric precursor method // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 100. p. 537-541.
2. Vincke H. et al. Response of ВГО detector to photon and neutron sources: simulations and measurements // Nucl. Instr. Meth. A. 2002. Vol. 484. p. 102.

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МИКРООБЛАСТЕЙ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ СУЛЬФИД КАДМИЯ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА

Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
vetchinnickov.maxim@yandex.ru

Допирование стекол полупроводниковыми соединениями халькогенидов кадмия (CdS , CdSe) широко используется при промышленном получении цветных (желтых, оранжевых и красных) оптических светофильтров. Особенностью подобных стекол является возможность управления их спектрально-люминесцентными характеристиками путем варьирования условий термообработки («наводки») исходных стекол при температурах, превышающих температуру стеклования T_g [1]. Причиной изменений оптических свойств данных стекол служит квантово-размерный эффект,

присущий образующимся в результате термической обработки полупроводниковым наночастицам – квантовым точкам [2].

В последние годы широкое развитие получили исследования, направленные на создание методов выделения различных микро- и нанообъектов в объеме стекла и управления их свойствами путем воздействия на него фемтосекундным лазерным излучением. Ожидается, что использование этого подхода к локальному модифицированию стекол, допированных полупроводниковыми соединениями, позволит создавать принципиально новые устройства, перспективные в лазерной технике, нанофотонике, оптоэлектронике и хранении информации [3]. Однако предлагаемые сегодня методы лазерного модифицирования стекол с целью выделения в них квантовых точек [4, 5] включают обязательную стадию термической обработки модифицированных стекол, требующую значительных временных и энергетических затрат, что сильно снижает их эффективность. Поэтому актуальной задачей исследований в данной области остается поиск новых подходов к фемтосекундному лазерному модифицированию стекол с добавками полупроводниковых соединений, которые смогли бы обеспечить формирование квантовых точек непосредственно при облучении стекла лазерным пучком.

Объектом исследования в настоящей работе выбраны силикатные стекла, содержащие добавку сульфида кадмия. Состав стекломатрицы в системе $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{CO}_3$ соответствовал составу стекла, используемого при получении цветных оптических светофильтров марки ОС (ОСТ 3-4375-79 «Стекло оптическое цветное. Синтетический состав»). Концентрация введенной добавки сульфида кадмия составила 4 масс.% (сверх 100%). Термообработка образца полученного стекла в муфельной печи при температуре 650°C в течение 2 ч привела к его окрашиванию в желтый цвет, подтверждая возможность образования квантовых точек в полученном стекле. Облучение образца стекла производилось с помощью фемтосекундного иттербиевого лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны 1030 ± 2 нм, настроенного на частоту следования импульсов 100 кГц и длительность импульсов 180 фс. Лазерный пучок был сфокусирован в объем стекла посредством объектива Olympus 20X (числовая апертура 0.45).

В результате воздействия фемтосекундного лазерного пучка в объеме исследуемого стекла на глубине ~150 мкм был получен набор микрообластей, сформированных при разных значениях энергии (40-380 нДж) и разном количестве импульсов ($10\text{-}10^6$). Увеличение энергии и количества импульсов приводило к увеличению линейных размеров микрообластей (с 3,4 до 7,3 мкм при увеличении энергии импульсов с 100 до 300 нДж при 10^6 импульсов; с 1,1 до 3,9 мкм при увеличении количества импульсов с 10^2 до 10^6 при энергии импульсов 200 нДж), а также к проявлению желтой окраски, характерной для квантовых точек CdS, выделяемых в стекле.

Сформированные лазерным пучком микрообласти исследовались на флуоресцентном микроскопе Olympus BX51 с ПЗС-камерой Olympus DP73. Анализ результатов показал склонность микрообластей к люминесценции в диапазоне 420-800 нм при возбуждении в области 330-385 нм. Для изучения спектральных характеристик в объеме образца стекла при энергиях импульса 100 и 200 нДж были записаны площадки, состоящие из четырех параллельных линий с шагом 3 мкм. Спектры люминесценции, записанные с площадок, продемонстрировали наличие полосы люминесценции с максимумом при 550 нм, интенсивность которой возрастала с увеличением энергии лазерных импульсов. Мы предполагаем, что наличие описанной люминесценции в микрообластях и площадках связано с образованием в них

наноразмерных кластеров CdS, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой части спектра [6].

Полученные результаты демонстрируют возможность одностадийного формирования в силикатном стекле люминесцирующих микрообластей, содержащих квантовые точки и кластеры CdS, непосредственно при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Локализованная люминесценция, возникающая в объеме изучаемых стекол при использовании подобного подхода, открывает путь к их использованию в качестве носителя информации нового поколения. В дальнейшем предполагается исследовать возможность управления параметрами люминесценции за счет варьирования параметров лазерного воздействия на стекла и содержания сульфида кадмия в стекле.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической технологии стекла и ситаллов доц. Голубеву Н.В. и асс. Игнатевой Е.С. за выполнение спектроскопических исследований. Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-9290.2016.3) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).

Литература

1. Woggon U., Gaponenko S.V. Excitons in quantum dots // *Physica status solidi (b)*. 1995. Vol. 189. p. 285-343.
2. Екимов А.И., Онущенко А.А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. с. 337-340.
3. Dey C., Molla A.R., Goswami M., Kothiyal G.P., Karmakar B. Synthesis and optical properties of multifunctional CdS nanostructured dielectric nanocomposites // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2014. Vol. 31, p. 1761-1770.
4. Mardilovich P., Fletcher L.B., Troy N.W., Yang L., Huang H., Risbud S.H., Krol D.M. Ultrafast laser fabrication of hybrid micro- and nanostructures in semiconductor-doped borosilicate glasses // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2013. Vol. 4. p. 87-99.
5. Bell G., Filin A.I., Romanov D.A., Levis R.J. Direct growth of CdSe semiconductor quantum dots in glass matrix by femtosecond laser beam // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. p. 063112-1-063112-4.
6. Kolobkova E.V., Kukushkin D.S., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A. Luminescent properties of molecular clusters (CdS)_n in fluorophosphates glass // *Glass Phys. Chem.* 2015. Vol. 41. p. 104-107.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА НИТРАТА НИКЕЛЯ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР NiO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Войнова Е.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
e-voynova@bk.ru

Наноразмерные материалы на основе никеля с заданной морфологией и дисперсностью находят свое применение в таких областях как электроника при получении эластичного электропроводящего материала, при создании газовых сенсоров и элементов питания, так же возможно изготовление электропроводящей резины, красок и клеев[1].

Спрей-пиролиз является одним из методов получения частиц с контролируемой морфологией. Суть метода заключается в том, что образующийся аэрозоль переносится в рабочую зону реактора трубчатой печи. Капли в печи разлагаются под действием высокой температуры, и частицы под действием насоса переносятся в фильтр, откуда в последующем собирается порошок. Преимуществами данного метода являются простота оборудования и разнообразие получаемых соединений. Продуктом спрей-пиролиза являются полые наноструктурные микросферы, состоящие из высокодисперсных монокристаллов, имеющих монодисперсное распределение по размеру [2].

Целью работы является изучение влияния концентрации исходного раствора соли нитрата никеля на размерные характеристики образцов NiO, получаемых методом спрей-пиролиза.

Были получены образцы NiO из растворов соли нитрата никеля с концентрациями 5 – 25 % по массе. Температура реакционной зоны печи составляла 1000 °С для всех образцов. Параметры кварцевого реактора через который проходит поток воздуха составляют: длина 510 мм, внутренний диаметр 28 мм. Для концентраций, представленных в данной работе, был произведен теоретический расчет диаметра и толщины микросферы, установлена зависимость концентрации исходного раствора от диаметра и толщины стенки. Расчеты проводились при постоянной частоте ультразвукового генератора 2 МГц.

Для сравнения с теоретическими расчетами была изучена морфология порошков с помощью сканирующей электронной микроскопии и оценена толщина стенки микросфер. В ходе исследования было установлено зависимость показывающая, что толщина стенки зависит от исходной концентрации прекурсора.

Установлена морфология получаемого порошка оксида никеля методом спрей-пиролиза. Показано, что частицы оксида никеля имеют форму наноструктурированных полых микросфер диаметром 0,5–17 мкм. При этом толщина оболочки микросфер составляет 100–200 нм. А стенки микросфер состоят из частиц размером порядка 10 нм. Изучено влияние концентрации прекурсора на морфологию нанопорошков оксида никеля. При использовании растворов с концентрацией 5 % образец состоит из частиц неправильной формы, при использовании растворов с диапазоном концентраций 10–20 %, образцы имеют схожую структуру и состоят из наноструктурированных микросфер, размер которых составляет порядка 2 мкм. Дальнейшее повышение концентрации приводит к увеличению толщины стенки микросферы.

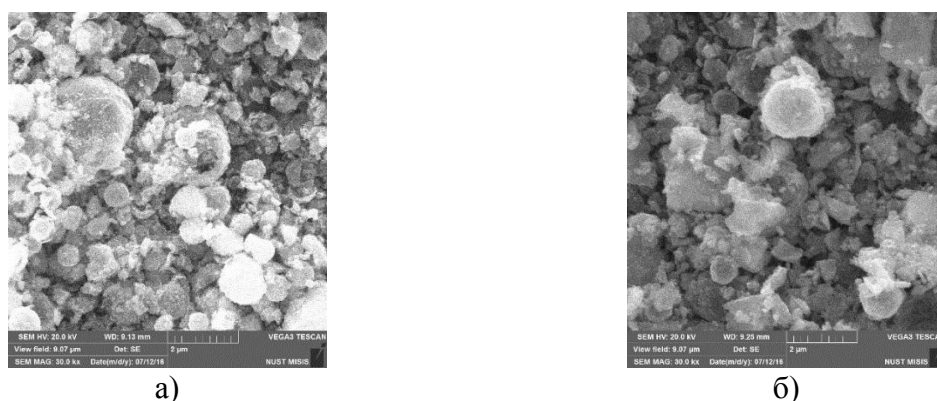


Рис. 1. СЭМ изображения образцов оксида с концентрациями прекурсора: а) 5 %; б) 25 %

Были представлены теоретические расчеты зависимости толщины стенки от концентрации. В ходе верификации показаны отклонения практических результатов от

теоретических расчетов, что может быть объяснено следующими факторами: наличием остаточной соли в образцах, шероховатостью микросфер и тем, что при теоретических расчетах принималось, что частица равна капле.

Металлизацию микросфер проводили в водородных условиях при температуре 300 °С и выдержке в течении 4 часов и последующей пассивации азотом продолжительностью 1 сутки. Морфологию никелевых микросфер исследовали с помощью СЭМ (Рис. 2). После восстановления порошок Ni состоящий из сфер размером 0,5-5 мкм, монодисперсные по размеру, стенки сфер представляют собой ансамбль наночастиц, размерный диапазон которых составляет от 90-180 нм.

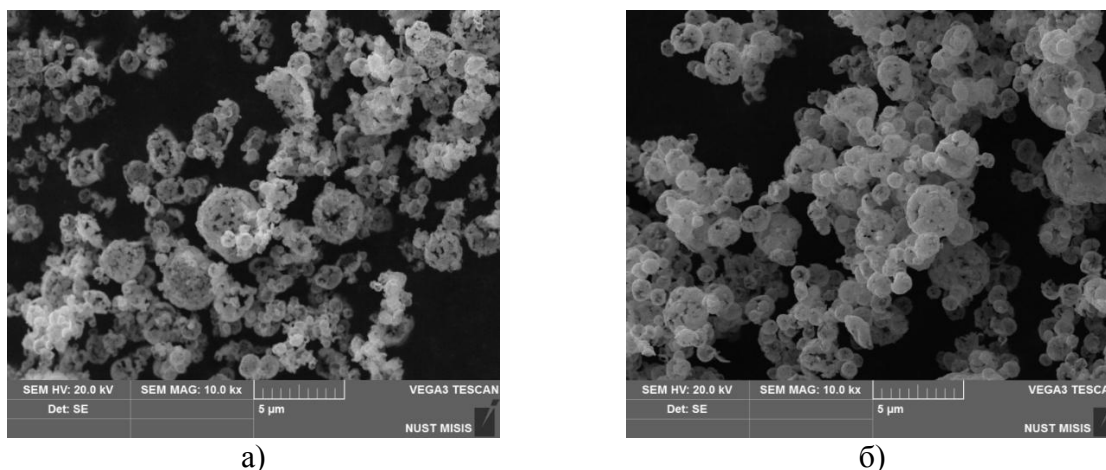


Рис. 2. Результаты СЭМ образца Ni с концентрацией прекурсора по массе: а) 5%; б) 25%

Литература

1. Iskandar F., Gradon L., Okuyama K. Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol // Journal of Colloid and Interface Science 2003. Vol. 265. P. 296-303.
2. Asep Bayu Dany Nandiyant, Kikuo Okuyama. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size // Advanced powder technology. 2011. Vol. 22. P. 1-19

ПРИНЦИП МИНИМУМА ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$

Воронин М. Э., Кольцова Э. М., Гаврилова Н. Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
voronimikhail182@yandex.ru

Из экспериментальных исследований по изучению системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ следует, что для оценки каждого фактора, определяющего стабильность системы необходимо использовать обобщенную теорию ДЛФО. Количественным параметром, оценивающим стабильность, является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними, которая складывается из молекулярной, электростатической и структурной составляющих. Последняя оказывает самое большое влияние на величину энергетического барьера [1].

Таким образом, энергия суммарного взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_1 = U_m + U_e + U_s \quad (1)$$

Структурная составляющая определяется по формуле (2):

$$U_s = \pi a K_s l^2 \exp(-h/l) \quad (2)$$

В уравнении (2) параметр интенсивности K_s связывают с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а параметр l с соответствующей длиной корреляции [2].

В настоящее время точные значения констант K_s и l не известны, известен лишь диапазон изменения каждой из них. Для K_s – это $10^6 - 10^9$ Н/м³, а для l – 1-3 нм.

Константы подбирались методом сканирования по алгоритму, в основе которого лежал принцип минимума производства энтропии. Процесс прекращался, когда одновременно выполнялись условия (3) и (4) [3, 4], соответствующие выполнению принципа минимума производства энтропии:

$$U_2 - U_1 = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial h} = 0, \quad (4)$$

где U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц.

Для системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ при мольном соотношении 4/1 константы K_s и l были определены в широком диапазоне значений рН. На рис. 1 приведены кривые потенциальной энергии взаимодействия частиц в различных областях рН.

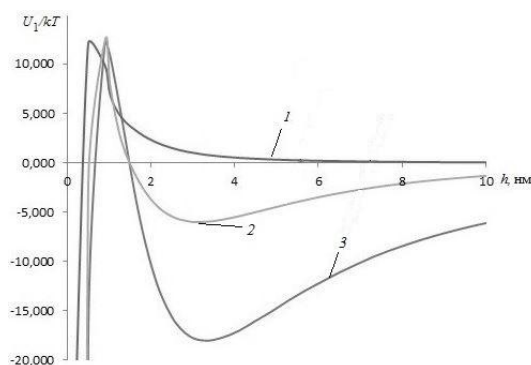


Рис. 1. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними в системе $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ (где 1 – рН $\in [0,9; 3,05]$, 2 – рН $\geq 3,6$, 3 – рН $\leq 0,8$, U_1/kT – потенциальная энергия взаимодействия частиц, h – расстояние между частицами)

Установлено, что в области рН от 0,9 до 3,05 система является агрегативно устойчивой, размер частиц здесь находился в интервале [1,6; 13,2] нм., при рН больше 3,6 наблюдалось явление обратимой коагуляции, размер частиц был равен 36,7 нм., а при рН меньше 0,8 происходила необратимая коагуляция, размер частиц 70 нм.

Обнаружено, что зависимость длины корреляции l от параметра интенсивности K_s (рис. 2) соответствует зависимости, полученной в [5].

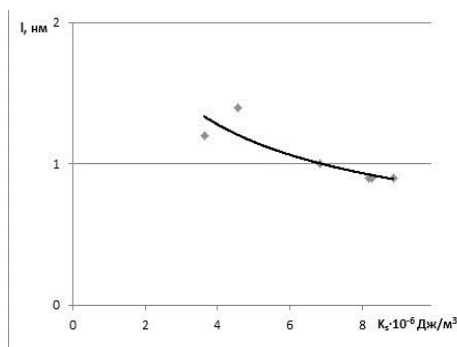


Рис. 2. Зависимость длины корреляции l от параметра интенсивности K_s

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Литература

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2006. С. 309
2. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. 1976. V.42, № 1. P. 129-130.
3. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования, 2012. №6. С. 647-651.
4. Костин А.С., Филиппова Е.Б., Кольцова Э.М. Влияние структурной составляющей расклинивающего давления на агрегативную устойчивость наночастиц диоксида титана, получаемого золь-гель методом // Известия МГТУ «МАМИ», 2015. Т. 3, №2(24). С. 37-42.
5. Новикова Н.А. Кинетика коагуляции золя монодисперсного кремнезема в растворах электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. С.-Пб., 2016. с. 143

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УНТ ПЕРЕРАБОТКОЙ УГЛЕРОДСОДЕЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Ву В.Т., Юшина Т.И., Дэлия Янес К., Нгуен В.М.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
toantk49@mail.ru

В последнее время железомарганцевые природные руды нашли широкое применение в качестве катализаторных композитов для очистки синтез-газов от серосодержащих вредных примесей, таких как H_2S , SO_2 и т.д. [1]. Тем не менее в ходе процессов очистки помимо протекания основных химических взаимодействий (окисление вредных примесей оксидными компонентами или их адсорбция на поверхности дисперсных частиц размольной руды) происходят и побочные взаимодействия углеродсодержащих компонентов (CH_4 , CO) синтез-газов с рудным композитом. Например, метан при этом разлагается и адсорбируется на поверхности частиц композита. Такие побочные взаимодействия позволяют не только получить в составе синтез-газов полезный компонент – водорода, но и увеличить ценность использованного катализаторного композита.

Химический анализ отходящих катализаторных композитов выявил, что в их составе наблюдается наличие существенного количества углеродного материала (более 30% масс.), образовавшегося в ходе разложения и адсорбции углеродсодержащих компонентов синтез-газов. Анализ образцов методом ПЭМ показал интересный факт, что адсорбированный углерод формируется в одной из наиболее ценных форм углеродных материалов: в виде углеродных нанотрубок (УНТ). Следует необходимо разработать метод отделения обнаруженных УНТ от отходящих композитов. Среди возможно выполненных методов наиболее перспективный и эффективный представляет собой способ использования флотационных процессов. Это обусловлено тем, что существует значительно большая разница в смачиваемости водой УНТ и частиц твердых фаз – композитов [2].

В данной работе была разработана технология извлечения УНТ из углеродсодержащих катализаторных композитов на основе природных железомарганцевых руд в процессе флотации с использованием химических реагентов на основе ацетиленовых спиртов, флокулянта Magnafloc 10.

В результате была установлена технологическая схема, заключающаяся в селективном отделении УНТ от катализаторных композитов в аппарате беспенной флотации – трубке Халимонда и применении химических реагентов на основе ацетиленовых спиртов ДК-80, флокулянта Magnafloc 10. Разработанная технология позволяет извлечь до 85 – 92 % УНТ в пенный продукт.

Анализ просвечивающих электронных микрофотографий (ПЭМ) полученных УНТ выявил, что в образцах продуктов присутствуют главным образом однослойные углеродные нанотрубки диаметром 3-8 нм высокой степени анизотропности. Наряду с однослойными УНТ в полученных образцах а также обнаружено наличие шаровидных частиц графита (Рис. 1).

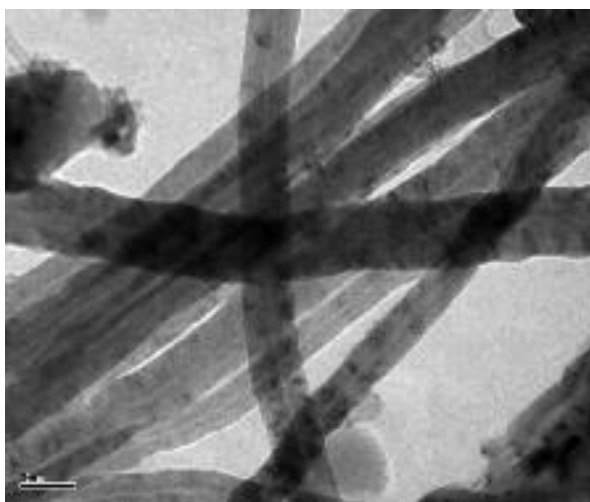


Рис. 1. ПЭМ полученных УНТ

Таким образом, разработанная технология позволяет эффективно, достаточно экономично получить УНТ из дисперсных углеродсодержащих катализаторных композитов на основе железомарганцевых руд с сохранением свойств образованных нанотрубок в продукте.

Литература

1. Крылов И.О., Юшина Т.И., Дунаева В.Н. Использование природной железомарганцевой руды в качестве катализатора для получения нанотрубчатого углеродного материала // III Международная научная конференция-современные тенденции технических наук. 2014. С. 84-87.
2. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Юшина Т.И. Флотационное обогащение полезных ископаемых. М.: Горная книга 2017. 840 с.

ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ Ву Ким Лонг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
alvinist@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы (в частности, авиационные угле- и органопластики) с ожидаемым объёмом выпуска в России к 2020 г. в размере 118 тыс.

т/год после завершения цикла эксплуатации не утилизируются. Наибольшую ценность в составе этих материалов представляют армирующие углеродные волокна (например, стоимость рубленого углеродного волокна 3-5,5 тыс. руб./кг).

Возможные методы регенерации вторичных волокон направлены на отделение их от связующего и максимальное сохранение свойств: для углепластиков это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – пиролиз. В работе изучены ряд углепластиков (У-1-У-7) на основе углеродной ткани и эпоксидного связующего, а также органопластик О-1 и его препрег О-2, состоящие из органических компонентов. Предварительными опытами (рис. 1) установлено, что пиролиз углепластиков в азоте даже при 900 °С для этой цели недостаточен, но прокаливание их в воздухе при 700 °С обеспечивает выделение волокон со сравнительно высоким выходом (табл. 1). При большей температуре полученные волокна сгорают (рис. 1).

Таблица 1. Выходы твёрдых продуктов термоокисления отходов

Образец	Углепластики 700 °С			Органопластики 500 °С	
	У-1	У-3	У-4	О-1	О-2 (15 мин)
Выход, % от массы образца	58,3	61,1	50	73,7	63,8



Рис. 1. Превращения образца углепластика при нагревании в воздухе и азоте

Органопластики менее термостойкие: уже при 500 °С О-1 образует чёрные пластины (волокна не отделяются), а волокнистый О-2 – карбонизованные волокна. Механические свойства полученных рубленых волокон нуждаются в проверке, например, в оценке прочности армированных ими бетонных изделий.

Таким образом, нами предлагается способ термоокисления отходов угле- и органопластиков (кроме О-1), обеспечивающий регенерацию их ценных наполнителей.

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Mn_2FeSn

Гавриков И.С., Рисунов А.В., Железный М.В., Середина М.А., Ховайло В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
I.Ghavrikov@gmail.com

В настоящий момент особый интерес представляют соединения, кристаллическая структура которых основана на структурном типе β -Mn [1,2]. Из-за своих необычных магнитных свойств, сплавы данных соединений исследуются для понимания фундаментальных аспектов магнетизма, а также способа их применения в области современной электроники. Сплав Mn_2FeSn является одним из наиболее перспективных материалов подходящих на данную роль [2].

Для изучения физических свойств сплава, нами были приготовлены поликристаллические слитки Mn_2FeSn методом индукционной плавки чистых элементов Mn, Fe, Sn ($\geq 99.99\%$) в атмосфере аргона. С целью получения однофазного состояния структуры, был проведен гомогенизирующий отжиг слитков в трубчатой печи, в вакуумированной кварцевой трубке при температуре 1073 К в течение 10 дней, с последующей закалкой в холодную воду.

Исследования кристаллической структуры образцов проводились с помощью рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Ultima IV с излучением Cu-K α . Данный метод при комнатной температуре показал, что Mn_2FeSn после отжига является преимущественно однофазным с примитивной инверсионной гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа P-6m2) с параметрами решетки $a = 0,558$ нм и $c = 0,446$ нм.

По исследованиям температурной зависимости намагниченности было установлено, что температура Кюри (T_c) для Mn_2FeSn составляет порядка 300 К. Аналогичные показания получены и из полевых зависимостей сопротивления Холла при разных температурах (Рис. 1). При (T) выше комнатной наблюдается уже линейная зависимость кривых, что соответствует парамагнитному состоянию образца. В то же время образующиеся в области температур жидкого азота петли гистерезиса предположительно связаны с анизотропией магнитных свойств.

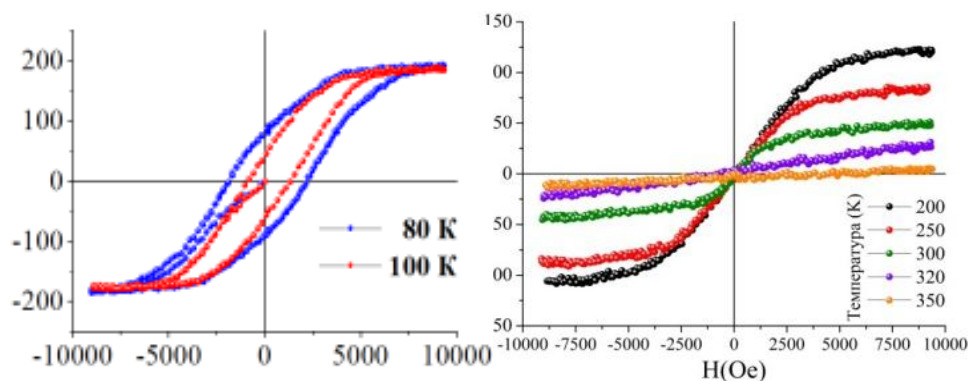


Рис. 1. Полевая зависимость сопротивления Холла

Литература

1. Jungwirth T., Marti X., Wadley P., Wunderlich J. Antiferromagnetic spintronics // Nature Nanotechnology. 2016. V. 11. p. 231-241
2. Ghosh T., Agarwal S. Structural and magnetic properties of $Mn_{50}Fe_{50-x}Sn_x$ ($x=10, 15$ and 20) alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. V. 418. p. 260-264

ПОЛУЧЕНИЕ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК Гаврилова Н.Н., Поляшова Т.В., Скудин В.В., Смирнова М.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kpolyashova@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) – уникальные наноструктуры, которые вызывают большой интерес благодаря своим механическим, электрофизическим и магнитным свойствам. Разработка эффективных технологий получения открывает широкие перспективы их применения. Изменение химических и электрофизических свойств УНТ достигается модифицированием углеродной структуры гетероатомом – азотом. Для получения углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ) используют соединения, содержащие связанный азот. При этом включение азота может осуществляться, как непосредственно прямым встраиванием в процессе синтеза, так и при температурной обработке недопированных УНТ в азот-содержащей атмосфере.

Целью работы является получение углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ) методом встраивания атомов азота в структуру углерода, однородных по структуре, с контролируемым содержанием азота.

Для достижения поставленной цели требовалось решение следующих задач: разработка методики проведения синтеза - газофазного химического осаждения (CVD), а именно определение условий синтеза: температуры процесса; продолжительности синтеза; выбор состава исходной газовой смеси; расхода исходной газовой смеси; выбор катализатора синтеза N-УНТ.

Из анализа литературных данных можно заключить что CVD метод получения N-УНМ на металлах подгруппы железа [1] является наиболее предпочтительным по сравнению с другими методами. Он прост в аппаратном оформлении и менее энергозатратен. При этом, он дает возможность варьирования состава исходной газовой смеси и температуры в процессе одного синтеза. Температурный диапазон 650 - 850 °С.

В качестве источника азота при каталитическом синтезе N-УНМ могут использоваться как простые реагенты, например, аммиак, так и сложные органические соединения. Важными преимуществами аммиака являются его низкая стоимость и доступность и возможность изменять соотношение C:N в исходной смеси газов. Поэтому он был выбран как источник азота.

В качестве источника углерода в работе использовали пропан, т.к. он начинает диссоциировать при более низких температурах, что является важным фактором для синтеза N-УНТ из смесей с аммиаком.

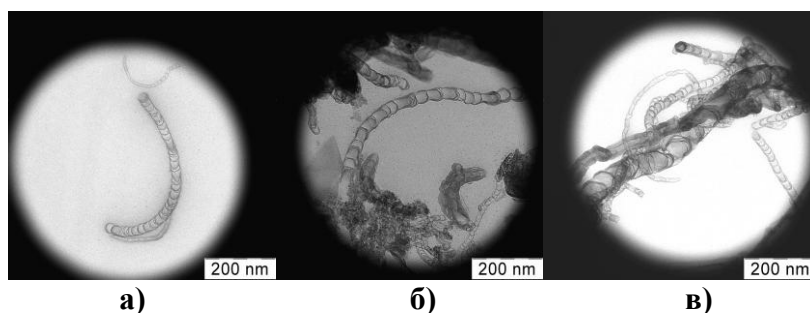


Рис. 1. Микрофотографии полученных материалов: а) 700 °С, 1 час, б) 800 °С, 1 час, в) 700 °С, 2 часа

Микрофотографии образцов N-УНТ (Рис. 1) свидетельствуют об увеличении количества аморфного углерода с увеличением температуры.

N-УНТ получали в проточном реакторе, выполненным из стали, который нагревали в печи с резистивным типом нагрева.

Было установлено, что с ростом температуры зависимость выхода продукта от температуры и содержание азота в N-УНТ снижаются.

Результаты рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов, синтезированных при 700°C, 750°C и 800°C, представлены в (Табл. 1). Форма линии спектра углерода практически не изменяется при увеличении температуры синтеза и имеет максимум с $E_{св}$ 284.6 эВ, что характерно для углеродных структур в sp^2 -гибризованном состоянии. На полученных спектрах присутствуют пики, характерные для азота, находящегося в пиридиноподобном и графитоподобном состояниях. При температуре выше 800°C появляются окисленные формы азота, а его общее содержание на поверхности N-УНТ уменьшается.

Таблица 1. РФЭС полученных образцов

Образец	Т, °С	C1s, %	O1s, %	N1s	N1s	N1s
				398.8эВ	401.7эВ	405.6эВ
				N_{py} , %	N_Q , %	N_{ox} , %
1) N-УНТ	700	3,1	2,2	2,0	2,6	-
2) N-УНТ	750	5,3	1,9	1,1	1,8	-
3) N-УНТ	800	7,0	1,3	0,4	1,1	0,2

Полученные в работе результаты позволяют сделать заключение о целесообразности применения пропана в качестве прекурсора углерода при синтезе N-УНТ, который позволяет осуществлять синтез из смесей с NH_3 . При этом, для получения N-УНТ с высоким содержанием встроенных атомов азота, синтез предпочтительно осуществлять при температурах, не превышающих 700°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение №14.574.21.0158 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0158)

Литература

1. Макунин А.В., Чеченин Н. Г. Полимер-нанотрубочные композиты для космических технологий Ч.1. Синтез и свойства нанотрубочных структур Учебное пособие. М.: Университетская книга. 2011. 150 с.
2. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. Carbon // – 2006. – V.44. – P. 1429-1437.

СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДОПИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ЕВРОПИЯ(III)

Гайфуллина Р.И., Крупин А.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
krupin_91@mail.ru

Координационные соединения европия (III) зарекомендовали себя в качестве перспективных красных излучателей, поскольку они генерируют монохроматический свет с длиной волны 612-615 нм [1]. Такие материалы могут быть использованы в качестве компонентов различного рода светоизлучающих и светопреобразующих полимерных композиций. Одним из наиболее используемых полимеров для создания

такого рода материалов является поли(метилметакрилат) (ПММА) (Рис. 1а), благодаря доступности, дешевизны, хорошему светопропусканию и технологичности.

В работе была изучена возможность получения светопреобразующих наноразмерных пленок на основе полимерной матрицы (ПММА) с разным содержанием мезогенного комплекса Eu (III) [2] (Рис. 1б), способных преобразовывать УФ-излучение в красный свет.

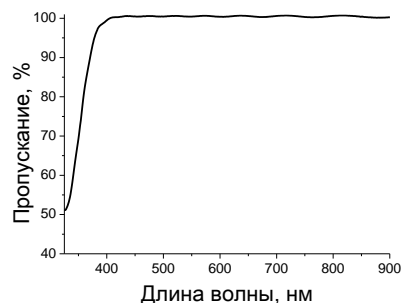
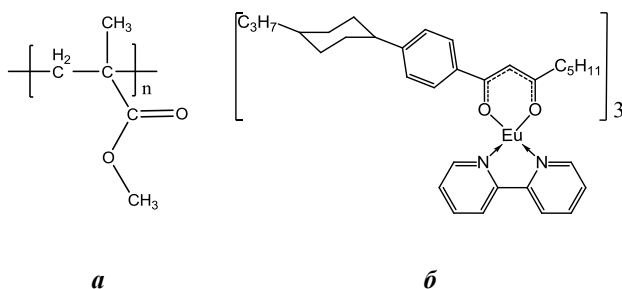


Рис. 1. Структура ПММА (а) и комплекса Eu (III) (б) Рис. 2. Спектр пропускания пленки ПММА: комплекс Eu

Были исследованы оптические свойства наноразмерных пленок, полученных методом *spin-coating*, с различным содержанием комплекса Eu (III) в композите. Из спектров поглощения (Рис. 2) видно, что пленки практически полностью прозрачны в видимой и ИК областях и имеют селективное поглощение УФ-излучения. Пленки имеют высокий коэффициент пропускания (95%) видимого и ИК света, что позволяет получать прозрачные светопреобразующие эффективные материалы при относительно низких концентрациях комплекса Eu (III) в ПММА. Показано, что оптимальными оптическими свойствами обладает композиционные материалы, содержащие 5-10% масс. комплекса Eu (III). Полученные пленки можно использовать в сельском хозяйстве в качестве светоконвертирующих материалов для теплиц и парников.

Благодарность: Работа была выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-03-00443_а.

Литература

1. Eliseeva S. V., Bünzli J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences //Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39. I. 1. p. 189-227.
2. Knyazev A. A. et al. Influence of Eu (III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends //Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56. I. 11. p. 6067–6075.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО ЗОЛЯ SiO₂ + TiO₂ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ШИРОПОЛОСНОГО ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОМ СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Гвоздев Г.А.¹, Кособудский И.Д.¹, Жималов А.Б.², Ушаков Н.М.³, Ахмедова А.С.¹

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

²АО Саратовский институт стекла, Саратов, Россия

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия
ger7709@yandex.ru

Наиболее эффективным методом увеличения оптического пропускания стекла является нанесение антиотражающих покрытий. Такие покрытия представляют собой

тонкие пленки диэлектриков или металлов со сравнительно меньшей толщиной, а также длина волны, которого будет меньше падающего на материал излучения. Разделяют однослойные и многослойные пленочные покрытия, принцип действия которых описывается явлением интерференции [1].

Многослойные антиотражающие покрытия могут состоять из 3-х и более слоев. Обычно они применяются для снижения отражения излучения от поверхностей подложки в широком диапазоне длин волн. Так, например, на рисунке 1 представлен спектр отражения натриево-кальциевого силикатного стекла с нанесенным на обе его лицевые поверхности трехслойным (1-й слой – $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$, 2-й – TiO_2 , 3-й – SiO_2) антиотражающим покрытием Amiran® (Schott). [2] Видно, что такое покрытие снижает отражение света от поверхностей стекла практически во всем видимом диапазоне длин волн.

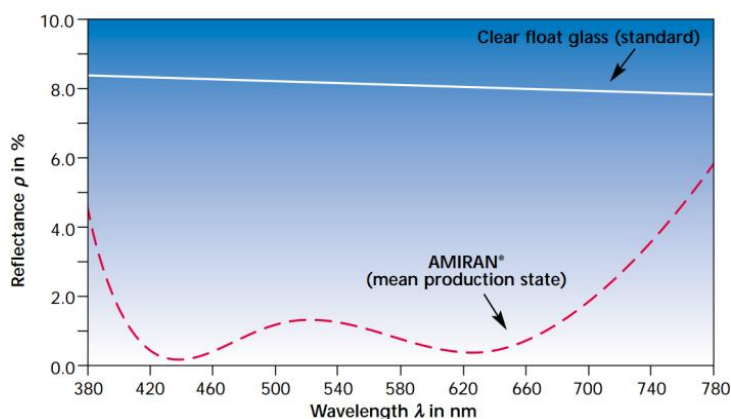


Рис. 1. Спектр отражения натриево-кальциевого силикатного стекла с нанесенным на обе его лицевые поверхности трехслойным антиотражающим покрытием Amiran® (Schott)

Таким образом, из рассмотренного выше следует, что наиболее эффективный и универсальный (т.к. такие стекла имеют широкую область применения) метод увеличения оптического пропускания натриево-кальциевого силикатного стекла – нанесение антиотражающего покрытия.

Цель работы заключалась в получении промежуточного слоя $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ в многослойном просветляющем покрытии.

Работа включала в себя 3 этапа. Первый этап заключался в синтезе гибридного золя. В качестве прекурсоров для SiO_2 был выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС), катализатором данной реакции была уксусная кислота и этиловый спирт (98%) в качестве растворителя. Для TiO_2 в качестве катализатора использовали тетрабутоксититан (ТБТ), ингибитором была уксусная кислота, растворитель использовался этиловый спирт (98%). Молярное соотношение компонентов было подобрано экспериментально. Вначале синтезировался SiO_2 выдерживался 3 суток, после этого к нему добавляли синтезированный TiO_2 и все это перемешивалось на магнитной мешалке 2 часа.

На втором этапе работы из полученного золя наносились покрытия методом адсорбции из раствора (dip – coating) с различными скоростями вытягивания для определения оптимальной скорости нанесения покрытий. Далее образцы проходили термическую обработку при температуре 400°C в течение 15 минут для увеличения адгезионных свойств. Исследование спектральной зависимости коэффициента отражения образцов осуществлялось на UV/VIS спектрофотометре Scan – Lambda 950.

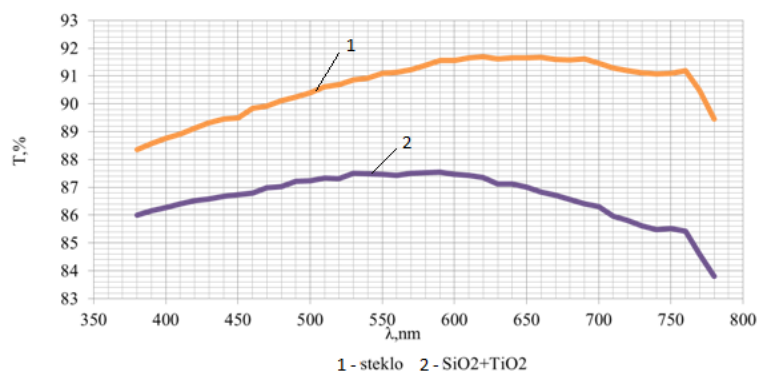


Рис. 2. Спектр пропускания покрытий SiO₂+TiO₂ на стеклянной подложке

После проведения серии экспериментов была определена оптимальная скорость (105мм/мин) для всех покрытий. В результате получились покрытия толщиной от 84 нм до 128 нм.

Литература

1. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / В кн.: Физика тонких пленок // Под ред. Г. Хасса, М. Франкомбра, Р. Гофмана. Т. 8. М.: Мир. 1978. С. 7-60.
2. Thin Films on Glass / ed. by H. Bach, D. Krause. - Berlin: Springer, 2003. P.441.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МАТЕРИАЛОВ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гладких Е.В., Кравчук К.С., Усеинов А.С.

ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, Россия
ekat.gladkih@yandex.ru

Получение практически непрерывной зависимости твердости образца от поверхности до заданной глубины позволяет исследовать свойства тонких приповерхностных слоев материала, а также функциональных покрытий. Изменение механических свойств в зависимости от глубины может быть выявлено посредством проведения испытания методом динамического механического анализа [1]. Этот вид исследования является модификацией метода инструментального индентирования [2] (наноиндентирования). К непрерывному вдавливанию индентора в поверхность испытуемого материала добавляются колебания. За счет комплексного характера движения индентора в единичном измерении удается получить ситуацию, аналогичную многоцикловому индентированию с частичной разгрузкой. Только с значительно большим числом циклов, и соответственно числом точек на кривой зависимости твердости от углубления. Это позволяет считать данную зависимость почти непрерывной.

В данной работе были проведены измерения образцов двух типов. Во-первых, поверхность металлических пластин, марки Eurofer [3]: исходный и облученный тяжелыми ионами. Облучение ионами приводит к модификации поверхности образца и ее упрочнению. Зависимости твердости от величины углубления индентора для исходного образца и образца, облученного плотностью $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при температуре 300 °С приведены на рисунке 1.

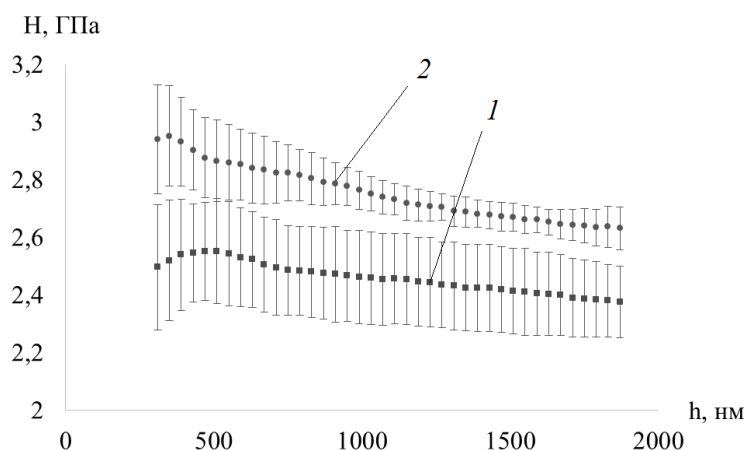


Рис. 1. Зависимость твердости от глубины внедрения индентора. Цифрой 1 показаны данные для исходного образца, цифрой 2 – для облученного.

Во-вторых, были исследованы кремниевые пластины, на которые импульсным источником углеродной плазмы были нанесены алмазоподобные (DLC) пленки толщиной от 173 до 240 нм. В таблице 1 приведены толщины исследованных образцов, определенные методом царапания и последующего сканирования этих участков при помощи АСМ.

Таблица 1. Параметры образцов DLC на кремнии.

Номер образца	Толщина образца, нм
1	240
2	215
3	173

Полученные данные (Рис. 2) иллюстрируют увеличение значения твердости на глубинах внедрения индентора, составляющих не более одной трети от толщины пленки, что соответствует глубине около 30 нм.

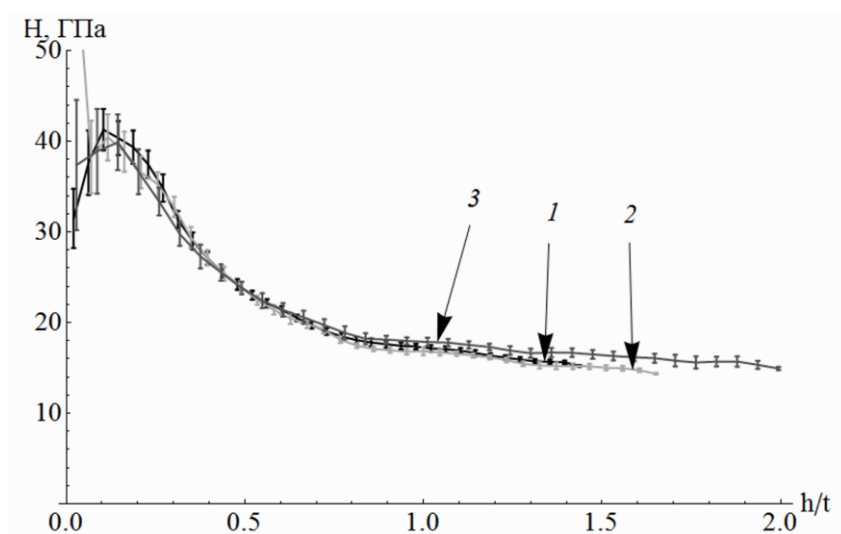


Рис. 2. Значения твёрдости алмазоподобных плёнок на кремнии в зависимости от отношения глубины погружения индентора к толщине пленки. Цифрами 1, 2 и 3 указаны номера образцов.

Приведенные в работе [4] рассуждения показывают, что заниженные значения твердости на начальных участках кривых могут быть обусловлены отсутствием пластической деформации в области контакта индентора с образцом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0274 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0274).

Литература

1. Li X., Bhushan B. A review of nanoindentation continuous measurement technique and its applications // *Materials Characterisation*. 2002. Vol. 48. P. 11–36.
2. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 15-64.
3. Luzginova N.V. et al. Irradiation response of ODS Eurofer97 steel // *Journal of Nuclear Materials*. 2012. Vol. 428. P. 192-196.
4. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Loginov B.A., Useinov A.S. Mapping of Mechanical Properties of Nanostructured Materials using a Piezoresonance Probe // *Instruments Exp. Tech.* 2015. Vol. 58, No. 3. P. 438–443.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Головашова Е.С., Степанова А.А., Елисеева А.С., Дедюрина Н.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Россия, Иваново
alen6283@mail.ru

Одними из самых перспективных наноматериалов являются металлоорганические каркасные соединения (МОКС). Указанные материалы можно получить с использованием подходящих строительных блоков. Металлоорганические каркасные структуры представляют собой высокопористые материалы, которые состоят из катионов металлов, связанных с помощью органических полиидентатных лигандов, например, терефталевой кислоты. В настоящее время внимание исследователей привлекают соединения подобного типа, полученные на основе порфиринов, содержащих в своем составе подходящие функциональные группы, например, карбоксильные [1]. Однако, фталоцианинаты металлов являются синтетически более доступными по сравнению с порфиринами и отличаются повышенной стабильностью, что делает их перспективными строительными блоками для создания новых материалов. Металлические центры играют важную роль в каталитических реакциях. Несмотря на преимущества МОКС, синтез материалов, перспективных с точки зрения катализа является серьезной проблемой, так как кластеры имеют тенденцию к насыщению органическими лигандами, и как следствие, потере каталитической активности.

В данной работе были получены комплексы на основе октакарбокситалоцианинатов меди, алюминия, цинка и кобальта с варьированием линкера. В качестве линкеров использовались соли таких металлов как марганец и алюминий. Исследованы физико-химические и спектральные свойства вновь синтезированных соединений. Полученные материалы представляют собой порошки или волокна синего цвета, в зависимости от исходного октакарбокситалоцианината. Соединения не растворяются в воде и органических растворителях, хотя это

обстоятельство и ограничивает круг методов исследования, зато делает их удобными к применению в качестве гетерогенных катализаторов.

Показано, что медные и кобальтовые с октакарбокситаллоцианиновым лигандом проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления природных соединений кислородом воздуха. При этом катализаторы демонстрируют высокую стабильность в условиях реакций. Важным преимуществом новых материалов, является тот факт, что они могут быть регенерированы для повторного использования достаточно простыми методами. Обнаруженные факты открывают большие перспективы для получения материалов с заданными свойствами путем варьирования природы центрального и периферийного катионов металлов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Проект 14-23-00204-П).

Литература

1. Wen-Yang G., Chrzanowski M. Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials // Chem. Soc. Rev. 2014. №43. P. 5841-5866.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА Ln:Y₃Al₅O₁₂ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛКОКСО-БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

**Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹,
Кузнецов Н.Т.¹**

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

² Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

В настоящее время большое распространение получили 2D-наноматериалы в виде тонких пленок. На их свойства влияют как уникальные особенности веществ, в частности оксидов, входящих в химический состав продукта, так и различные характеристики самой пленки, в частности толщина и адгезия функционального слоя к подложке и т.д. Перспективным методом получения наноструктурированных пленок является золь-гель технология с применением гидролитически активных прекурсоров класса алкокс-β-дикетонатов металлов [1-6]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса получения тонких пленок состава Ln:Y₃Al₅O₁₂ с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов.

В данной работе рассмотрены процессы синтеза гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов металлов. В качестве центральных атомов комплексов использовались катионы иттрия, алюминия и европия; источником алкоксильных фрагментов выступал и н-бутанол. Для исследования данных процессов использовались методы колебательной и электронной спектроскопии, изучены реологические свойства полученных растворов прекурсоров с помощью ротационной вискозиметрии. С использованием синтезированных комплексов методом dip-coating были получены пленки состава Ln:Y₃Al₅O₁₂ (Ln = Eu) на сапфировых и кварцевых подложках, которые затем были охарактеризованы методами СЗМ, СЭМ, и РФА.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №15-03-07568.

Литература

1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 1521-1528.
3. E.P. Simonenko, A.V. Derbenev, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov. N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 1444-1451.
4. Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. *Ядерная физика и инжиниринг*, 2014, **3**, 331-336.
5. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 795-803.
6. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61**, 667-673.

ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Гребенников И.С.¹, Зайцева М.П.², Мурадова А.Г.², Савченко А.Г.¹, Юртов Е.В.²

¹ НИТУ «МИСиС» Россия, Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

da_prorabinho@mail.ru

Наиболее распространенным среди магнитных нанопорошков оксидов железа для применения в биомедицине является магнетит Fe_3O_4 , который содержит атомы железа в двух состояниях: Fe^{2+} и Fe^{3+} . Повышенная реакционная способность атомов поверхностного слоя, характерная для порошков в наноразмерном состоянии, приводит к частичному их окислению (до маггемита $\gamma-Fe_2O_3$), изменяя при этом магнитные свойства и повышая биodeградируемость и токсичность.

Применение магнитных нанопорошков оксидов железа с модифицированной поверхностью (покрытых защитной оболочкой) обеспечивает их сохранность от окисления на воздухе или в кислой среде, предотвращает агрегацию, дополнительно придает возможность функционализации порошков для конкретных био-приложений и снижает их межчастичное взаимодействие. Одной из популярных неорганических оболочек, формируемых на поверхности нанопорошков магнетита, является диоксид кремния. С учетом простоты и контролируемости синтеза, общедоступности сырьевых компонентов, технология получения оболочки из кремнезема становится все более привлекательной для исследователей [1]. Одновременно с этим, растет актуальность изучения влияния формируемой на поверхности оболочки диоксида кремния на структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа.

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование фазово-структурного состояния и магнитных свойств нанопорошков оксидов железа, покрытых диоксидом кремния, определение закономерности их изменения.

Морфологию и размеры частиц нанопорошков и содержащихся в них кристаллитов определяли электронно-микроскопическими методами. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного Co -излучения. Фазовый состав и средний размер кристаллитов определяли методом Ритвельда. Магнитные свойства измеряли на вибромагнитометре VSM-250. Анализ химических элементов, входящих в состав нанопорошков, проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

В результате проведенных исследований определена морфология и размеры нанопорошков, толщина их покрытия. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что все исследованные нанопорошки однофазные, их структура относится к структурному типу шпинели. Показано наличие в покрытых нанопорошках аморфной фазы, которую связали с тонкой оболочки диоксида кремния. По результатам мессбауэровских исследований установлено, что указанные нанопорошки относятся к нестехиометрическим соединениям магнетит-маггемитового ряда, описываемого кристаллохимической формулой $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}V_x]O_4$, где V и x – обозначение и доля вакансий соответственно [2]. Измерения магнитных свойств нанопорошков до и после покрытия позволили выявить закономерные изменения намагниченности насыщения в зависимости от их среднего размера и толщины дефектного поверхностного слоя.

Отработана методика получения покрытых диоксидом кремния нанопорошков оксидов железа по типу «ядро-оболочка». По результатам электронно-микроскопических и рентгеновских исследований определены фазово-структурные характеристики нанопорошков, их морфология. Показано, что нанопорошки представляют собой нестехиометрический магнетит $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}V_x]O_4$, в котором имеется объемная и поверхностная области, соответствующие определенным состояниям ионов железа. В результате измерений гистерезисных свойств установлены корреляционные зависимости магнитных свойств от среднего размера частиц нанопорошков. По данным мессбауэровской спектроскопии проведена оценка изменения толщины дефектного поверхностного слоя и намагниченности насыщения нанопорошков нестехиометрического магнетита в зависимости от среднего размера частиц и наличия покрытия, построены и анализируются полученные зависимости.

Литература

1. Сидельников Н.К., Зайцева М.П., Гребенников И.С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Савченко А.Г. Влияние условий синтеза на формирование структуры $Fe_3O_4@SiO_2$ типа ядро-оболочка. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 12 (181). С.20-21.
2. Салихов С.В., Савченко, А.Г. Гребенников И.С., Юртов Е.В. Фазовый состав и структура нанопорошков оксидов железа, полученных химическими методами // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т.79. №9. С.1251-1258.

ПЛЕНОЧНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
iMOP3OB@gmail.com

В настоящее время существует научно-техническая проблема глубокой очистки воды от биологически трудноудаляемых и токсичных органических соединений. Фотокаталитическое окисление с использованием наноструктурированного диоксида титана (TiO_2) в качестве фотокатализатора является быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды. Однако, низкая квантовая эффективность диоксида титана сильно тормозит широкое внедрение фотокатализа в химическую технологию. В связи с этим, актуальными являются работы по созданию новых материалов с улучшенной фотокаталитической

активностью (ФКА). Основным направлением улучшения квантовой эффективности TiO_2 является синтез наноразмерных материалов, в которых благодаря высокому значению соотношения внешней площади поверхности и объема частиц облегчен доступ фотогенерированных носителей заряда в реакционную зону.

Цель настоящей работы заключалась в получении пространственно упорядоченных пленок из нанотрубок (НТ) TiO_2 и исследования их ФКА в реакции окисления фенола в водной среде.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по исследованию фотокаталитических систем на основе высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок (НТП) TiO_2 для жидкофазного окисления фенола. Тонкопленочные покрытия из НТ TiO_2 были получены методом анодирования металлического титана по методике, описанной в [1,2]. Процесс анодирования титана осуществляли в проточно-циркуляционной ячейке в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 25 °С. Продолжительность роста НТ составляла 3 ч. Окисление фенола осуществляли в кварцевой ячейке объемом 5 см³. Для исследования ФКА были использованы образцы пленок размером 1 на 2 см. Освещение поверхности фотокатализатора проводили с помощью облучателя ULTRA-VITALUX с интенсивностью светопотока $I=100$ мВт/см².

Морфологию полученных пленок TiO_2 изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM 6510LV («JEOL», Япония). Концентрацию фенола определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе TRACE 1310 («Thermo Scientific», Италия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой TG-5MS.

На рис. 1 представлены микрофотографии участка поверхности и скола полученных пленок TiO_2 , а также кинетические кривые окисления фенола в водной среде при различной его исходной концентрации.

С помощью СЭМ показано, что синтезированные пленки обладают пространственно упорядоченной структурой и состоят из отдельных НТ TiO_2 с гексагональным локальным расположением. Нанотрубки характеризуются высокой степенью ориентирования и узким распределением по размерам. Внутренний диаметр НТ составляет 115 нм, толщина стенки – 10 нм, длина – 18 мкм. Особым достоинством полученного пленочного материала, как фотокатализатора, является открытая пористость. Сформированные покрытия обладают высокой механической прочностью и достаточной адгезией к подложке для использования их в качестве фотокатализатора.

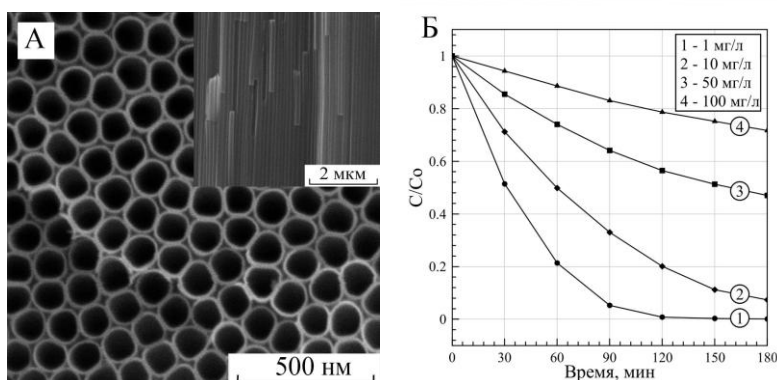


Рис. 1. А – Микрофотографии поверхности и скола полученной пленки из НТ TiO_2 ; Б – кинетические кривые окисления фенола в водной среде при его различной начальной концентрации

В данной работе изучено влияние основных условий протекания процесса фотокаталитического окисления (начальная концентрация фенола, рН среды и продолжительность процесса) на степень окисления фенола в водной среде на

поверхности НТП TiO_2 . Результаты, полученные при изучении влияния начальной концентрации фенола в воде на его степень фотокаталитического окисления, представлены на рис. 1б. Видно, что с уменьшением начальной концентрации фенола его степень окисления увеличивается. Наибольшая степень окисления 0,999 была достигнута при исходном содержании фенола в воде равном 1 мг/л. За 180 минут окисления концентрация фенола снизилась до 0,001 мг/л, что соответствует его уровню ПДК в воде [3]. При исходном содержании фенола в воде 10 мг/л, 50 мг/л и 100 мг/л за 180 минут фотокаталитической обработки были достигнуты степени окисления фенола 0,074, 0,471 и 0,721, соответственно. Стоит отметить, что на хроматограмме продуктов реакции окисления фенола при его начальном содержании 1 мг/л и 10 мг/л не присутствуют какие-либо пики кроме фенола. С учетом факта, что анализ проводился с помощью ПИД-детектора с пределом детектирования 0,001 мг/л по додекану, отсутствие других рефлексов на хроматограмме свидетельствует о полной минерализации фенола. При более высокой исходной концентрации фенола в воде в составе полупродуктов окисления было обнаружено наличие катехола, гидрохинона и 1,4-бензохинона. Установлено, что ФКА полученных образцов TiO_2 не зависит от pH среды окисления фенола в диапазоне исследуемых значений от 2 до 10.

Синтезированные в настоящей работе тонкопленочные покрытия из нанотрубок TiO_2 обладают высокой ФКА, что подтверждено данными о скорости реакции фотокаталитического окисления фенола в водной среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ: проект № 16-33-00507 мол_а.

Литература

1. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.
2. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO_2 на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 3-9.
3. Гигиенические нормативы водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН 2.1.5.1315-03 от 30 апреля 2003 г.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО СОРБЕНТА ZrO_2 -SMA Джессу Л.И.С., Панюшкина-Жидких И.В., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
ivan.sedrik@mail.ru

Активные угли и углеродные молекулярные сита (Sieves Molecular Adsorbents) являются уникальными и идеальными высокопористыми сорбционными материалами. Ксерогели диоксида циркония являются прекурсорами функциональной керамики, сорбентами, катализаторами и носителями для катализаторов. Введением структурообразующих добавок (полимеры, ПАВ, углеродные нанотрубки) в процесс золь-гель синтеза гидратированного ZrO_2 можно регулировать пористость, дисперсность, текстуру и, следовательно, поверхностную активность оксида. Ранее мы исследовали свойства коммерческих углеродных сорбентов [1] и на основании этих данных выбрали материал SMA (SECA, Франция).

Цель работы – выполнить синтез $ZrO_2 \times n H_2O$ без и с углеродной добавкой SMA и определить влияние SMA на дисперсность и адсорбционную активность гибридного оксид-углеродного материала.

Контролируемый синтез проводился по реакции гидролиз-конденсации с использованием оксохлорида циркония и гидроксида аммония в течение 2 ч с анализом методом турбидиметрии дисперсности отбираемых каждые 30 минут проб гидрогеля.

Степень полидисперсности $\Pi = R_1/R_2 = (W_1/W_2)^{1/2}$ отражает отношение радиусов крупных (R_1) и малых (R_2) агломератов, пропорциональное корню квадратному соотношения скоростей седиментации, соответственно W_1 и W_2 . На рис.1 показаны зависимости мутности проб в процессе седиментации частиц геля, на основании которых были рассчитаны значения Π . Аналогичным методом были проанализированы ксерогели, полученные после термообработки ($180^\circ C$, 60 мин.) промытого и осушенного этанолом гидрогеля.

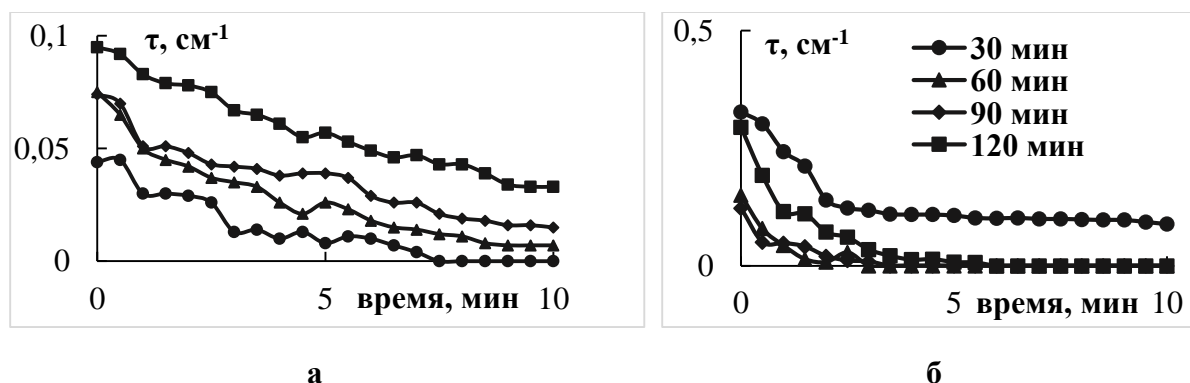


Рис 1. Кинетика седиментации частиц проб гидрогеля ZrO_2 без (а) и с SMA (б)

В таблице 1 приведены значения скоростей W и полидисперсность материалов, из данных которой видно, что в ходе синтеза без SMA степень полидисперсности имеет тенденцию к уменьшению. У образца с SMA значения Π больше, в конце синтеза их соотношения составляют $2,43 / 1,34 = 1,8$ раза. Заметим, что в случае ксерогелей картина обратная – $\Pi_{без} = 5,8$ и $\Pi_{с SMA} = 3$, т.е. полидисперсность снижается в ~ 2 раза.

Для ксерогелей были определены адсорбционные характеристики – данные кинетики адсорбции и изотермы адсорбции красителей метиленового синего (МС) и метилового оранжевого (МО). Эти красители разного типа – основной МС и кислотный МО, соответственно. Сопоставление адсорбции красителей катионактивного (МС) и анионактивного (МО) типов позволяет определить соотношение центров специфической адсорбции для сорбатов разного знака поляризации.

Таблица 1. Анализ полидисперсности частиц гидрогелей ZrO_2 в ходе синтеза без и с углеродным компонентом по данным седиментационного анализа

Образец	Скорость седиментации мин. ⁻¹	Длительность золь-гель синтеза, мин.			
		30	60	90	120
ZrO_2	W_1	0,009	0,015	0,011	0,009
	W_2	0,004	0,005	0,006	0,005
$\Pi = R_1/R_2$		1,51	1,73	1,34	1,34
$ZrO_2 + SMA$	W_1	0,093	0,089	0,074	0,183
	W_2	0,020	-	0,021	0,031
$\Pi = R_1/R_2$		2,17	-	1,87	2,43

Введение SMA в ZrO_2 приводит к уменьшению адсорбции обоих красителей, что видно из данных кинетики (рис.2) и изотерм адсорбции (рис.3). На образце ZrO_2 +SMA изотермы адсорбции MO и MC одинаковые и они линейной формы. Большие различия в адсорбции MO на ZrO_2 без SMA (значение константы Генри адсорбции MO на ZrO_2 равно 0,48 л/г, против 0,09 л/г на ZrO_2 +SMA, то есть в 5 раз меньше. На образце ZrO_2 +SMA значения K_T обоих красителей одинаково низкие, значит, Присутствие угля ингибирует равновесную адсорбцию и её центры неспецифичны. Скорость адсорбции повышается в ряду систем MO/ZrO_2 +SMA < MC/ ZrO_2 +SMA < MC/ ZrO_2 < MO/ ZrO_2 .

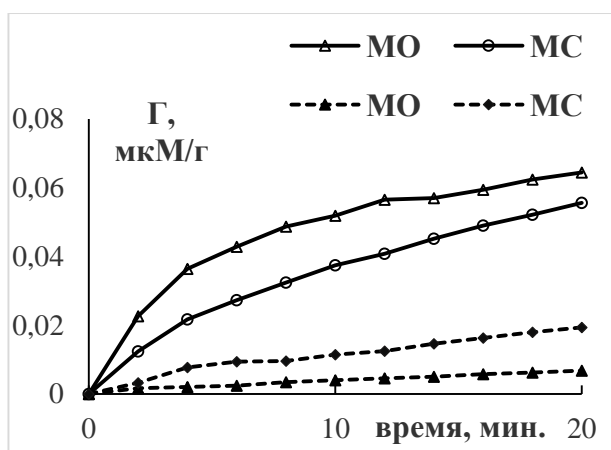


Рис 2. Кинетика адсорбции MC и MO на ZrO_2 без и с SMA (пунктиры)

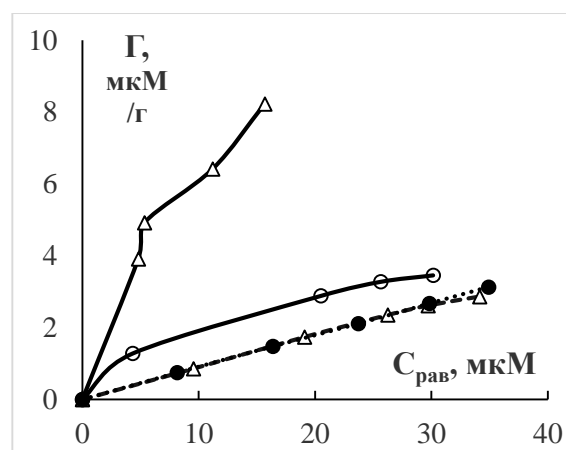


Рис 3. Изотермы адсорбции MO и MC на ZrO_2 без и с SMA (пунктиры)

Таким образом, проведен синтез гибридного сорбента, состоящего из ксерогеля ZrO_2 и углеродного компонента SMA, который снижает сорбционную активность ZrO_2 и образец ZrO_2 +SMA не чувствителен к зарядовой форме сорбата-красителя.

Литература

1. Джессу Л.И.С., Панюшкина-Жидких И.В., Михаленко И.И. Адсорбционное удаление красителей из водных сред активными углями. Актуальные проблемы химии и биотехнологии: материалы II Всерос. науч.-практ.конф. с межд. участием – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2016. – С.79-82.

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В БИОТЕХНОЛОГИЯХ

Ермишин А.С.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
ermishinas@ystu.ru

Исследования наноматериалов сейчас находятся на переднем крае науки. О применении функциональных наноматериалов в медицине уже написано достаточно много в открытой печати. Широко известно антибактериальное действие наночастиц серебра на бактерии *Escherichia Coli* и *Legionella Pneumophila* в водном растворе. Вместе с тем, наночастицы серебра – не единственные наноматериалы, проявляющие противомикробную активность. В одном из университетов США создан нанокатализатор, собирающий углеродные нанотрубки одинакового размера в своеобразный «ковёр». В экспериментах с *E. coli* было установлено, что отдельные

нанотрубки «жовра» способны прокалывать клеточную стенку бактерий, вызывая их гибель.

Создано также средство для очистки воды бассейнов и рыбоводных прудов, под названием «NanoCheck». В нем используются частицы на основе лантана размером 40 нм, которые абсорбируют фосфаты из воды и препятствуют росту водорослей. Обширным рынком для сбыта препарата являются рыбоводные хозяйства, для которых устранение водорослей и предотвращение их появления – насущная и весьма дорогостоящая проблема.

В ветеринарной биотехнологии наряду с традиционными химическими лекарствами для животных все более широко применяют биологически активную терапию, которая дополняет химическое лечение и нацелена на использование возможностей организма к саморегуляции и препаратов природного происхождения. Например, был разработан препарат нанобетулин, используемый в лечебных или профилактических целях в виде аэрозолей или наносуспензий (250 – 700 нм) в воде для нанесения покрытий на поверхность растений или животных. Основным действующим веществом является экстракт бересты (бетулин), обладающий гепатопротекторными, гастрозащитными, желчегонными, гипохолестеринемическими, противовоспалительными, противораковыми и антиоксидантными свойствами [1].

В биотехнологических исследованиях по применению кормовой добавки селебен (на основе наноструктурного бентонита в смеси с диацетофенонилселенидом) в кормлении супоросных свиноматок установлено увеличение их живой массы в период супоросности на 10,6%; повышение количества новорожденных поросят на 9,3% с большей сохранностью их на 4,9% в сравнении с контрольными аналогами. При этом установлено снижение содержания солей тяжелых металлов в организме опоросившихся маток.

В области применения наноструктурных веществ сельскохозяйственным животным широкое применение нашли исследования сорбционных свойств наноструктурных кормовых добавок – энтеросорбентов. Благодаря специфическим полезным характеристикам агроминералов, актуально создание из них нановеществ для эффективного извлечения полезных свойств, а также изучение их характеристик с применением более глубоких исследований методами нанотехнологий и последующего использования наноструктурных агроминералов в животноводстве и ветеринарии.

Применение наноструктурного вермикулита в кормлении норок обусловило увеличение живой массы молодняка, размер их шкурки и улучшило качество мехового сырья [2].

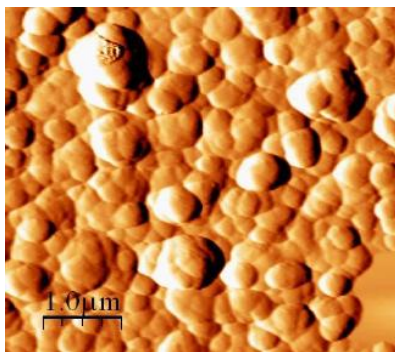


Рис. 1. Изображение поверхности наноструктурной водно-фосфоритной суспензии при помощи атомно-силового микроскопа [3]

Применение наноструктурного фосфорита в виде водно-фосфоритной суспензии (рис. 1) в кормлении сельскохозяйственной птицы повышало сохранность поголовья на

4,0–6,0%, увеличивало живую массу на 7,8–34,6% ($P>0,05$) и массу тушек на 10,1–38,7% ($P>0,05$) в сравнении с контролем.

Также улучшилось качество полуфабрикатов, изготовленных из мяса уток, получавших кормовую добавку наноструктурного фосфорита: увеличилось содержание белка на 4,3 – 10,0% и жира – на 2,9 – 9,1%. Снизилось количество микроорганизмов в мазках-отпечатках в одном поле зрения до 1,9 – 2,1 в сравнении с контролем – 2,3. КМАФАнМ уменьшилось до $2,2 - 2,6 \times 10^3$ КОЭ/г, при контрольных значениях $1,7 - 2,1 \times 10^4$. По органолептическим, физико-химическим и бактериологическим показателям полуфабрикаты соответствовали требованиям действующих нормативных документов [3].

Литература

1. Сеземин И.А., Лосев М.Б. Перспективы антибактериального применения наноматериалов в ветеринарии // Агробизнес и экология. 2016. Т. 3. № 1. С. 32-37.
2. Яппаров И.А., Ежкова А.М., Ежков В.О., Кириллов Н.П. и др. Под общ. ред. Яппарова А.Х. Исследования в области нанобиотехнологий в сельском хозяйстве и международное сотрудничество с Социалистической Республикой Вьетнам: Казань: Центр инновационных технологий, 2017. С. 196–246.
3. Герасимов А.П. Санитарно-гигиеническая оценка качества мяса и полуфабрикатов из уток при использовании в рационе кормовой добавки наноструктурный фосфорит: дис... канд. биол. наук. – Казань. 2016. С. 163.

МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$

Загайнов И.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
igorscience@gmail.com

В контексте значительного интереса к энергоэффективным технологиям и защиты окружающей среды материалы на основе наноструктурированного диоксида церия являются перспективными для решения существующих проблем. Преимущество таких материалов связано с тем, что CeO_2 обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность и электропроводность (а, как правило, эти данные для CeO_2 коррелируют между собой для объяснений зависимостей). Таким образом, для реализации эффективного процесса необходима кристаллическая структура с достаточно высокой концентрацией точечных дефектов кислорода, а повысить величину OSC и количество дефектов возможно посредством допирования.

Серия твердых растворов $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, гадолиния и висмута с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных образцов различными методами. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 15 нм, а для образца, полученного через промежуточные ацетилацетонатные комплексы – 8 нм. Образцы имели мезопористую структуру с диаметром пор 2-5 нм. Данные системы были испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO в модельной газовой смеси проточным методом. Наиболее высокая активность характерна для системы $Gd_{0.05}Bi_{0.15}Ce_{0.8}O_2$, полученной через промежуточный ацетилацетонатный комплекс (температура 100% окисления CO была 404°C), поэтому

данный образец может быть использован в качестве носителя для последующего нанесения активной фазы. Также эти мезопористые нанокристаллические порошки использовались в качестве предшественников для формирования керамики, спеченную при 1000 °С на воздухе, для применения материалов в качестве электролита для СТ-ТОТЭ. Электропроводность этих материалов измеряли методом импеданса в диапазоне температур 450-750 °С на воздухе. Было показано, что керамика $Gd_{0.05}Bi_{0.15}Ce_{0.8}O_2$, исходный порошок которой получен через ацетилацетонатный комплекс, является перспективной системой для применения в качестве электролитов и имеет проводимость $5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600 °С на воздухе. Как отмечено выше каталитическая активность и электропроводность для материалов на основе CeO_2 коррелируют между собой, что продемонстрировано и в данной работе: тот же самый материал имел наилучшую электропроводность, связанную с ионной проводимостью кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-73-10331

Литература

1. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Konovalov A.A., Antonova O.S. Perspective ceria-based solid solutions $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ // Materials Letters. 2017. V. 203. P. 9-12.
2. Zagaynov I.V. Gd-Bi-Ce-O materials as catalysts in CO oxidation // Applied Nanoscience. 2018. In press.
3. Zagaynov I.V., Konovalov A.A. Influence of acetylaceton on mesoporous structure and catalytic activity of ceria-based solid solution // Journal of Porous Materials. 2017. V. 24. P. 1247-1251.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА Fe_3O_4

Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация
zaytseva.maria.1993@mail.ru

Для обеспечения устойчивости, предотвращения агрегации магнитных наночастиц оксидов железа их покрывают несколькими группами материалов: неорганическими соединениями (оксидом кремния, углеродом, благородными металлами), органическими молекулами (ПАВ, имеющих сульфонатные, фосфатные, фосфонатные, карбоксильные аминогруппы, а также алкилсиланы) и др. В настоящий момент, для получения нанокомпозитных материалов на основе диоксида кремния чаще всего используют модифицированный метод Штобера.

Наночастицы оксида железа Fe_3O_4 со средним размером 80 нм были получены методом старения в соответствии со статьей [1].

Оболочка оксида кремния на поверхности наночастиц была получена следующим образом: была приготовлена водная дисперсия наночастиц Fe_3O_4 , предварительно модифицированных цитратом натрия, в бидистиллированной воде смешанной с ТЭОС под воздействием ультразвукового диспергатора. Далее в суспензию были добавлены NH_4OH и изопропиловый спирт (рН10) и подвергали перемешиванию на верхнеприводной мешалке. Полученные структуры $Fe_3O_4@SiO_2$ отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре.

Было установлено, что толщина оболочки при изменении количества добавляемого ТЭОС от 0.006 об.% до 0,012 об.% приводит к увеличению толщины

оболочки от 14 до 30 нм. Однако при увеличении количества ТЭОС от 0,012 об.% до 0,018 об.% средняя толщина оболочки SiO_2 уменьшалась до 17 нм. Это объясняется тем, что существенное ускорение поликонденсации в конце индукционного периода (момент, когда образовалась первичная оболочка) обусловлено резким увеличением межфазной поверхности, на которой продолжается процесс поликонденсации. Этот процесс существенно зависит от концентрации прекурсора оксида кремния. В концентрированных системах скорость образования первичной оболочки перестает лимитировать скорость гетерогенной реакции, а кинетика поликонденсации уже на ранней стадии искажается процессом переоконденсации через гомогенную фазу. Кинетические зависимости для таких систем характеризуются уменьшением содержания наиболее «активных» олигомеров при относительно небольшой и слабо изменяющейся концентрации мономера и постоянном росте содержания высокозаполимеризованных форм. При этом при одинаковой начальной концентрации прекурсора скорость гетерофазной поликонденсации будет зависеть не только от начальной концентрации прекурсора, но и от величины текущих пересыщений [2].

На рисунке 1 представлены микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) образцов наночастиц Fe_3O_4 (a) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ полученных в результате синтеза при добавлении 0,006 об.% ТЭОС (b) в систему. Таким образом, чтобы получить оболочку с наибольшей толщиной необходимо добавлять в систему 0,012 об.% ТЭОС, иначе толщина будет неуклонно падать.

На рисунке 1 (d) представлены ИК-спектры образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (1), полученного при добавлении 0,006 об.% ТЭОС в сравнении со спектрами SiO_2 (2), Fe_3O_4 - цитрат (3) и наночастицами Fe_3O_4 (4).

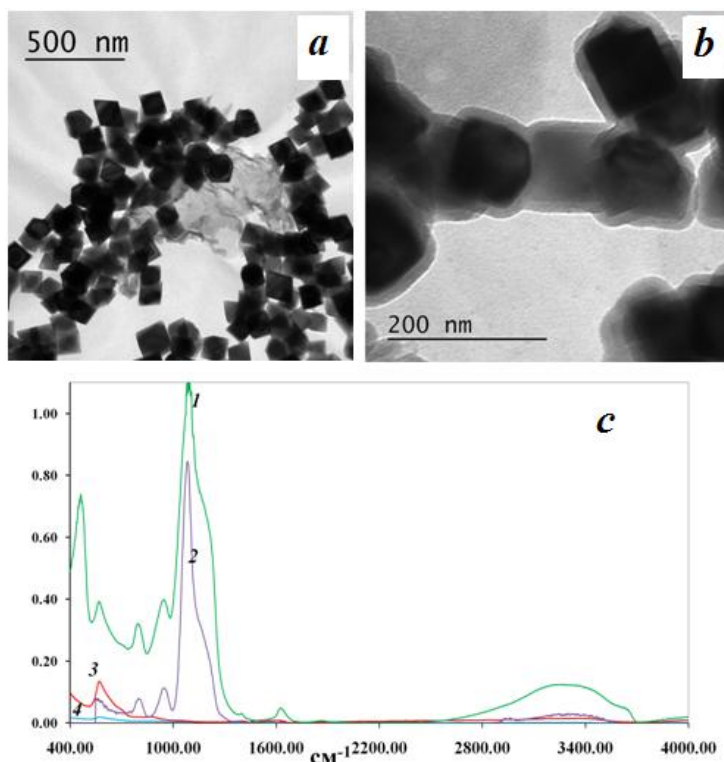


Рис. 1 ПЭМ микрофотографии образцов наночастиц Fe_3O_4 (a) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ полученных в результате синтеза при добавлении 0,006 об.% ТЭОС (b) в систему и ИК - спектры образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (c) (1) в сравнении со спектрами SiO_2 (2), Fe_3O_4 -цитрат (3) и Fe_3O_4 (4)

Присутствие интенсивных полос поглощения при волновых числах 462 и 563-574 см^{-1} , которые соответственно связаны с колебаниями растяжения Fe-O ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , помещенными в тетраэдрические узлы и ионы Fe^{3+} , помещенные в октаэдрические участки, указывают на образование структуры Fe_3O_4 (4). Наблюдение этих пиков поглощения в модифицированном цитратом и покрытом диоксидом кремния Fe_3O_4 означает, что Fe_3O_4 не изменяется химически или физически после поверхностных модификаций и процессов покрытия. Полосы поглощения 788-804 и 939-950 см^{-1} являются характерными пиками симметричных и асимметричных колебаний связи Si-O-Si, которые свидетельствуют о формировании кремниевой матрицы (1 и 2). Следует отметить, что во всех ИК - спектрах, можно увидеть одну полосу поглощения с центром в 3277 см^{-1} , которая связана с вибрацией OH-растяжения молекул свободной воды и поверхностных гидроксильных групп или адсорбированной воды на поверхности образцов.

Показано, что изменение количества вводимого ТЭОС ведет к изменению толщины оболочки.

Литература

1. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe_3O_4 nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. V. 509. P. 229–234.
2. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. С. 328.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Закарьяева А.Т.¹, Карякин М.Е.¹, Князев А.А.¹, Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, Россия
belgesto@list.ru

В настоящее время в мире интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования люминесцирующих материалов для создания органических светоизлучающих диодов (OLED). Одними из наиболее перспективных в данной области являются координационные соединения лантаноидов. Основным преимуществом использования комплексов лантаноидов в качестве компонентов OLED является монохроматичность излучения, недостижимая для органических люминофоров.

В данной работе исследовалась возможность создания наноразмерных пленок люминесцентных смесей на основе проводящего полимера поли-N-винилкарбазола (PVK), легированного комплексом европия (III), являющимся анизометричным аналогом коммерческого комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$. Наличие алкильных и циклогексановых заместителей в структуре лиганда (β -дикетона), препятствовало кристаллизации комплекса в матрице полимера, образованию дефектов в структуре пленок и обеспечивало более чем 2-кратное снижение концентрационного тушения люминесценции за счет более эффективной передачи энергии.

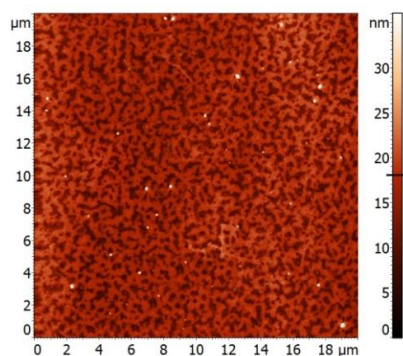


Рис. 1. 20×20 мкм АСМ изображение тонкой пленки смеси, содержащей 40% комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$

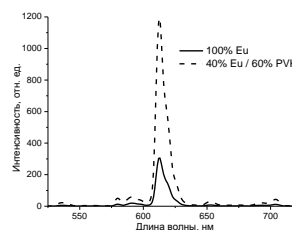


Рис.2. Спектры люминесценции пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$ и пленки композита 40% Eu / 60% PVK .

Выбор компонентов композита был обусловлен степенью перекрытия спектров поглощения комплекса и спектра излучения полимера, обеспечивающей высокую эффективность люминесценции. Полученные наноразмерные пленки имели толщину порядка 20 нм и равномерное распределение компонентов (рис. 1). Максимум интенсивности люминесценции наблюдался для пленки с содержанием 40% мас. комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$ (рис.2). Увеличение эффективности люминесценции комплекса в композите обусловлено переносом энергии с полимера, а так же уменьшением влияния концентрационного тушения. Показано, что интенсивность излучения в пленке композита (в пересчете на 1 моль комплекса) увеличивается в 3,9 раза, а квантовый выход на 40 % по сравнению с пленкой индивидуального комплекса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №17-03-00258_a.

НОВЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Е. В. Зенькова, В.Н. Клушин, А.С. Шабалина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
zenkova-elena@yandex.ru

Производство и применение наноматериалов приобретает все большее значение в различных областях экономики. Особую их разновидность представляют активные угли, широко используемые вследствие их уникальных свойств (гидрофобность, регулируемые высокоразвитые пористость и поверхность) во многих сорбционных технологиях, в том числе в решении многочисленных задач защиты биосферы, связанных, в частности, с очисткой и обезвреживанием газовых выбросов и сточных вод [1-5].

Активные угли отечественного промышленного производства характеризует достаточно высокая рыночная стоимость, что побуждает исследователей к изысканию возможностей получения адсорбентов этого типа с использованием различных практически не находящихся полезного использования углеродсодержащих отходов. В частности, авторами настоящей работы показана принципиальная возможность получения такой продукции на базе находящихся в составе ТБО компонентов вышедшей из употребления мягкой бытовой и офисной мебели, которые представлены фрагментами древесно-стружечных плит (ДСП) и мягкого пенополиуретана (ППУ).

Существо разработанной на этой основе технологии получения гранулированного активного угля марки ДПУ охарактеризовано в работе [6].

Сопоставительная эффективность использования этого угля при удалении из производственных сточных вод органических примесей в работе изучена на примере содержащих значительное количество масла (марки Elastosil® AUX) стоков, образующихся в производстве ООО «ПК Киндекор» при эксплуатации ванн охлаждения и финального формования продукции (погонажных изделий) из вспененного полистирола. В качестве объекта сравнения использован близкий по природе углю ДПУ и доступный на рынке активный уголь БАУ-А, получаемый из древесины березы. Показатели пористой структуры этих адсорбентов представлены в табл. 1 [7].

Таблица 1. Характеристика пористой структуры активных углей ДПУ и БАУ-А

Марка угля	Объем пор, см ³ /г			Удельная поверхность, м ² /г
	V _Σ	V _{микро}	V _{мезо}	
ДПУ	0,80	0,40	0,38	1046
БАУ-А	1,65-1,8	0,22-0,25	0,08-0,1	500

Контроль содержания в обрабатываемой сточной воде растворённых органических примесей осуществлен путем установления концентрации органического углерода, определяемой детектированием СО₂ с использованием хроматографа «ЦВЕТ-500М» [8]. Контакт фаз выполнен при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой с целью исключения внешнедиффузионного торможения при температуре 22±2 °С в течение 5 мин. в стакане со 100 мл сточной воды и различными дозами активного угля в виде частиц фракции 1-2 мм. Пробы водно-угольной суспензии отбирали с максимально быстрым разделением их фаз на фильтре Шотта. Полученные результаты представлены в табл.2.

Таблица 2. Результаты пятиминутной очистки сточной воды активными углями

Доза угля, г/л	Концентрация органического углерода, мг/л		Степень очистки, %
	сточная вода	очищенная вода	
<i>ДПУ/БАУ-А</i>			
0,5	50	20,0/10,0	60,0/78,1
1,0		12,5/6,6	75,0/85,7
2,0		1,6/0,5	96,8/98,9

Результаты исследований дают основание констатировать, что активный уголь ДПУ дозой 2 г/л позволяет извлечение органических примесей из сточной воды на 96,8 %, что позволяет ее сброс в городскую канализацию [9] и, возможно, полезное использование на самом предприятии. Активный уголь БАУ-А в той же дозе обеспечивает сопоставимую, хотя и несколько большую, эффективность очистки (98,9 %).

Изложенное позволяет в целом констатировать, что разработанный нанопористый углеродный материал на основе фрагментов утильной мебели является перспективным и конкурентоспособным среди адсорбентов схожей природы для использования в процессах очистки сточных вод от органических примесей. Немаловажной представляется при этом и возможность эффективной трансформации весомой части

ТБО в экологически безопасные адсорбенты, ориентированные на решение широкого круга задач защиты окружающей среды.

Литература

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга. Изд-во Н. Бочкаревой, 2007. - 800 с.
2. Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A. Phenol oxidation by sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst // J. of Hazard. Mater. 2007. V. 146. P. 582-588.
3. Zazo J.A. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent / Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 9295-9302.
4. Конькова Т.В. Адсорбционная очистка водных растворов от щавелевой кислоты // Хим. пром. сегодня. 2007, № 6, с. 39-42.
5. Воскресенская Н.И., Шепелев А.Н., Левит М.З. Активированный уголь как средство очистки газовых выбросов при производстве фрикционных изделий // Экология и промышленность России. 2006. №5. С. 50-58.
6. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зенькова Е.В. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2602264, опубл. 10.11.2016, бюл. № 31.
7. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
8. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа», Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 156 с.
9. САНПИН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/8/8514/ (дата обращения: 12.05.2017).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПЛОДОВ МАНГО, В РЕШЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ

Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
klouch@muctr.ru

Пиролизом отхода в виде фрагментов размером около 3x5x2 мм оболочек стручков плодов манго и активацией водяным паром его науглероженного продукта получен активный уголь [1]. Его выход по отношению к карбонизату составил около 41 %, прочность при истирании – ~67 % и гравиметрическая плотность – 0,14 кг/дм³. Ряд других показателей (суммарный объем пор V_{Σ} , объем сорбирующих пор V_s по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола, поглотительная способность по йоду J и красителю метиленовому голубому МГ, содержание влаги W и золы A) приведен в таблице.

Таблица. Технические характеристики активного угля

Показатель и его размерность	V_{Σ} , см ³ /г	V_{sH_2O} , см ³ /г	V_{sCCl_4} , см ³ /г	$V_{sC_6H_6}$, см ³ /г	J, %	МГ, мг/г	W, %	A, %
Значение показателя	1,25	0,15	0,31	0,31	105	210	2,0	8,7

Данные таблицы свидетельствуют, что полученный активный уголь принадлежит к макропористым адсорбентам с долей сорбирующих пор около 25 %. Его эксплуатационные свойства изучены при решении задачи рекуперации паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом на примере поглощения *n*-бутанола (рис. 1).

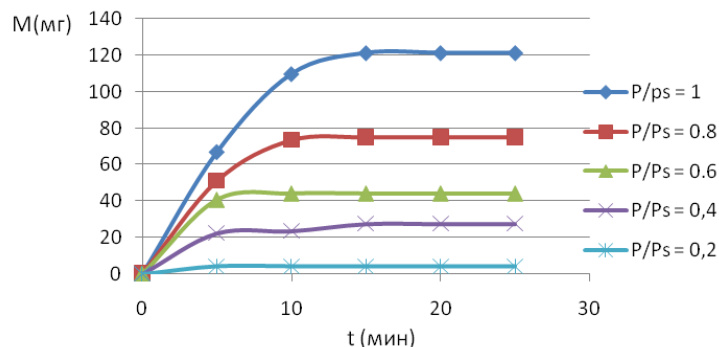


Рис. 1. Кинетика адсорбции *n*-бутанола при 20 °C

Сопоставление данных рис. 1 с аналогичными, приведенными в работе [2], позволяет констатировать, что по максимальной величине адсорбционной способности характеризуемый уголь не уступает углю марки БАУ, существенно превосходя его по интенсивности поглощения паров бутанола.

Литература

1. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка древесных отходов Республики Союз Мьянма как сырья для производства активных углей парогазовой активацией // Сб. статей н/п конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017», 11-15.09.2017, Севастополь, 2017, с. 948-953.
2. Со Вин Мьинт Переработка скорлупы орехов кокоса Республики Союз Мьянма в активные угли // Дисс. к.т.н., М.: 2017. – 226 с.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛЕЙВА И ТЕЙЧИК В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
zawye7@mail.ru

Ископаемые угли, значительные месторождения которых находятся в различных территориальных районах Республики Союз Мьянма, являются одним из важнейших природных ресурсов государства, разработка которых, осуществляемая открытым способом, оказывает существенное влияние на развитие, как отдельных отраслей, так и в целом экономики страны. Наряду с этим многочисленные источники научно-технической информации свидетельствуют о принципиальной возможности получения на базе значительного числа марок (разновидностей) ископаемых углей дефицитной и ценной продукции в виде активных углей, производства которых на базе названного местного сырья в республике в настоящее время отсутствуют. Организация же последних в стране в связи, в частности, с насущной необходимостью решения

многочисленных проблем охраны окружающей среды, обусловленных функционированием предприятий различного профиля, весьма актуальна.

Исходя из этого, насущной задачей является оценка пригодности и эффективности использования указанных ископаемых для названной цели. Первые шаги в этом направлении предприняты в настоящей работе применительно к представительным образцам ископаемых углей месторождений из Тиджита (Tiguit) (образец 1) и Калевы (образец 2). Необходимо отметить, что ископаемые угли российских месторождений классифицируют согласно [1]. В соответствии с этим стандартом для производства активных углей (направление 4.2) рекомендованы угли марок СС (группа ЗСС) и Т (группа 2Т, подгруппа 2ТФ), а для получения углеродных адсорбентов вообще (направление 4.1) – угли марок Д (подгруппа ДВ), Г (группа 1Г, подгруппа 1ГВ) и ГЖО (группы 1ГЖО и 2ГЖО, подгруппы 1ГЖОВ и 2ГЖОВ).

В табл. 1 представлен ряд характеристик ископаемых углей названных месторождений Республики Союз Мьянма.

Таблица 1. Показатели состава ископаемых углей месторождений Тейчик и Калейва

Образец	Компонент	
	Наименование	Содержание, % масс.
1 / 2	углерод	84,0 / 81,3
	кислород	4,3 / 5,2
	азот	2,6 / 4,6
	сера	0,03 / -
	зола	11,4 / 3,1
	летучие вещества	48,4 / 39,2
	влага	17,9 / 6,8

Из данных табл. 1 следует, что оба угля характеризуют достаточно высокое содержание летучих веществ, обуславливающее необходимость при переработке в активные угли их предварительного обезлетучивания [2–4], и весьма низкая концентрация серы, что существенно упрощает проблему газоочистки в таком производстве.

Состав ископаемых углей российских месторождений, рекомендуемых [1] для переработки с получением адсорбентов, представлен в табл. 2 по данным [5–8].

Таблица 2. Показатели ископаемых углей

Марка	Выход летучих, %	Содержание, %					Зольность, %
		С	Н	О	S	N	
Т	13	90–95	3,4–4,4	> 1,6	< 4,5	1,2	8–12
СС	20–32	74–90	4–5	5,3–8,2	0,8	2,1	8–45
Д	34–42	70–86	5,0–6,0	> 10	0,5–1,0	1,8	24–30
Г	40	78–89	4,5–5,5	> 6,8	< 16,0	1,7	4–16

Сравнение данных табл. 1 и 2 позволяет констатировать повышенное относительно охарактеризованных углей российских месторождений (особенно марок

T и Cc) содержание в образцах 1 и 2 летучих веществ и азота при несколько заниженном содержании углерода. В остальном же показатели состава сопоставленных углей близки, что свидетельствует о вероятной перспективности использования ископаемого сырья, представленного образцами 1 и 2, с указанной целью.

Наряду с этим ранее выполнены термографические исследования образцов 1 и 2 в защитной и окислительной атмосферах [9]. Их результаты позволяют констатировать близкую схожесть их термического поведения в обеих атмосферах (азота и воздуха) с таковым охарактеризованных выше ископаемых углей российских месторождений и, следовательно, также косвенно подтверждают возможную целесообразность изучения углей названных месторождений Республики Союз Мьянма с указанной целью.

Литература

1. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. - Л.: Химия, 1984. – 216 с.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов / Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
5. Технические характеристики топлива [Электронный ресурс], режим доступа: <http://котлы-кв.рф/fuel-specifications.html> (дата обращения 26.10.2017).
6. Слабоспекающиеся угли [Электронный ресурс], режим доступа: <http://ecogoroshek.ru/slabospekayushchiesya-ugli.html> (дата обращения 26.10.2017).
7. Угли ископаемые [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/u/ugli-iskopaemue> (дата обращения 25.10.2017).
8. Новый справочник химика и технолога [Электронный ресурс], режим доступа: http://chtmanalytica.com/book/novyy-spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_ (дата обращения 25.10.2017).
9. Зо Е Найнг, Клушин В.Н. Характер деструкции ископаемого угля месторождения Калейва при нагревании, Особенности термического и термоокислительного распада ископаемого угля месторождения Тейчик. Успехи в химии и химической технологии, 2017, том XXXI, № 9, с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА СОСТАВА $\text{FeNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Зуева В.Ю., Новицкий А.П., Московских Д. О., Железный М.В., Воронин А.И., Ховайло В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
zueva@misis.ru

На сегодняшний день проблема эффективного использования энергии привлекает много внимания. Одним из решений этой проблемы являются термоэлектрические материалы, которые позволяют напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Сплавы полу-Гейслера применимы в области средних температур до 1000 К.

Целью данной работы является получение сплавов полу-Гейслера состава $\text{FeNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$ и исследование его свойств.

Соединения этого типа обладают хорошей электропроводностью и достаточно высокими значениями коэффициента Зеебека, что вызвано узкой шириной запрещенной зоны и резким наклоном плотности состояний вблизи уровня Ферми. Но высокая теплопроводность этих соединений ограничивает их термоэлектрическую эффективность. Для того чтобы понизить значения теплопроводности применяется наноструктурирование, за счет которого происходит рассеивание фононов на границах зерен [1].

В данной работе рассмотрен процесс приготовления исследуемого термоэлектрического материала двумя методами: индукционная плавка с последующим механическим диспергированием и компактированием [2, 3], второй метод – высокотемпературный самораспространяющийся синтез, благодаря которому удается сэкономить трудовые и временные ресурсы. После синтезирования образцов был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого показали преобладание основной фазы над некоторым количеством примесной. Для того чтобы увеличить содержание основной фазы, был проведен трехступенчатый отжиг, каждый этап проводился в течение трех дней при температуре 1073 К с последующей закалкой. В итоге наблюдалось увеличение фазы FeNbSb до 90 %.

Исследование транспортных свойств показали, что образец, полученный первым методом проявляет металлический тип проводимости и его термоэлектрическая эффективность колеблется около 0,4.

В дальнейшем планируется полное удаление вторичной фазы, что приведет к значительному увеличению термоэлектрической эффективности в области температур до 1000 К.

Литература

1. Термоэлектрическое охлаждение: Текст лекций. Л.П. Булат, М.В. Ведерников, А.П. Вялов и др.– СПб.: СПбГУНиПТ, 2002.
2. Zhu T., Fu C., Xie H. High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting // Material views. 2015. V. 5. 1500588.
3. Fu C., Bai S., Zhao X. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler // Journal of Nature Communications. 2015.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ОКСИДА НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Иванова В.М.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет
vlada-2@mail.ru

Одной из наиболее важных задач современной химии является разработка и совершенствование методов синтеза функциональных наноматериалов. При этом на сегодняшний день одним из наиболее универсальных подходов к получению наноматериалов различного типа является золь-гель технология, основанная на применении в качестве прекурсоров алкокс-β-дикетонатных комплексов металлов [1-3]. В то же время всё больший интерес в науке и технике сегодня вызывают функциональные наноматериалы на основе оксида никеля, который в α-модификации ведёт себя как антиферромагнетик, также он является перспективным

полупроводниковым материалом, компонентом топливных элементов и может служить эффективным катализатором гидрирования. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза гетеролигандных комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x(\text{OR})_y]$ в качестве прекурсоров тонкоплёночных наноструктур NiO.

Синтез алкоксоацетилацетоната никеля проводился путём термообработки раствора ацетилацетоната никеля в н-бутиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Этот процесс контролировался с применением электронной и колебательной спектроскопии. Также для характеристики продуктов был использован метод рефрактометрии, а реология растворов изучалась методом ротационной вискозиметрии.

Методом dip-coating были получены тонкоплёночные наноструктуры NiO на поверхности кремниевых и стеклянных подложек. Их микроструктура изучалась с помощью растровой электронной микроскопии, фазовый состав – методом рентгенофазового анализа. Также полученные оксидные плёнки были изучены с помощью ИК-спектроскопии пропускания и отражения.

Литература

1. Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sevastyanov, V. G., Kuznetsov N. T. Synthesis of Ultrafine Yttrium Aluminum Garnet Using Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 57. p. 1521–1528,
2. Simonenko N. P., Nikolaev V. A., Simonenko E. P., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Influence of the Composition of $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ Complexes and Hydrolysis Conditions on the Synthesis of Titania by Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61. p. 929–939,
3. Simonenko N. P., Simonenko E. P., Mokrushin A. S., Popov V. S., Vasiliev A. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Thin Films of the Composition 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) as Gas-Sensing Materials for Oxygen Detection// Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62. p. 695–701.

НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Иванова Н.К., Жилина О.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
n.ivanova1618@gmail.com

Благодаря ряду уникальных свойств нанодисперсный диоксид церия и композиты на его основе широко используются в различных областях, в том числе, в качестве различных катализаторов, в керамической и стекольной промышленности. Диоксид церия также является перспективным материалом для использования в биомедицинских и косметических технологиях ввиду своей низкой фотокаталитической активности и ярко выраженных антиоксидантных свойств [1-2].

Для применения во многих областях требуются материалы на основе диоксида церия в форме, удобной для дозирования, в качестве которых могут выступать агрегативно-устойчивые золи CeO_2 . Синтез гидрозоля CeO_2 осуществлялся золь-гель методом. В качестве исходных реактивов для получения гидрозолей в работе использовался нитрат церия (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (“х. ч.”), водные растворы аммиака (“х. ч.”) и азотной кислоты (“х. ч.”). Подробное описание стадий процесса рассматривается в статье [3].

Объектом исследований в данной работе является гидрозоль CeO_2 с рН дисперсионной среды 2,4 и концентрацией 0,46 мас. % по CeO_2 . Концентрацию диоксида церия CeO_2 в полученном золе определяли термогравиметрическим методом, прокаливая сухой остаток при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Дзета-потенциал измеряли методом электрофоретического рассеяния света на Photocor Compact-Z. В кислой среде на частицах золя диоксида церия создается положительный заряд за счет адсорбции катионов H^+ . В отсутствие электролитов его величина составила 24 мВ. Важным при описании коллоидно-химических свойств гидрозолей является их устойчивость в присутствии электролитов. В качестве одновалентного аниона был выбран ион Cl^- , а в качестве двухвалентного SO_4^{2-} .

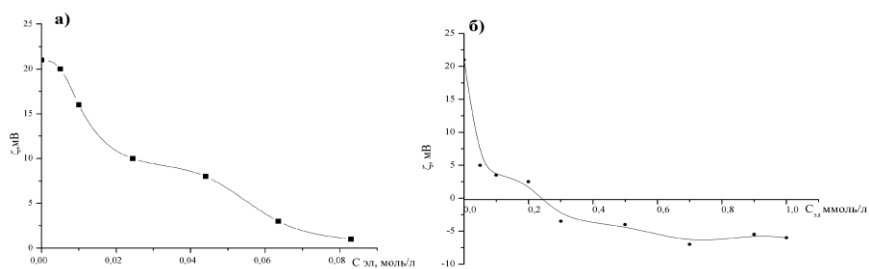


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролита NaCl (а), Na_2SO_4 (б)

При добавлении электролитов происходит резкое уменьшение значения ζ -потенциала за счет возрастания ионной силы. Следует также отметить, что в присутствии двухзарядного аниона происходит перезарядка поверхности частиц гидрозоля (рис. 1 (б)). Величина изоэлектрической точки для сульфата натрия составила 0,24 ммоль/л.

Размер частиц гидрозоля определялся с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011. Из микрофотографии, представленной на рис. 2, видно, что частицы дисперсной фазы имеют форму близкую к сферической. Наличие четких колец на электронограммах (вставка на рис. 2) указывает на то, что частицы преимущественно являются кристаллическими. В результате статистической обработки нескольких фотографий (600 частиц) была построена гистограмма распределения частиц по диаметрам (рис. 3), из которой следует, что значения диаметра частиц диоксида церия находятся в диапазоне 3-10 нм, а их наивероятнейший размер составляет 6 нм.

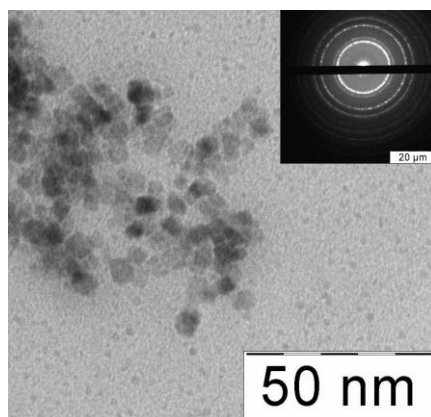


Рис. 2. Микрофотографии частиц дисперсной фазы гидрозоля диоксида церия

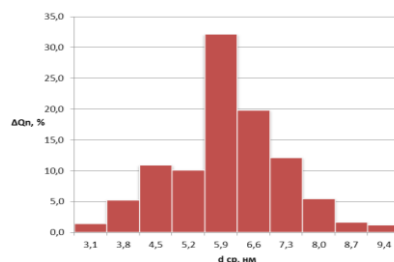


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц гидрозольа по диаметрам.

Литература

1. Zholobak N.M., Ivanov V.K., et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. Photochem. Photobiol. B. 2011. Vol. 102. p. 32-38.
2. Tsai Y.Y. et al. Novel synthesis of cerium oxide nanoparticles for free radical scavenging // Nanomedicine. 2007. Vol. 2. p. 325-331.
3. Иванова Н.К., Жилина О.В., Харламова Д.В. Агрегативная устойчивость и электролитная коагуляция гидрозольа диоксида церия, синтезированных в кислой среде // Успехи в химии и химической технологии. Т. 31. №4 (185). М.: РХТУ им. Менделеева, 2017. С. 70-72.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ.

Калинкина М.Е.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
Mariia_Kalinkina@mail.ru

Одним из главных практических применений нанохимии является производство всевозможных наноматериалов. Наноматериалы, которые уже разработаны и используются в различных приборах и процессах, поражают воображение исследователей и разработчиков: это и сверхлегкие, сверхпрочные нанопокрывания для чего угодно – от самолетов до режущих инструментов, и самоочищающиеся ткани, и материал, защищающий человека от вредного воздействия радиоизлучения. Повышенный интерес ученых к наноматериалам объясняется тем, что уменьшение дисперсности частиц какого-либо вещества может приводить к заметным изменениям их свойств. Нанокристаллы находят применение в электронике, строительстве, медицине, химической промышленности, вычислительной технике. Приборы и процессы с их использованием дают впечатляющие результаты [1].

Кремний вездесущ в современной технологии. Наиболее стабильная форма кремния при окружающих условиях приобретает структуру алмаза и является косвенным запрещенным полупроводником, что препятствует тому, чтобы он считался основой следующего поколения для полупроводниковых технологий. Нанокристаллы кремния занимают особое место в широкой области нанотехнологий. Кремний является одним из наиболее изученных материалов, известных человечеству, и наиболее широко используемых в полупроводниковой промышленности. Наше знание свойств кремний проложило путь к революции в области информационных технологий.

В течении последних лет нанокристаллы кремния были широко исследованы из-за их многих интересных свойств и их потенциального использования, например при синтезе карбида кремния с использованием шунгита [2]. Полученные продукты

являются чистыми и могут быть использованы в качестве абразивных или полирующих порошков [3]. Для основных недостатков синтеза существует изменчивость химического состава в шунгите. Следовательно, необходимо обеспечить однородность партии пласта перед синтезом и, при необходимости, коррекцию композиции легко выполнить с использованием добавок, например, углерода. Самое главное, кремний уже широко используется в полупроводниках и не является токсичным, по крайней мере, в его объемной форме, является вторым наиболее обильным в земной среде элементом в земной коре и относительно дешево обрабатывается [4].

Литература

1. Фармаковская А.А., Кравченко Л.Л. Нанохимия и наноматериалы. М. 2011. 26 с.
2. Мележик В.А., Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Гигантское палеопротерозойское месторождение шунгита в северо-западной России: генезис и практическое применение. 2004. 135-154 с.
3. Weimer, A.W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing // 1997.
4. Pavesi L., Turan R. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications // 2010. p. 223-245.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-ZrO_2$ Камышная К.С., Дьяконова Е.В., Хабас Т.А.

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия
ksenia@tpu.ru

Благодаря сочетанию физико-химических свойств (устойчивость к коррозии и агрессивным средам, высокая удельная поверхность, прочность и т.д.) пористые керамические материалы получили широкое распространение в энергетике, химической промышленности, медицине и других областях [1]. Для создания пористых керамических материалов используются различные методы, но наиболее простым является метод выгорающей добавки. В качестве выгорающей добавки используют различные компоненты: волокна целлюлозы, рисовую шелуху, опилки и т.д. [2, 3]. При применении таких добавок в объеме керамики, как правило, создается замкнутая пористость, в то время как особый интерес представляет пористая керамика с проницаемыми порами, морфологию которых можно регулировать. Целью настоящей работы явилось изучение процесса образования пор в объеме керамики при образовании кристаллов термически разлагаемого вещества в суспензии тугоплавких оксидов. В качестве кристаллизующихся добавок, вводимых в суспензию, использовались три вида жидкостей: водный раствор карбамида, спиртовой раствор камфары и вода. Выбор добавок основывался на возможности раствора-добавки образовывать кристаллы в суспензии при понижении температуры. Для создания основы суспензии использовалась смесь порошков оксида алюминия и оксида циркония. Перспективность керамики на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ доказана многими исследованиями [4, 5]. Для получения бимодального распределения пор и повышения прочности спеченной керамики использовались порошки различной дисперсности ($d_{cp}(Al_2O_3) - 1.2 \mu m$, $d_{cp}(ZrO_2) - 0,23 \mu m$, $d_{cp}(nano-ZrO_2) - 60 \text{ nm}$). В смесь на основе 70 мас.% Al_2O_3 и 30 мас.% ZrO_2 вводилась добавка до получения текучего шликера. При понижении температуры добавка образовывала кристаллы, и суспензия переходила из жидкого состояния в твердое. После сушки образцы спекались при температуре 1580 °С.

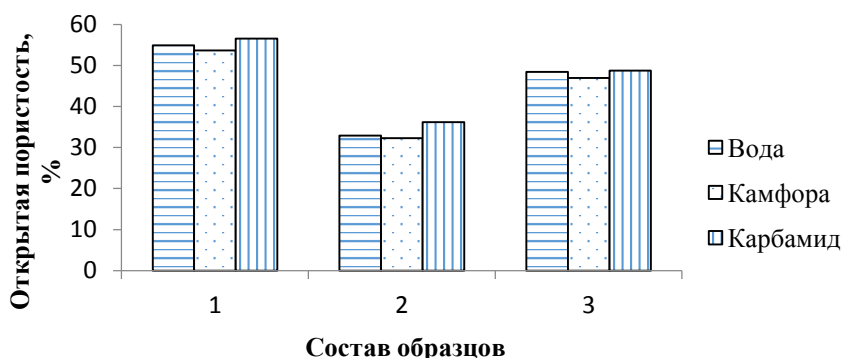


Рис.1. Зависимость открытой пористости от вида добавки и состава образцов.
 1 - 70% Al_2O_3 -30% ZrO_2 (нанопорошок); 2 - 70% Al_2O_3 -30% ZrO_2 (микронный порошок); 3 -70% Al_2O_3 -30% ZrO_2 (смесь 50% микронный порошок-50% нанопорошок)

Открытая пористость, водопоглощение и кажущаяся плотность образцов определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием.

На рис.1 представлена зависимость открытой пористости образцов от вида добавки и состава смеси. Из приведенных диаграмм видно, что общая пористость в основном зависит от дисперсности порошков суспензии и в меньшей степени от вида добавки. Однако, для всех трех составов, образцы с кристаллизацией карбамида имеют пористость выше (на 2% для первого состава, 4% для второго состава и 0,5% для третьего состава по сравнению с образцами, образующими поры при кристаллизации воды). Образцы с добавкой камфары напротив, имеют пористость наименьшую. Данный факт объясняется расположением пор в образцах при понижении температуры суспензии и характером образования кристаллов. Раствор камфары, при понижении температуры образует мелкие кристаллы в форме дендритов с множеством разветвлений. При обжиге, дендритные кристаллы выгорают, оставляя после себя поры сложной конфигурации, при этом возможно образование как открытых, так и закрытых пор. Карбамид при понижении температуры образует игольчатые кристаллы, которые можно расположить в одном направлении при направленном градиенте температуры. В результате, при обжиге образуются, в основном, однонаправленные проницаемые поры. Проницаемая пористость данной керамики достигает 33%, что в 2-3 раза больше, чем проницаемая пористость с использованием воды и камфорного спирта.

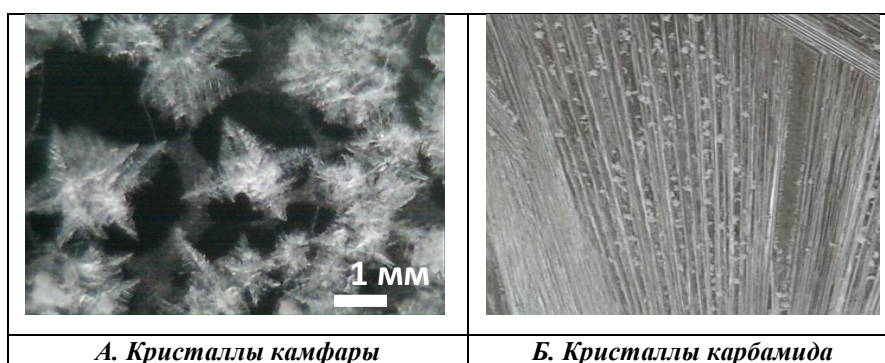


Рис.2. Вид образующихся в суспензии кристаллов камфары и карбамида

Литература

1. Gao Z.Y., Shi X.l., Preparation techniques of porous ceramics. Foshan Cera 1999; 4:19-20.
2. Андреева Ж.В., Захаров А.И. Пористая керамика с регулярной структурой // Успехи в химии и химической технологии. 2012. №6 (135). С. 11-13.

3. Liu P.S., Chen G.F. Porous materials: processing and applications. USA: Elsevier, 2014, P. 560.
4. Гайдаш А.А., В.Я. Апчел, Р.С. Баширов и др. Структурные механизмы консолидации костной ткани с $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ керамикой, функционализированной механосинтезированным гидроксипатитом // Вестник российской военно-медицинской академии. 2015. №4 (52). С. 126-132.
5. Morozova, L.V., Kalinina, M.V., Khamova, T.V. et al. Porous ceramics based on the $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ system for filtration membranes // Glass Phys Chem., 2016. Vol. 42 (4). P. 408-413.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА TiO_2 -ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО АКТИВИРОВАННОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Карасев Н.С.¹, Бутман М.Ф.¹, Овчинников Н.Л.¹, Кочкина Н.Е.², Беликов Д.В.¹, Иванова Э.В.¹, Шибеева В.Д.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
workingfish1992@lenta.ru

Диоксид титана в наноразмерном виде - один из наиболее перспективных современных фотокатализаторов [1]. Однако на использование наночастиц TiO_2 в чистом виде накладываются некоторые ограничения, такие как невысокая адсорбционная способность и возможность агломерации частиц, что снижает его фотокаталитическую эффективность для процессов очистки сточных вод и природных водоемов от загрязнителей органического происхождения. Чтобы преодолеть эти ограничения наночастицы диоксида титана распределяют на минеральных носителях, в качестве которых часто выбирают природные глинистые минералы и в частности, монтмориллонит (ММ) [2]. Один из перспективных методов модификации ММ диоксидом титана, называемый пилларированием, заключается в проведении реакции ионного обмена межслоевых катионов ММ на положительно заряженные полигидрохлоридные комплексы титана или частицы золя TiO_2 и дальнейшей термической обработки с образованием металлооксидных нанокристаллов (пилларов) в межслоевом пространстве ММ. TiO_2 -пилларный ММ, обладает высокоразвитой удельной поверхностью, улучшенной сорбционной способностью и демонстрирует высокую активность в различных фотокаталитических процессах, в том числе при фотолизе органических красителей. В целях улучшения текстурных и фотокаталитических свойств пилларного ММ исследователи используют различные интенсифицирующие воздействия на стадии интеркаляции, например, выполняют процесс под влиянием микроволновой обработки.

Целью настоящей работы являлось получение TiO_2 -пилларного ММ с высокой степенью кристалличности TiO_2 -пилларов и улучшенной адсорбционной и фотокаталитической активностью гидротермально активированной интеркаляцией полигидрохлоридных комплексов титана - продуктов контролируемого гидролиза TiCl_4 .

В качестве исходной минеральной матрицы для получения TiO_2 -пилларного материала был выбран обогащенный натрием монтмориллонит, выделенный из природного Даш-Салахлинского бентонита методом седиментации. Интеркалирующий раствор, содержащий гидроксидные комплексы титана $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ был приготовлен гидролизом TiCl_4 в сильно кислой среде HCl . Интеркаляция гидроксидными комплексами

титана глинистой суспензии была выполнена с использованием гидротермальной обработки (изотермическая выдержка при 115°C в течение 5 часов). Пилларные материалы, полученные при различных температурах обжига интеркалированных образцов, охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ДСК/ТГ, рентгенофазового анализа, измерениями дзета-потенциала и адсорбции/десорбции азота. Обнаружено, что температура прокаливания интеркалированных образцов оказывает существенное влияние на структурные и текстурные характеристики TiO_2 -пилларных материалов. Показано, что термически стабильная пористая структура материала обусловлена полимеризацией поликатионов титана и агрегацией пилларов в межслоевом пространстве ММ, о чем свидетельствуют высокие значения базального расстояния d_{001} и суммарного объема пор. Обнаружено, что при гидротермальной обработке пиллары TiO_2 , представляющие собой смесь анатаза и рутила, обладали более высокой степенью кристалличности и их размер заключен в диапазоне 5.6 – 12.7 нм. Адсорбционную емкость и фотокаталитическую активность TiO_2 -пилларных материалов изучали с помощью удаления красителей анионного (метилового оранжевого) и катионного (родамина Б) типа в воде в условиях темноты и под действием УФ-излучения. Кинетика адсорбции красителей на всех полученных пилларных материалах хорошо подчиняется кинетической модели псевдо-первого порядка. Фактор электростатического взаимодействия (отрицательный заряд модифицированных глинистых частиц) определяет высокую адсорбционную способность при удалении катионного красителя по сравнению с анионным. Для гидротермально обработанных образцов, прокаленных при 500 °С, комбинированный адсорбционно/фотокаталитический метод позволял удалять 100 % МО и 97.5% RhB в течение примерно 100 минут (Рис.1).

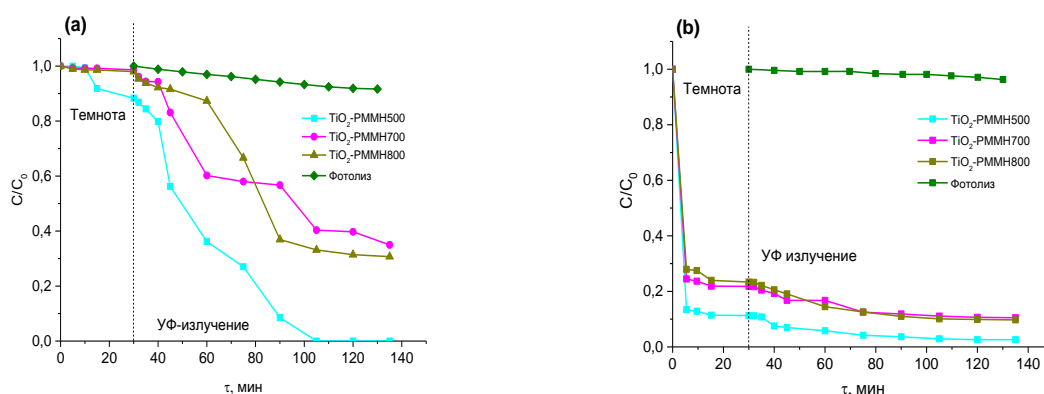


Рис. 1. Удаление метилового оранжевого (а) и родамина Б (б) на TiO_2 -пилларном ММ и в отсутствие фотокатализатора; начальная концентрация красителя 40 мг/л, количество фотокатализатора-сорбента 1 г/л

Показано, что все полученные образцы TiO_2 -пилларного монтмориллонита демонстрировали повышенную фотокаталитическую активность в сравнении с коммерческим фотокатализатором Degussa P25.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №16-03-01016). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

1. Yamashita H.; Li H. Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials. Springer International Publishing, Switzerland. 2016. 544 p.

2. Vicente, M.A.; Gil, A.; Bergaya, F. Pillared Clays and Clay Minerals. In Handbook of Clay Science, Second Edition (Developments in Clay Science). Elsevier Ltd: Amsterdam, 2013. V. 5A. p. 524-557.

НАНОПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Карлова Е.В., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
karl.elen@yandex.ru

В сточных водах пищевой и текстильной промышленности присутствует большое количество загрязняющих веществ органического ряда, наиболее опасными, с точки зрения токсичности, считаются азокрасители. Окисление органических веществ, в том числе красителей, пероксидом водорода с помощью гетерогенных катализаторов (процесс типа Фентона), является одним из перспективных способов обезвреживания сточных вод промышленных предприятий [1,2]. Гетерогенные катализаторы, по сравнению с гомогенными позволяют проводить каталитический процесс в более широком интервале рН. В качестве носителей катализаторов для окислительной деструкции органических токсикантов в водных растворах исследователи применяют различные пористые материалы: углерод, цеолиты, слоистые алюмосиликаты, оксиды алюминия и кремния. Однако развитие подобных технологий очистки сточных вод тормозит нестойкость синтезированных систем в процессе катализа и вымывание активного компонента в раствор. Следовательно, поиск активных и стабильных катализаторов является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в получении Co/Al₂O₃ катализатора пропиткой по влагоемкости γ -Al₂O₃ и алюмогеля раствором нитрата кобальта по двум методикам. В первом случае активный компонент осаждали на поверхности катализатора в виде гидроксида с помощью водного раствора аммиака. Во втором случае осаждение кобальта в виде гидроксида не проводилось. Далее катализаторы сушили при комнатной температуре в течение суток, затем прокаливали в муфельной печи, в 2 часа при 600°C скорость нагрева 5 град./мин. Содержание активного компонента в полученном катализаторе в пересчете на металл составило 0,44%мас.. Текстуальные характеристики полученных образцов и носителей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов

№	Образец	S _{уд} , м ² /г	V _s , см ³ /г	D ме, нм
1	γ -Al ₂ O ₃	245	0,310	3,68
2	Co/ γ -Al ₂ O ₃ (NH ₃)	215	0,348	3,79
3	Co/ γ -Al ₂ O ₃	218	0,369	3,76
4	Алюмогель	304	0,341	3,96
5	Co/Алюмогель	235	0,433	3,34
6	Co/Алюмогель (NH ₃)	235	0,433	3,34

После нанесения кобальта величина удельной поверхности всех образцов несколько уменьшилась, в то время как диаметр и объем пор увеличились.

Окисление органических красителей проводили на модельных водных растворах объемом 100 мл и начальной концентрацией \approx 50 мг/л при 60°C и рН=6 в термостатируемом реакторе периодического действия с мешалкой в течении 120 минут. Объектом исследования был краситель анионного типа кармуазин.

Определение концентрации красителя в процессе окислительной деструкции проводили фотометрическим методом с помощью спектрофотометра ЮНИКО 1201 при длине волны 517 нм.

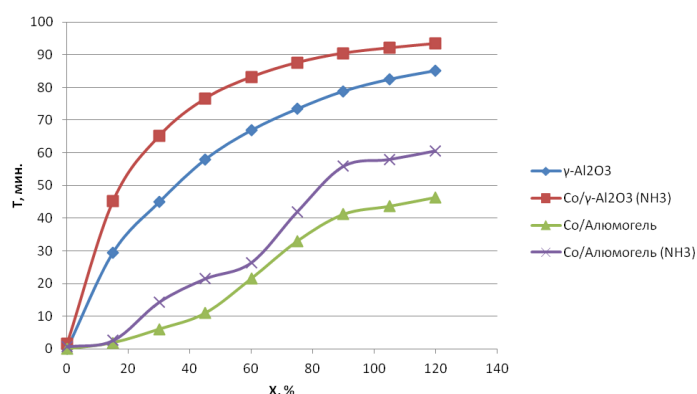


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени проведения реакции

Анализируя полученные зависимости (рис. 1) можно сделать вывод, что процесс окислительной деструкции кармуазима в присутствии гетерогенных катализаторов, полученных осаждением активного компонента на поверхности носителя в виде гидроксида кобальта шел с большей интенсивностью. Это может быть связано с более равномерным распределением активного компонента по поверхности катализатора.

Катализаторы, носителем которых выступил алюмогель, показали меньшую активность, чем катализаторы нанесенные на γ -Al₂O₃, что обусловлено аморфной структурой алюмогеля.

Можно сделать вывод, что окислительная деструкция органических красителей с помощью гетерогенных катализаторов Co/Al₂O₃ (процесс типа Фентона), где носителем выступает γ -Al₂O₃, является перспективным методом обезвреживания сточных вод и позволяет осуществлять их последующую биологическую обработку.

Литература

1. Kon'kova T.V., Katalevich A. M., Gurikov P. A., Rysev A. P., Men'shutina N. V. Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Mesoporous Silica Gels Prepared by Drying in Supercritical Carbon Dioxide Russian // Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 8. № 8. P. 1–5.
2. Конькова Т.В., Просвирин И.П., Алехина М.Б., Скорникова С.А. Кобальтсодержащие катализаторы на основе Al₂O₃ для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // Кинетика и катализ. 2015. Том. 56. №2. С. 207-213.

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ Квасников М.Ю.¹, Силаева А.А.¹, Павлов А.В.¹, Лвин Ко Ко¹, Квасников Т.М.²

¹ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва

²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», Россия, Москва
kvasnikovm@mail.ru

Предложен новый метод получения (in situ) наноструктурированных металлополимерных лакокрасочных покрытий сочетанием электроосаждения на катоде аминоксодержащих олигомерных плёнкообразователей-электролитов и

электролитического осаждения металлов. Известно, что катодные осадки металлов в присутствии полимеров или ПАВ образуют наноразмерные золи металлов. Установлено, что именно такие условия создаются в прикатодном слое при совместном электроосаждении лакокрасочных пленкообразователей – полиэлектролитов и солей металлов. Методом катодного электроосаждения получены никель-, медь- кадмий- и цинк-полимерные покрытия на основе полимерного электролита–эпоксипропилового аддукта и ацетатов указанных металлов. Изучен процесс их совместного электроосаждения, состав, морфология, структура и свойства образующихся покрытий. Покрытия содержат 3-6% металлов, образующих в полимерной матрице кластеры наночастиц первичного размера 20-80 нм¹. Созданы перспективные металлополимерные лакокрасочные системы различного назначения для окраски электроосаждением.

Таблица 1. Свойства полученных покрытий

Свойства покрытия	Полимерное покрытие	Никель-полимерное	Медь-полимерное	Цинк-полимерное
Толщина, мкм	23-25	20-22	21-23	20-22
Адгезия, балл,ГОСТ 15140-78 (ISO2409:2013)	1	1	1	1
Сопротивление удару, кг*с*см ¹ ГОСТ Р 53007-2008 (ISO 6272-1:2002)	70	100	100	100
Твёрдость, усл.ед.ГОСТ Р 54586-2011 (ISO15184:1998)	2Н	8Н	7Н	8Н
Солестойкость, часы ГОСТ 9.905-2007, ISO 9227, ASTM В 117	720	Более 1500	-	-
Водостойкость, ч ГОСТ 9.403-80, ISO 12944	1000	1850	-	Более 3000
Удельный износ, г*мкм,ГОСТ 20811-75	1540	3450	-	-
Теплопроводность,м ² К*Вт	0,929	-	1,835	-

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133).

Литература

1. Свойства металлополимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016.- т.52 - №6 - С.640-649.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кекин П.А., Почиталкина И.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
acetylen26@gmail.com

Образование карбоната кальция в водных растворах представляет собой сложный многостадийный процесс, в течение которого возможно образование геля, выпадение различных полиморфных модификаций CaCO₃ и метастабильного гидрата.

Разработана методика оценки размера устойчивых зародышей и роста частиц малорастворимых соединений в водных растворах. Комбинированием методов динамического светорассеяния оптического излучения и оптической микроскопии получена зависимость размера частиц CaCO_3 от времени [1,2]. Минимальный детектируемый размер частиц CaCO_3 составлял 0,8 - 1,00 нм, что соответствует примерно 30 ионам кальция и карбонат-ионам, объединенным в один зародыш [1]. Полученный результат хорошо коррелируется с результатами расчета авторов [3].

Плато на начальном участке кинетической кривой - период индукции - соответствует времени появления первых, регистрируемых прибором, устойчивых зародышей (с момента смешения исходных растворов хлорида кальция и карбоната натрия) и их агрегации. При этом концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе, определяемые методами химического анализа, практически не изменялись.

Кинетический эксперимент проводили в течение 72 часов в изолированном от атмосферы реакторе объемом 300 мл при непрерывном контроле значений водородного показателя (ошибка эксперимента 3,69 %) и удельной электропроводности раствора (ошибка эксперимента 1,2 %). Заданную температуру (25, 35 и 45 °С) поддерживали с точностью $\pm 0,05$ °С. Исходную концентрацию карбоната кальция варьировали от 1,12 до 3,36 ммоль/л, что соответствовало 2-6 кратному пересыщению раствора.

Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры в выбранном диапазоне пересыщений описывается функцией вида: $\tau_{\text{инд}} = -0,145t + 11,061$ ($r^2 = 0,99$). Энергия активации для периода индукции составляет 54,12 кДж/моль.

Литература

1. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н., Кондаков Д.Ф., Петропавловский И.А. Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов // Журнал физической химии, 2016, том 90, №12, с. 1779 – 1784.
2. Pochitalkina I.A., Kekin P.A., Kondakov D.F., Kolesnikov V.A., Petrova O.B., Petropavlovsky I.A. Application of the methods of dynamic light scattering and light microscope for determining the particle size of the solid phase during the crystallization of salts // В сборнике: Proceedings – 2016 International Conference Laser Optics, LO 2016. 2016. С. PD2.
3. Denis Gebauer, Antje Volkel, Helmut Colfen. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. // Science. 2008. V. 322. P. 1819.

СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ОПАЛОВОЙ ГОЛОГРАФИИ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ САМОСБОРНЫХ СТРУКТУР

Келлер К.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
keller@scamt.ru

В данной работе представлен метод изготовления полноцветных голографических изображений на основе фотонных коллоидных кристаллов (ФКК). В качестве ФКК были использованы монодисперсные полистироловые сферы с диаметром от 200 до 600 нм, синтезированных методом безэмульсионной полимеризации стирола [1]. Данные коллоидные кристаллы обладают свойством самосборки в высокоорганизованную трёхмерную плотноупакованную гексагональную решетку. Свет проходя через решетку и взаимодействуя с частичками структуры приводит к появлению дифракционного

пика в видимой области. Для высокоточного изготовления голографических изображений, мы использовали методом струйной печати, который позволяет печатать изображения попиксельно.

Интенсивность дифракционного максимума напрямую зависит от качества упаковки сфер, поэтому был проведен анализ упорядоченности полистирольных частиц в капле, нанесённой методом струйной печати в зависимости от температуры сушки капли и природы подложки. Для этого была использована радиальная функция распределения (ФРР), которая вычисляется по формуле:

$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r + dr)}{da(r, r + dr)}$$

ФРР – двумерная статистическое отображение расстояний между центрами коллоидных частиц. Для вычисления ФРР подсчитывается количество сфер dn лежащие в сферической оболочке dr радиуса r от центральной частицы, поделенное на усреднённое число частиц $\langle \rho \rangle$ и исследуемую площадь $da=2\pi r dr$ [2].

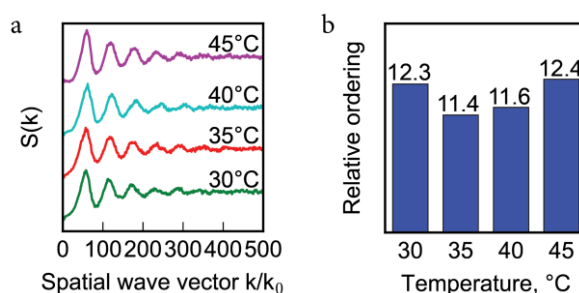


Рисунок 1 – График структурной функции для образцов, высушенных при разных температурах (а), коэффициенты упорядоченности для исследуемых образцов (б)

В результате было установлено, что относительно идеальных коллоидных кристаллов с аналогичными размерными параметрами, в напечатанных каплях наблюдается сильная разупорядоченность уже на средней дистанции от центра. При этом наибольший возможный порядок достигается при температуре подложки 35 °С.

Литература

1. Shouldice, G. T. D., Vandezande, G. A. & Rudin, A. Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene. *Eur. Polym. J.* **30**, 179–183 (1994).
2. Rengarajan, R., Mittleman, D., Rich, C. & Colvin, V. Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals. *Phys. Rev. E* **71**, 016615 (2005).

СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ D- И F-ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ С Д2ЭГФК Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт (филиал)
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Россия
nphk@mail.ru

Одним из направлений современной химии является создание материалов с заданными свойствами. Среди них важное место принадлежит материалам, содержащим наноразмерные составляющие. К ним, в частности, относится материал

межфазных образований, самопроизвольно возникающих в переходном слое системы водный раствор хлорида *d*- или *f*- элемента – раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом растворителе.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей, в одной из которых находится соль редкоземельного элемента (РЗЭ), а в другой – молекулы Д2ЭГФК, в переходной области в результате химической реакции, образуются молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. Вследствие протекания процессов коагуляции и полимеризации с течением времени формируется материал межфазных образований (м.м.о.).

Магнитные свойства м.м.о. на основе РЗЭ обусловлены незаполненной 4*f*-подоболочкой, которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями 5*s*², 5*p*⁶ и 5*d*⁰⁽¹⁾. Возрастание числа 4*f*-электронов по мере перехода от лантана к лютецию обуславливает тенденцию к монотонному увеличению их магнитной восприимчивости. Ионы и атомы РЗЭ цериевой подгруппы должны иметь ориентированные навстречу друг другу орбитальные и спиновые моменты, а для ионов и атомов РЗЭ иттриевой подгруппы – орбитальный и спиновый моменты должны быть параллельны. Следовательно, для материалов на основе РЗЭ цериевой подгруппы следует ожидать меньших магнитных моментов, чем для элементов иттриевой подгруппы и более низких значений магнитной восприимчивости, что подтверждается опытом. Магнитная восприимчивость м.м.о. на основе Pr(III), синтезированного в системе, содержащий гептан в качестве разбавителя Д2ЭГФК, равна 0,023, а для Yb(III) – 0,040 см³/моль.

Электропроводность м.м.о., извлеченных из переходного слоя и помещенных на электроды, невелика и обусловлена наличием воды в составе материала. На основании результатов электролиза можно утверждать, что основными носителями тока являются ионы водорода и хлорид ионы.

Плотность и температура плавления м.м.о. на основе *f*-элементов выше, чем на основе *d*-элементов, что обусловлено снижением доли кристалличности, установленной методом РФА. При переходе от гексана к декану (в ряду растворителей Д2ЭГФК) в системе формируется материал на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида с меньшей плотностью.

Температура начала и конца плавления м.м.о. различаются. Можно предположить, что в состав м.м.о. входит несколько солей или изменяется доля полимеров, наличие которых подтверждено ИК спектрами образцов. Для РЗЭ иттриевой подгруппы наблюдаются более высокие температуры плавления, чем для РЗЭ цериевой подгруппы, что обусловлено уменьшением размера кристаллита, величина которого оценена по уравнению Селякова-Шеррера. Полученные данные объясняются наличием поверхностного давления, которое обратно пропорционально размеру частиц. Это приводит к увеличению энергии Гиббса и, как следствие, к уменьшению температуры плавления.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ arc-PVD ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Si-N

Киселева Т.В., Блинков И.В., Сергевнин В.С.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия
red9horse@mail.ru

Развитие технологической отрасли предполагает модернизацию оборудования во многих сферах производства. Особое значение уделяется совершенствованию металлорежущего инструмента, а также увеличению его технических характеристик и продлению его срока эксплуатации[1]. Применение защитных покрытий на кромке

инструмента позволяет улучшить характеристики резания, уменьшая необходимость в использовании дорогих материалов [1].

Arc-PVD покрытия Ti-Al-Si-N являются перспективными благодаря высокой прочности и износостойкости. Формирование наноструктуры в данном покрытии обусловлено образованием аморфного слоя кремния, способного ограничивать рост зародышей нитрида титана, снижая размер зерна и обеспечивая переход от столбчатой структуры покрытия к слоистой [1].

В процессе эксплуатации покрытий Ti-Al-Si-N обеспечение вакуума не всегда возможно, поэтому актуальным является исследование их жаростойкости.

В данной работе покрытия на режущих пластинах из сплава ВК6 получали с помощью метода ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения arc-PVD. Их толщина составляла порядка 4 мкм. Образцы с покрытием Ti-Al-Si-N были подвержены окислительному отжигу на воздухе при температурах 600, 700 и 800 °C в течение 30 минут каждый. При помощи метода высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ВОЭСТР) были получены профили распределения элементов по глубине (Рис. 1). Позиции пиков максимальных концентраций кислорода, азота и титана позволяют говорить о том, что азот и титан диффундируют к поверхности покрытия, в то время как кислород проникает сильнее внутрь с увеличением температуры. Для температуры 600° C проникновение кислорода происходит до глубины 0,4 мкм, для температур 700 и 800 °C до 0,8 и 1,8 мкм соответственно.

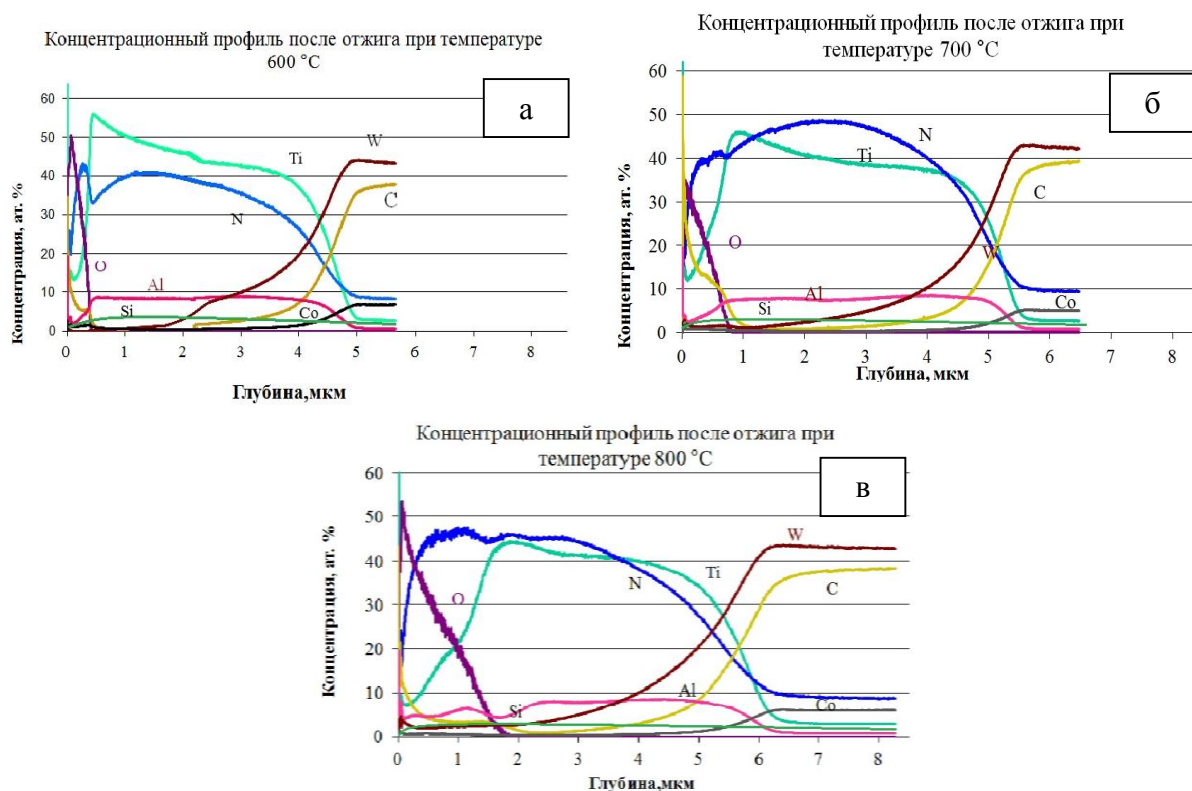


Рис. 1. Концентрационные профили элементов покрытия Ti-Al-Si-N после окислительного отжига при температуре 600 (а), 700 (б) и 800 °C (в).

В данном случае можно предположить, что слой TiO_2 формируется на внешней поверхности. Стоит отметить, что кислород проникает в малую часть покрытия, не приближаясь к материалу подложки. Данная тенденция дает сделать вывод о том, что покрытие системы Ti-Al-Si-N обладает жаростойкими свойствами при данных температурах и может использоваться как защитное, так как оно не позволяет вскрыться подложке и препятствует ее окислению.

Литература

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // Thin Solid Films. – 2005. – V. 476. – P. 1-29.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Клепешнев Е.Г., Лупейко Т.Г.

Южный Федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия
eklepeshnev@mail.ru

В последнее время наблюдается повышенный интерес к разработке различных способов получения «зелёной» электроэнергии. Ранее [1] нами было показано, что одним из таких перспективных направлений является применение для этой цели пьезопреобразователей. В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости мощности генерируемой электроэнергии от частоты вибрационных воздействий при различной глубине прогиба (в пределах до 0,5 или 0,6 мм) пьезопреобразователя и различном сопротивлении внешней цепи. Обсуждены также способы повышения мощности этой генерации.

Для детального исследования были изготовлены два образца пьезопреобразователя с разной толщиной пьезоэлемента (далее тонкий и соответственно толстый образец). Для каждого из них были проведены измерения генерируемого напряжения при различных частотах внешнего воздействия (5, 10 и 20 Гц) и различном сопротивлении внешней цепи. С использованием полученных результатов были рассчитаны ток и мощность, генерируемые при этом преобразователями. Полученные данные представлены на рисунках 1 и 2.

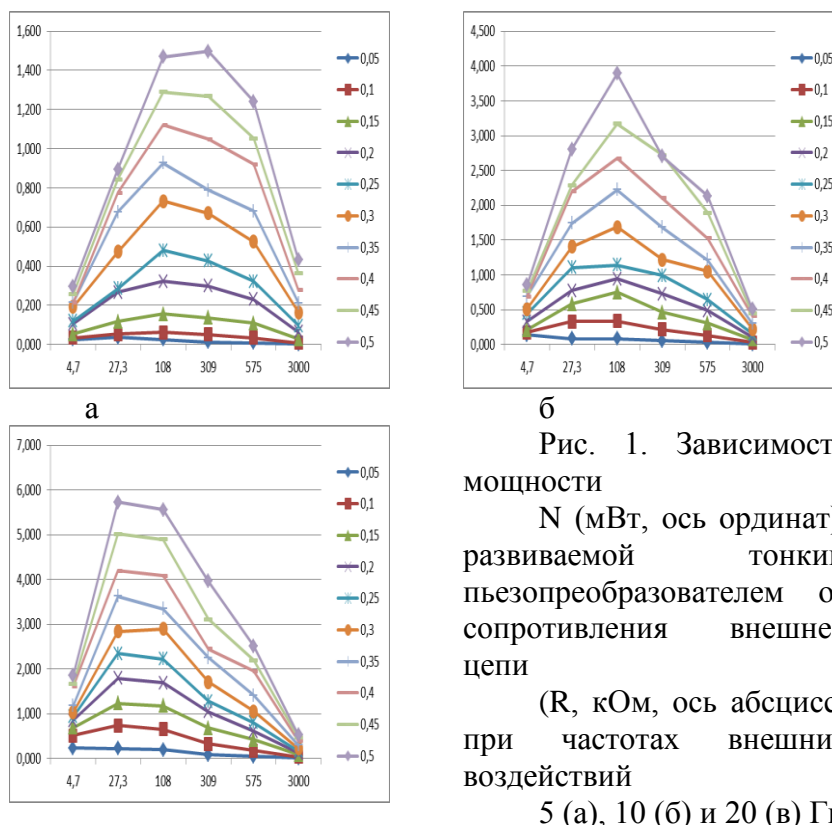
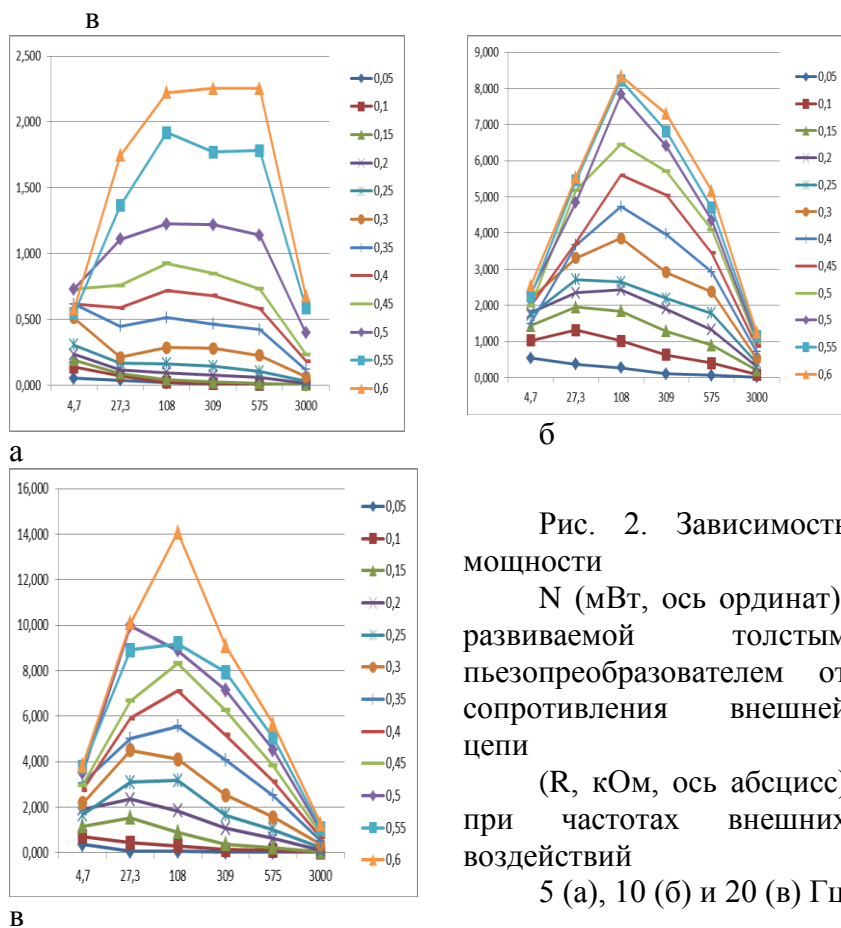


Рис. 1. Зависимость мощности

N (мВт, ось ординат), развиваемой тонким пьезопреобразователем от сопротивления внешней цепи

(R , кОм, ось абсцисс) при частотах внешних воздействий

5 (а), 10 (б) и 20 (в) Гц



Судя по полученным данным, увеличение толщины пьезогенератора приводит к увеличению мощностных характеристик пьезопреобразователя. Максимально полученные при этом значения мощности достигают 14 мВт. Они получены при прогибе толстого пьезопреобразователя 0,6 мм на частоте 20 Гц (рис.2 в). Это значение мощности существенно выше, полученных в работах других исследователей с пьезопреобразователями, причем это превышение в некоторых случаях [2] достигает трех порядков. Интересно также то, что максимальные значения мощности получаются при сопротивлении внешней цепи в области 108 – 309 кОм (тонкий образец) и 27,3 – 108 кОм (толстый образец), что, очевидно, связано с соответствующим изменением электрического импеданса этих пьезопреобразователей. Как и следовало ожидать, мощность пьезогенерации возрастает при повышении частоты. Однако это изменение не является прямо пропорциональным и к тому же зависит от толщины пьезопреобразователя. Полученные результаты с учетом генерируемого напряжения, которое не является высоковольтным, а составляет единицы вольт, делают перспективным использование исследуемых пьезопреобразователей в качестве прямого автономного источника питания электронных устройств малой мощности.

Литература

1. Lupeiko T. G., Medvedev B.S., Evdokimov M.I. // European Researcher. 2013. V.61. № 10-2. P. 2502.
2. <http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.56.10PD02/pdf;jsessionid=0AD6489C802470793B1846E12DE6D723-ip-10-40-1-105>

МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Клименко Н.Н., Чайникова А.С., Михайленко Н.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
klimenko_nata@mail.ru

Решающее влияние на свойства безобжиговых материалов на жидкостекльном связующем, как и других строительных материалов, оказывает их состав и структура. Формирование структуры происходит на всем протяжении технологического цикла синтеза материала, включающего выбор и подготовку сырьевых материалов, смешивание и гомогенизацию сырьевой смеси, формование и термообработку полуфабрикатов. Основное влияние на свойства безобжиговых высококремнезёмистых материалов на жидкостекльном связующем оказывает характер и величина пористости материала, а также природа и размер новообразующихся фаз. В связи с этим изучение процессов структурообразования высококремнезёмистых материалов на уровне микроструктуры является основополагающим при разработке на их основе строительных материалов с заданным набором свойств.

Прочность и долговечность материалов на жидкостекльном связующем зависит от многих факторов, в том числе от свойств жидкого стекла, дисперсности наполнителя, условий твердения. Для объяснения процессов, протекающих при твердении исследуемых высококремнезёмистых материалов на основе кварцевого песка и доменного шлака можно предложить три механизма: дегидратационный механизм, имеющий место при использовании инертного наполнителя (кварцевый песок); дегидратационно-полимеризационный механизм, протекающий в случае использования активированного наполнителя (механоактивированный кварцевый песок); дегидратационно-кристаллизационный механизм, протекающий в случае использования активного аморфного компонента кальцийсиликатного состава (механоактивированный доменный шлак).

Отверждение жидкостекльной композиции на основе неактивного крупнодисперсного кварцевого песка происходит вследствие физического удаления воды и стягивания зерен песка благодаря капиллярному эффекту с образованием между ними клеящих прослоек жидкого стекла, которые после высыхания обеспечивают минимальную прочность материала и не являются водостойкими. При использовании механоактивированных кварцевого песка, характеризующихся повышенной реакционной способностью, помимо физического процесса удаления воды в системе протекает гидролиз аморфизованных поверхностных слоёв частиц песка, приводящий к обогащению жидкостекльного связующего кремнезёмом и повышению его силикатного модуля. В зоне контакта жидкого стекла с наполнителем происходит локальное снижение рН, вызывающее коагуляцию жидкого стекла и полимеризацию кремневых кислот, образующих гелеобразные оболочки вокруг зёрен наполнителя. В результате возрастания вязкости и насыщения системы кремниевой кислотой образуется активный кремнегель, который адсорбируется на поверхности зёрен и, полимеризуясь, связывает их в прочный и водостойкий конгломерат.

К особенностям механизма твердения композиций системы «кварцевый песок – доменный шлак – жидкое стекло», обусловленным высокоактивной аморфной природой шлака и его высокой дисперсностью [1], следует отнести большую скорость и глубину протекания процессов, обогащение связующего компонентами шлака и, как следствие, изменение состава аморфного геля (CSH-гель, тоберморитовый гель), кристаллизацию геля с образованием фаз армирующих и уплотняющих структуру

(дегидратационно-кристаллизационный механизм). Оптимальными условиями твердения такой системы является тепловлажностная обработка, интенсифицирующая процесс гидратации шлака [2].

Образовавшийся CSH-гель кристаллизуется с выделением волокнистых и нитевидных кристаллов со структурой гидросиликатов щелочноземельных и/или щелочных катионов $RO/R_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, заполняющих и армирующих поры. Наиболее ярко кристаллизация гелеобразных фаз фиксируется на ЭМ-фотографиях микроструктуры композиций на основе доменного шлака и жидкого стекла. Образование низкоосновных гидросиликатов регистрируется методами РФА, ДТА и КРС. Особенности структуры разработанных материалов, подтверждающие различия в механизме их твердения, отчетливо проявляются при электронномикроскопическом исследовании материалов.

Таким образом, определены и подтверждены комплексом структурных методов исследования (ЛЭА, ИК- и КР-спектроскопия, РФА, ДТА, ЭМ) особенности структурообразования и твердения высококремнезёмистых материалов в системе «кварцевый песок – жидкое стекло» и «кварцевый песок – доменный шлак – жидкое стекло». На основе выявленных особенностей предложены механизмы твердения и структурообразования высококремнезёмистых материалов на жидкостекольном связующем, зависящие от состава сырьевой смеси и условий её твердения. Ключевую роль в структурообразовании материалов на основе кварцевого песка при низкотемпературной сушке играет формирование и полимеризация аморфного кремнегеля (дегидратационно–полимеризационный механизм). В присутствии доменного шлака при тепловлажностной обработке наблюдается повышение интенсивности процессов гелеобразования, выделение CSH-геля и его кристаллизация (дегидратационно–кристаллизационный механизм).

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-01095 мол_а).

Литература

1. Клименко Н.Н., Михайленко Н.Ю. Влияние природы кремнеземсодержащих наполнителей на свойства безобжиговых композиций на основе жидкого стекла. Тез. докл. Второго междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». Сочи. М.: Интерконтактнаука, 2016. С. 111-112.
2. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения. // Стекло и керамика. 2013. № 5. С. 11-17.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАРКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$

Козлова Е.О., Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
elen.o.kozlova@gmail.com

На основе стекол системы $Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ ($Me = Li, Na$) сравнительно недавно нами разработан стеклокристаллический материал, в котором высокая концентрация нанокристаллов $\gamma-Ga_2O_3$ (до нескольких млн/мкм³) сочетается с

незначительным светорассеянием, что делает его перспективным для визуализации УФ солнечно-слепого диапазона [1, 2]. Исходные стекла этой системы, согласно данным малоуглового рассеяния нейтронов, содержат области нанонеоднородности размером ~8 нм, которые при последующей термообработке кристаллизуются с выделением нанокристаллов γ -Ga₂O₃ схожего диаметра [3]. Повышение температуры варки исходного стекла, ожидается, может изменить субмикронеоднородную структуру расплава и оказать влияние на последующую кристаллизацию и эффективность люминесценции галлиевосиликогерманатных стекол. Для проверки этого предположения синтезированы стекла состава 7,5Li₂O-2,5Na₂O-20Ga₂O₃-35SiO₂-35GeO₂ (мол.%) при 1480 и 1550°C. Разница между потерями массы у полученных стекол не превышала 0,5 масс.%, что свидетельствует о практически идентичном их фактическом составе. С целью выделения нанокристаллов γ -Ga₂O₃ проведена, согласно данным ДСК, совместная термообработка образцов в муфельной печи при 655°C в течение 15 мин. Установлено, что интегральная интенсивность полосы люминесценции (λ_{max} ~ 460 нм) для термообработанного стекла, сваренного при 1550°C, примерно в 1,5 раза выше, чем у образца, синтезированного при 1480°C. По результатам РФА количество кристаллической фазы в обоих стеклах сопоставимо. Наблюдаемое изменение свечения коррелирует, очевидно, с размером формирующихся при закалке областей неоднородности и, следовательно, размером выделяющихся в стекле нанокристаллов γ -Ga₂O₃. Вероятность излучательной рекомбинации полупроводников, как известно, является функцией от расстояния между донором и акцептором, т.е. зависит от размера нанокристалла.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант МК-8807.2016.3 и 14.Z50.31.0009).

Литература

1. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, A. Paleari and R. Lorenzi. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 1763.
2. N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.N. Sigaev, L.De Trizio, A. Azarbod, A. Paleari, R. Lorenzi. Nucleation-controlled vacancy formation in light-emitting wide-band-gap oxide nanocrystals in glass // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3. P. 4380.
3. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, B. Champagnon, D. Vouagner, E. Nardou, R. Lorenzi and A. Paleari Native amorphous nanoheterogeneity in gallium germanosilicates as a tool for driving Ga₂O₃ nanocrystal formation in glass for optical devices // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 299.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

Колмакова А.А.

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия
fairv.stacy@bk.ru

Для улучшения биосовместимости стентов, имплантируемых в организм человека при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, а также предотвращения повреждений, вызывающих утолщение интимального слоя сосудов, предложено множество покрытий и композиций. Они могут сами по себе ослаблять раздражение, оказываемое стентом на поврежденную стенку просвета, или же доставлять в просвет лекарство, которое ослабляет пролиферацию гладкомышечной ткани или рестеноз. Механизм для доставки

вещества заключается в диффузии вещества либо сквозь блок-полимер, либо через поры, которые созданы в структуре полимера, либо посредством разрушения биоразлагаемого покрытия. Целью работы являлась разработка биосовместимого композиционного материала на базе наноструктурного никелида титана с поверхностным слоем из биоразлагаемого полимера.

Материалы и методики исследований

В качестве основы для получения композиционного материала с высокой биосовместимостью был выбран сплав с механическими свойствами, подобными свойствам живых тканей (сверхэластичность, закон запаздывания) и эффектом памяти формы – никелид титана. Для увеличения коррозионной стойкости стента, использовались отполированные до зеркального блеска проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti. Ранее проведенные исследования показали, что выход ионов в раствор из наноструктурного никелида титана меньше, чем из микроструктурного сплава [1]. Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке из другого. В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался поли-D,L-лактид. В работе исследовалось влияние молекулярной массы и массы навески поли-D,L-лактида к объему растворителя (хлороформ) на толщину и равномерность покрытия, а также исследовались механические свойства композиционного материала на основе наноструктурного никелида титана. Структуру и состав покрытия определяли с помощью СЭМ. Экспериментальная часть работы была выполнена на базе ИМЕТ РАН.

Результаты

Стенты на основе наноструктурного никелида титана с поверхностным слоем из поли-D,L-лактида являются нетоксичными, биосовместимыми, самораскрывающимися и обладают высокими механическими характеристиками. Полученный материал может использоваться для изготовления других медицинских изделий подобного назначения.

Литература

1. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37-49.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ

РАСТВОРОВ $Cu_xMn_{0.1-x}Zr_{0.1}Ce_{0.8}O_2$

Конева Е.А.¹, Либерман Е.Ю.¹, Загайнов И.В.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

lenakoneva2009@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды представляет собой глобальную проблему современности. В связи с интенсивной индустриализацией общества загрязнение окружающей среды особенно обострилось в последние десятилетия.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются химические заводы, предприятия топливно-энергетического комплекса и транспорт. Увеличение числа

автомобилей в населенных пунктах привело к повышению концентрации целого ряда вредных газов в воздухе, которые входят в состав машинного выхлопа. Атмосферу также загрязняют очень токсичные газы, которые выбрасываются предприятиями химической промышленности. Отходы химзаводов, например, оксиды азота и серы, являются причиной кислотных дождей и способны вступать в реакции с компонентами биосферы с образованием других опасных производных.

Одним из наиболее эффективных способов очистки атмосферы от промышленных выбросов является каталитический метод. Особенность каталитической очистки газов состоит в том, что очищаются большие объемы отходящих газов с малым содержанием примеси. Кроме того, в газах могут содержаться не один, а несколько вредных компонентов. Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие продукты в присутствии специальных катализаторов.

Цель работы – получение и исследование каталитических свойств $\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.1-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$, а также исследование активности полученных каталитических систем в реакции окисления CO.

Синтез твердого раствора проводили методом соосаждения малорастворимых соединений с последующим термическим разложением. К рассчитанному количеству концентрированной азотной кислоты добавляли соли нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, циркониила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор подвергали УЗ обработке в течение 10 мин при температуре 30°C со скоростью ~ 1000 об/мин. После перемешивания раствор перелили в 170 мл дистиллированной воды. Продолжали перемешивание в течение 5 мин при УЗ-обработке (итоговая концентрация 0,1 М). После перемешивания добавляли 250 мл 2,5М водного раствора КОН (рН \sim 11). Продолжали перемешивание в течение 10 мин при УЗ-обработке. Полученный осадок фильтровали, промывали водно-спиртовой смесью 100 мл (в/с = 10 об.). Отфильтрованный осадок сушили при 150°C в течение 5 часов. Высушенный порошок прокаливали при 500°C в течение 1 часа, скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исследование фазового состава проводили методом рентгеновской дифракции. Для исследований использовали дифрактометр (ДРОН-3М, Россия) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Размер частиц рассчитывали по уравнению Шеррера, количественный анализ фазы - по методу Ритвельда.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по адсорбции азота при 77К (TriStar 3000 Micromeritics). Образцы дегазировали при 120°C в течение 5 ч перед измерением. Удельную поверхность Суд рассчитывали по методу БЭТ. Для определения параметров пористой структуры использовали метод ВЖ.

Определение дисперсных характеристик были проведены методом электронной микроскопии на JEOL-912AB LEO с ускоряющим напряжением 100 кВ, а также на Tescan VEGAII LEO 1420 с ускоряющим напряжением 20 кВ, оборудованном рентгеновским спектрометром (EDS) INCA Energy 300.

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO исследовали в реакторе проточного типа. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Каталитические эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20 – 150 $^\circ\text{C}$. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси имели следующий состав (об.%): CO – 1,0; O₂ – 2,0; N₂ – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) и кислорода определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М.

Данные, полученные методом РФА, показали соответствие рефлексов кубической флюоритовой структуре диоксида церия с параметром кубической решетки $a = 5,411$ (Fm $\bar{3}m$, JCPDS-34-0394). Из этого следует, что происходит образование твердых растворов. Введение Zr^{4+} , Mn^{4+} и Cu^{2+} в диоксид церия приводит к небольшому уменьшению параметра ячейки, с увеличением содержания легирующих примесей в смешанном оксиде.

По данным электронной микроскопии в образце присутствуют агломерированные наноструктуры, состоящие из частиц неправильной формы (рис.1). Элементный анализ поверхности (EDS) показал соответствие стехиометрическому составу композитов.

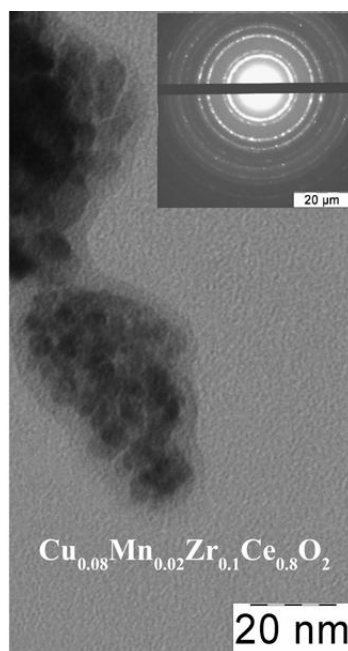


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ

На основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что синтезированные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ БОРИДНЫХ И КАРБИДНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ

Константинов В.М., Ковальчук А.В.

Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь
a-v-kov@yandex.com

Развитие инженерии поверхностей стальных деталей трения дало появление комплексных и аддитивных технологий в машиностроении, предполагающих последовательное применение различных способов поверхностного упрочнения, в том числе нанесения ионно-плазменных покрытий. В этой связи актуальным являются исследования, направленные на дифференцирование влияния каждой из обработок на результирующие свойства упрочняемой поверхности. Одним из наибольших потенциалов в разработке комплексных способов упрочнения является химико-термическая обработка (ХТО) [1]. Однако использование ХТО совместно с вакуумной

ионно-плазменной (ВИП) обработкой требует уточнения данных о влиянии процессов, протекающих в цикле нанесения ВИП покрытий – ионная бомбардировка, ионная имплантация и других, на изменение свойств термодиффузионных слоев. А также делает актуальным исследование возможностей повышения свойств диффузионных слоев в результате различных видов высокоэнергетического воздействия.

Целью работы являлось исследование влияния ионной бомбардировки (ИБ) ионами Ar^+ и N^+ , традиционно применяемыми при нанесении ВИП покрытий, на микротвердость карбидных и боридных слоев на сталях. Для этого на армо-железе и стали X12M методом насыщения в порошковых средах были получены карбидные слои толщиной 120...160 мкм и боридные слои толщиной 150...220 мкм.

Полученные образцы с диффузионными боридными и карбидными слоями были подвергнуты ионной бомбардировке ионами N^+ и Ar^+ с энергией 80 кэВ, исследована структура приповерхностного слоя, а также изменение микротвердости поверхности в результате ИБ с различной дозой ионов (Табл. 1).

Таблица 1. Результаты ИБ стальных образцов с диффузионными боридными и карбидными слоями ионами азота и аргона с энергией 80 кэВ

Материал основы	Диффузионный слой	Ион	Флюенс (доза ионов), ион/м ²	Микротвердость, МПа (нагрузка 0,098 Н)	
				исходная	после ИБ
Армо-железо	Боридный	N^+	$1 \cdot 10^{22}$	14600	14980
Армо-железо	Боридный	N^+	$1,5 \cdot 10^{23}$	14600	15640
Армо-железо	Боридный	Ar^+	$1,5 \cdot 10^{23}$	14600	16040
X12M	Карбидный	N^+	$1 \cdot 10^{22}$	10480	11260
X12M	Карбидный	N^+	$1,5 \cdot 10^{23}$	10480	11840
X12M	Карбидный	Ar^+	$1,5 \cdot 10^{23}$	10480	12320

Установлено повышение микротвердости в результате ИБ как ионами N^+ , так и ионами Ar^+ и тем больше, чем выше доза ионов (флюенс). При этом эффект более выражен для образцов, облученных ионами Ar , что объясняется тем, что ионы Ar являются более тяжелыми (средние по общепринятой классификации) по сравнению с ионами N (легкие) и должны приводить к более сильному дефектообразованию, тем самым реализуя эффект деформационного упрочнения в большей степени.

Вместе с этим следует отметить, что эффект повышения микротвердости поверхности в результате ИБ более выражен для образцов с диффузионным карбидным слоем по сравнению с образцами с боридным слоем. Это может быть связано с различиями в структуре диффузионных слоев (Рис. 1), заключающимися в том, что карбидные слои являются не компактными (не сплошными) в отличие от боридных, за исключением тонкого поверхностного слоя карбидов $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 ; большей дисперсностью указанных карбидов хрома и их большей сферичностью в сравнении с боридами FeB , формирующими поверхность выступами призматической формы и аксиально растут вглубь матрицы в виде игл; а также большей термодинамической устойчивостью, плотностью и микротвердостью боридов FeB в сравнении с карбидами $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 , что препятствует проникновению бомбардирующих ионов вглубь диффузионного слоя и затрудняет процессы ионного перемешивания и дефектообразования, что в совокупности снижает эффект упрочнения образцов с диффузионными боридными слоями в результате облучения ионами N^+ и Ar^+ .

Проведенный анализ влияния процессов ИИ и ИБ на структуру и свойства поверхности металлических материалов позволяет предположить, что протяженность зон легирования и дальнего действия будет больше для образцов с диффузионным

карбидным слоем, а зоны распыления – для образцов с боридным слоем. При этом вероятнее всего протяженность зоны легирования для образцов с боридным слоем будет меньше, а зоны дальнего действия значительно больше по причине сложного напряженного состояния самого боридного слоя и схемы дальнедействующих напряжений, обусловленных строением боридного слоя. В результате при одинаковых условиях ИБ перемещение плоскости исходной поверхности образцов с диффузионным боридным слоем будет соответствовать облучению с большими энергиями ионов.

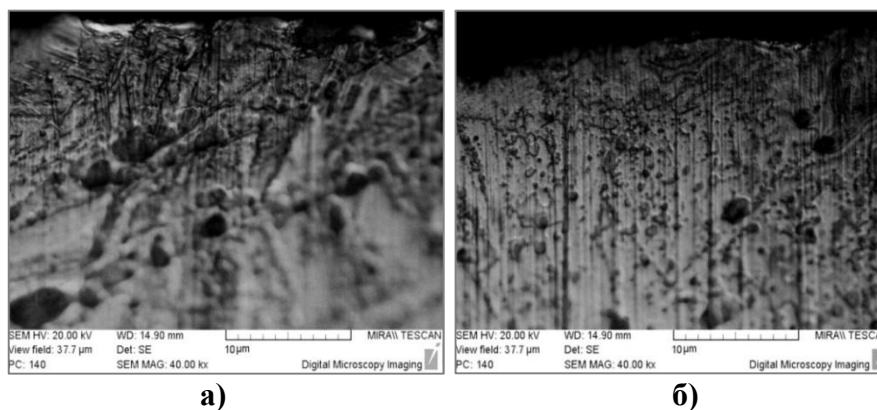


Рис. 1. Фотографии СЭМ приповерхностного слоя образцов с диффузионным боридным (а) и карбидным (б) слоем, подвергнутым ионной бомбардировке ионами Ar^+ , доза $1,5 \cdot 10^{23}$ ион/ m^2

Таким образом, установлено повышение микротвердости карбидных и боридных слоев в результате облучения ионами N^+ и Ar^+ и тем больше, чем выше доза ионов. Отмечено, что эффект повышения микротвердости в результате ИБ более выражен для образцов с диффузионным карбидным слоем по сравнению с образцами с боридным слоем, что может быть связано с различиями в структуре диффузионных слоев.

Литература

1. Константинов В.М., Ковальчук А.В., Дашкевич В.Г. Свойства двухслойных износостойких покрытий «термодиффузионный слой – $TiAlN$ » на сталях // Журнал физики и инженерии поверхности. 2016. Т. 1 № 2. С. 213-224.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ГИДРОФОСФАТАМИ ОКСОТИТАНА(IV)

Корнейков Р.И., Иваненко В.И.

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
korneikov@chemy.kolasc.net.ru

Со спецификой деятельности предприятий некоторых отраслей промышленности связано образование многокомпонентных жидких технологических отходов, оказывающих экологическую нагрузку на регионы, в которых находятся эти промышленные объекты. Так, например, при эксплуатации ядерных энергетических установок (ЯЭУ) атомных электростанций образуются сложные по химическому составу жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), основная активность которых приходится на радионуклиды $^{134,137}Cs$ и ^{90}Sr [1]. Для переработки таких ЖРО перспективны подходы, основанные на методах ионного обмена. Среди ионообменников интерес представляют аморфные иониты на основе гидрофосфатов

оксотитана(IV) с мольным соотношением $P : Ti \leq 1$, обеспечивающие эффективное извлечение катионов высокотоксичных металлов и надежную иммобилизацию последних в течение длительного времени.

Цель работы заключалась в апробации гидрофосфатов оксотитана(IV) для сорбционного извлечения цезия из технологических растворов.

Сорбенты синтезировались по разработанным авторами работы методикам [2,3]. Ранее было показано [4], что фосфатотитановые матрицы эффективно извлекают катионы цезия из растворов, моделирующих реальные технологические отходы, образующиеся при эксплуатации корабельных ЯЭУ. Такие ЖРО представляют собой загрязненную радионуклидами морскую воду и содержат незначительные концентрации катионов калия ($\sim 400 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$), обладающего близкими к катионам цезия значениями ионного радиуса и способного создавать конкуренцию при ионообменном замещении на фосфатотитановых матрицах. Жидкие радиоактивные отходы, образующиеся на АЭС, могут содержать большие концентрации катионов калия – от граммов до десятков грамм в литре. Из раствора, содержащего малые химические концентрации катионов цезия и существенные калия проведено сорбционное извлечение катионов Cs^+ гидрофосфатами оксотитана(IV) при различном значении pH (табл.1).

Таблица 1 – Сорбционное извлечение цезия из раствора состава ($z \cdot \text{л}^{-1}$): $Cs^+ - 0.01$; $K^+ - 6.3$; $Ж: T=170$

Состав сорбента	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	pH сорбции	Остаточное содержание, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Извлечение, %	K_d
$Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$	24.3	2.3	4.80	53.4	191
		5.9	7.07	31.3	76
$TiOHPO_4 \cdot 3.5H_2O$	142	2.6	5.70	44.7	135

Соотношение ($\text{мг} \cdot \text{экв} \cdot \text{л}^{-1}$) $K^+ : Cs^+ : \text{сорбент} (HPO_4\text{-группы}) - 160 : 76 \cdot 10^{-3} : 27$

Видно, что модифицированный цирконием сорбент, обладая меньшей удельной поверхностью, лучше сорбирова катионы цезия, чем немодифицированная титанофосфатная матрица. Эффективнее извлечение катионов цезия происходит в кислой области значений pH.

На реальных жидких радиоактивных растворах – кубовых остатках (КО), образующихся при эксплуатации водо-водяных энергетических реакторов атомных электростанций, проведена апробация по извлечению в одну стадию радионуклидов $^{134,137}Cs$ фосфатотитановой матрицей состава $TiOHPO_4 \cdot 3.5H_2O$ (табл. 2). Ионообменный процесс проводился в статических условиях с общим солесодержанием в растворе $400 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (содержание калия до 10% мас.).

Таблица 2 – Извлечение радионуклидов $^{134,137}Cs$ из раствора КО сорбентом состава $TiOHPO_4 \cdot 3.5H_2O$, $Ж: T=65$

Операция	pH	Активность радионуклидов, $\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$
		$^{134,137}Cs$
Исходный раствор	12	$1.03 \cdot 10^7$
Раствор после сорбции	4	$5.58 \cdot 10^5$

Видно, что при использовании сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) происходит существенное снижение (на два порядка) активности по

радионуклидам цезия. Можно с уверенностью предположить, что использование модифицированных составов сорбентов в более кислой области будет способствовать проведению эффективной дезактивации жидких радиоактивных отходов. Дальнейшая термическая обработка при 600°C насыщенного радионуклидами отработанного сорбента приводит к образованию устойчивого в широком диапазоне значений pH соединений на основе кристаллического двойного фосфата титана и катиона-сорбата, тем самым обеспечивая надежную иммобилизацию радионуклидов в течение длительного времени.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01522).

Литература

1. Вишняков Ю.М., Малышев С.П., Пчелинцев В.М., Хорошев В.Г. Малогабаритная станция комплексной переработки жидких радиоактивных отходов. – Судостроение. - 1999. - № 3. - С.44-48.
2. Пат. 2246985 РФ, МПК⁷ B01J 20/02. Способ получения сорбента на основе фосфата титана / Иваненко В.И., Локшин Э.П., Авсарагов Х.Б., Мельник Н.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2003119673/15; заявл. 30.06.03; опубл. 27.02.05. Бюл. № 6.
3. Пат. 2401160 РФ, МПК B01J 20/02 (2006.01). Способ получения сорбента на основе фосфата титана / Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2009127217/05; заявл. 14.07.09; опубл. 10.10.10, Бюл. № 28.
4. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Обоснование перспективности сорбционной очистки технологических жидких отходов от катионов токсичных металлов оксогидроксофосфатами титана(IV). / Материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». – Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2016. С.252-256.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА ЭКСТРАКТАМИ МУРРАЙИ Кошкина О.А., Антропова И.Г., Смолянский А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
olga_koshkina_94@mail.ru

На сегодня бурно развивается наномедицина, препараты с наночастицами, синтезированные опосредованно путем восстановления ионов серебра растениями «зелеными агентами» [1] обладают антибактериальной активностью [2]. Использование в качестве восстановителей экстракты лекарственных растений с выраженными антиоксидантными свойствами, которые имеют воздействия на опухоли, вылечивая зараженные клетки, при этом сохраняя целостность организма, делает работу актуальной. В данной работе исследована муррайя метельчатая, которая растет в Мьянме, действующими веществами муррайи являются алкалоиды, такие как флавоноиды, гликозиды, витамины, дубильные вещества, кумарины и др.

Задачами данного исследования являются изучение влияния ионов серебра на спектры оптического поглощения водных и водно-спиртовых экстрактов листьев муррайи при воздействии фото- или ионизирующего излучения. Фото-облучение

произведено на лампе ОСЛ-1 №700027 фирмы «Омо», активность лампы 3.85×10^{14} квант/с. Воздействие гамма-квантами на растворы осуществлено на установке РХМ-γ-20 РХТУ им. Д.И. Менделеева. В работе приготовлены растворы экстракта муррай с разной концентрацией (навеска $M_{\text{игт}}=0,5; 1,5; 2,5$ грамм, которая была растворена в 50 мл растворителя) - это система 1. Концентрация водного раствора нитрата серебра равна 1мМ - это система 2. Исследуемый раствор приготовлен путем смешивания 2,5 мл раствора системы 1 и 47,5 мл раствора системы 2.

Показано влияние ионов серебра на спектры оптического поглощения муррай под действием света, зарегистрирована новая полоса в видимой области спектра 460-480 нм. При хранении в темноте изменений в растворах не зарегистрировано. При фотооблучении образование новой полосы спектрофотометрически обнаружено при 486,7 нм [5]. При облучении ионизирующим излучением максимум полосы поглощения зарегистрирован при длине волны 460 нм.

Методом ПЭМ анализа в Сколково [3] подтвержден факт образования и структуры наночастиц серебра при использовании экстракта муррай в водной и водно-спиртовой среде. При фотооблучении ПЭМ-анализ показал образование наночастиц сферической формы, плотность наночастиц высокая, размеры порядка 20 нм и выше, но меньше 60 нм. Размеры наночастиц серебра, полученные с использованием зеленых агентов – муррай метельчатой, возможно уменьшить при воздействии фото- и гамма-воздействия. Показано изменение спектров поглощения растворов муррай с наночастицами серебра в зависимости от условий воздействия на систему в момент агрегации частиц.

Настоящее исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).

Литература

1. Franco Cataldo, Ornella Ursin, Giancarlo Angelini. Synthesis of silver nanoparticles by radiolysis, photolysis and chemical Reduction of AgNO_3 in Hibiscus sabdariffa infusion (karkade) // J. Radiation Nucl Chem. 2016. Vol. 307. P. 447-455.
2. Шкаранова Е.А., Азнагулова А.Р., Кривощепов А.Ф., Смагина В.В., Авраменко Г.В. Антибактериальные свойства гидрозолей серебра. Сборник научных трудов конф. “Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ”. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. Вып. 188. С. 149-150.

КОЛЛОИДНО – ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКЛЯННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III).

Кузнецова А.С.¹, Ермакова Л.Э.¹, Волкова А.В.¹, Антропова Т.В.²

¹Санкт – Петербургский государственный университет, Санкт - Петербург, Россия

²ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт - Петербург, Россия
a_kuznetsova95@mail.ru

Пористые стекла (ПС) являются одной из наиболее важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении канальных наноструктурных систем. К микропористым стеклам (МИП) относят мембраны с радиусами пор r 1-10 нм, полученные из щелочборосиликатного стекла путем обработки растворами кислот. Их дополнительная обработка растворами щелочей приводит к получению макропористых стекол (МАП). В работе проведено исследование структурных и электрокинетических характеристик микро- и макропористых стекол марки 8В-НТ

(радиусы пор 1.5 нм и 15 нм) в растворах, содержащих специфически сорбирующиеся ионы железа (III) в интервале концентраций 10^{-5} - 0.5 М.

Коэффициент структурного сопротивления β , отражающий вклад непроводящего скелета в электропроводность мембраны, для МАП стекол, не содержащих вторичного кремнезема, практически не зависел от вида электролита и не менялся во времени. Для МИП стекол при переходе от соляной кислоты к раствору хлорида железа значения β снижались, при последующем переходе в раствор HCl наблюдали возрастание величины β практически до исходной величины, полученной ранее в растворе HCl. При повторном переходе в растворы $FeCl_3$ снова наблюдали уменьшение величины β до того же значения, как и в предыдущих опытах. Наблюдавшиеся закономерности, по-видимому, связаны с различной степенью набухания вторичного кремнезема в растворах HCl и $FeCl_3$ и его малой растворимостью в кислой области pH. Результаты расчета коэффициентов эффективности α , равных отношению удельных электропроводностей порового и свободного растворов, показали, что для обоих типов ПС наблюдаются области концентраций $FeCl_3$, в которых величины α становятся меньшими единицы. Снижение электропроводности порового раствора, в первую очередь, может быть вызвано существенным уменьшением подвижностей специфически сорбирующихся противоионов в поровых каналах.

Величины электрокинетического потенциала (ζ) для исследованных ПС в растворах $FeCl_3$ были найдены методами микроэлектрофореза и потенциала течения. Установлено, что высокая специфичность ионов железа (III) к поверхности пористого стекла приводит к появлению положительной области ζ -потенциала вследствие сверхэквивалентной адсорбции противоионов в штерновском слое. Характер концентрационных зависимостей величин ζ , найденных разными методами, одинаков – наблюдается рост положительных значений при разбавлении раствора $FeCl_3$ от 0.1 до 0.01 М, при дальнейшем разбавлении электролита значения ζ уменьшаются до нуля и становятся отрицательными в разбавленных растворах после перехода через изоэлектрическую точку (ИЭТ). Обнаружено, что положение ИЭТ зависело от метода определения ζ -потенциала, что связано, по-видимому, с различным строением двойного электрического слоя (ДЭС) на открытой поверхности частиц ПС и в поровых каналах мембран в условиях высокой степени перекрытия ДЭС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-01011а. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ Купцова М.Ю., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kuczovam@list.ru

Магнитная жидкость (МЖ) представляет собой коллоидный раствор магнитных наночастиц, диспергированных в полярной или неполярной дисперсионной среде. В качестве дисперсной фазы могут выступать ферри- или ферромагнитные материалы размером от нескольких единиц до тысячи нанометров. Устойчивость к агрегации и седиментации МЖ достигается путём адсорбции на поверхности наночастиц

дисперсной фазы поверхностно-активных веществ, обеспечивающая стерическую или электростатическую стабильность.

Контроль реологических параметров МЖ имеет большое практическое значение. Из-за высокой намагниченности и текучести МЖ используются в различных технических применениях, например, в качестве жидких уплотнителей в химических и биохимических реакторах и вакуумных соединениях, а также в качестве рабочего органа в датчиках наклона и т. д. Кроме того, МЖ на основе обычных смазочных масел показывают улучшенные трибологические характеристики [1].

Во всех применениях МЖ размер наночастиц дисперсной фазы оставался самым важным параметром, так как многие химические и физические свойства сильно зависят от размера наночастиц (НЧ).

В настоящей работе дисперсная фаза представлена наночастицами оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним размером 10 ± 2 нм, полученные модифицированным методом соосаждения [2]. Наночастицы были исследованы на ПЭМ JEOLJEM-1011. На рис. 1 представлены ПЭМ – изображения образцов полученных НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гистограмма распределения НЧ по размерам.

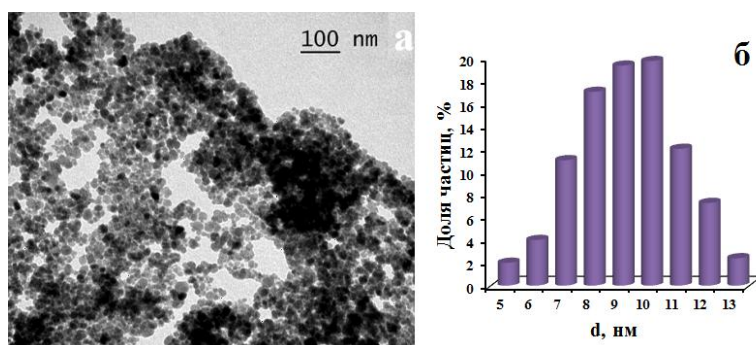


Рис. 1. НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: а - ПЭМ микрофотография; б - гистограмма распределения НЧ по размерам.

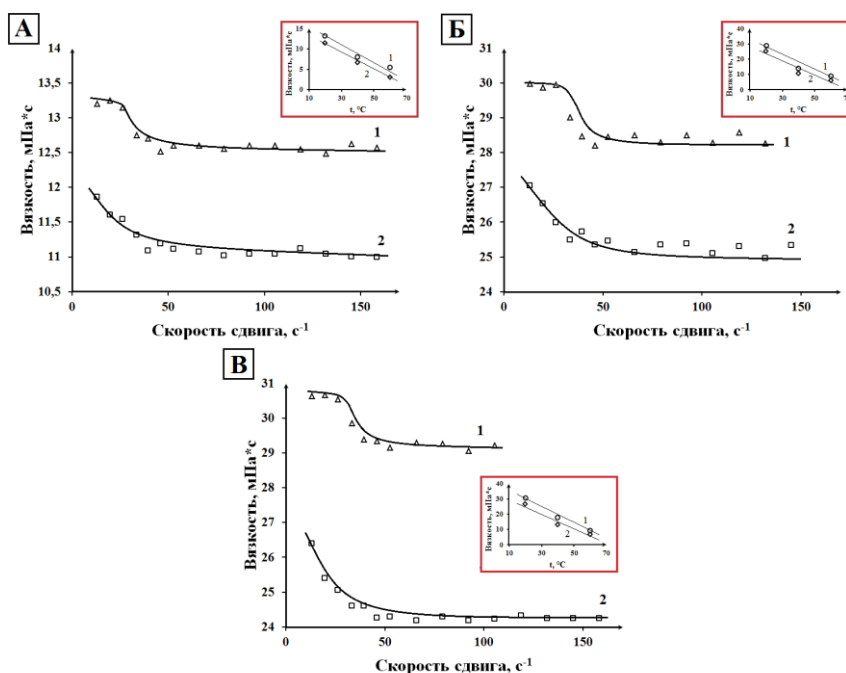


Рис. 2. Результаты реологических исследований МЖ с долей дисперсной фазы 1 - 13% и 2 – 0,8125% на основе: А – ТМ, Б – ИМ, В – ВМ-3.

Для исследования реологических свойств были приготовлены МЖ на основе трансформаторного масла (ТМ), индустриального масла (ИМ) и вакуумного масла (ВМ-3). Измерения вязкости производились с помощью вискозиметра Brookfield LVDV-II pro.

По мере роста скорости сдвига шпинделя (рис. 2) наночастицы дисперсной фазы постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока, упорядочивая движение частиц, что ведёт к уменьшению вязкости. Кривые течения бконцентрированных МЖ можно описать тремя величинами вязкости: двумя ньютоновскими для неразрушенной структуры и для предельно разрушенной структуры и пластической вязкостью в промежуточной области [3].

Таблица 1. Технические характеристики МЖ

Дисперсионная среда	Плотность, кг/м ³	Рабочая температура, °С	η , мПа*с	w, масс. %	Коллоидная стабильность
ТМ	837	20 - 60	3,8 - 13,25	0-20	30 дней
ИМ	850	20 - 60	6,40 - 28,79	0-20	30 дней
ВМ-3	851	20 - 60	6,60 - 30,59	0-20	30 дней

В таблице 1 приведены результаты исследований вязкости МЖ при различных температурах и другие технические характеристики.

Литература

1. Болотов А. Н., Новиков В.В., Новикова О.О. Магнитные масла триботехнического назначения // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2009.
2. Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 586. P. 298–S300.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. С. 433.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Курилкин А.А.¹, Мухин В.М.¹, Клушин В.Н.²

¹АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Московская область, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
akurilkin85@gmail.com

Активные угли как универсальные адсорбенты и наноматериалы давно и прочно заняли своё место во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства и других сфер экономики; их широко используют при решении большого круга проблем защиты окружающей среды и здоровья человека [1].

Существующие многочисленные технологии получения этих адсорбентов определяет, прежде всего, наличие соответствующей сырьевой базы. Одним из самых перспективных типов ископаемого углеродсодержащего сырья для производства активных углей являются антрациты [2]. Потенциальные запасы этого каменноугольного сырья в России оценивают 35 миллиардами тонн. Наибольший интерес, в том числе в плане получения активных углей, представляют антрациты Донецкого и Кузнецкого бассейнов, а также месторождений Магаданской области. Для организации на их основе новых производств активных углей планируют ежегодно использовать до 0,002 % их ресурсов в год [3].

Преимущество активных углей на основе антрацита заключается в том, что они имеют высокую сорбционную активность на единицу объёма, что особенно важно для использования сорбентов в динамических условиях. Кроме того, отечественным месторождениям антрацитов свойственна широкая география. Они представлены на всей территории России от Ростовской до Магаданской области.

Низкое содержание летучих веществ (3-9 %) позволяет подвергать эту разновидность каменных углей непосредственно активации без проведения операций карбонизации и обезлетучивания. Наряду с этим малая зольность позволяет сократить технологический процесс изготовления активного угля на основе антрацита всего до четырёх технологических операций, заключающихся в дроблении, активации, расसेве и затаривании (технология ДАС), в то время как производство, например, активных углей на каменноугольной основе марки АГ-3 требует 11 операций.

В соответствии с технологией ДАС доставленный антрацит дробят в щёковой дробилке с последующим высевом фракции 1-3 мм. Ее выход на стадии дробления составляет не менее 80 %. Активацию антрацита осуществляют перегретым водяным паром при температуре 900-950 °С в течение 3-4 ч при его расходе 8-10 кг на 1 кг готового продукта. Целевую фракцию рассева охлаждённого до комнатной температуры продукта, представленную зёрнами размером 1-3 мм, подвергают затариванию.

Некоторые экспериментально исследованные показатели активного угля ДАС, угля марки АГ-3 отечественного производства и использованного с сопоставительной целью импортного угля ВСК-400, полученного из скорлупы орехов кокосовой пальмы, приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что качество активного угля ДАС находится на уровне такового угля ВСК-400 и в 1,5 раза превосходит качество угля марки АГ-3. Это заключение обусловлено тем, что активный уголь ДАС имеет большую, чем у сопоставляемых с ним углей, насыпную плотность, обусловленную высокоразвитым объёмом микропор на единицу объёма ($\text{см}^3/\text{см}^3$). Наряду с этим при сопоставлении величин адсорбционной активности по йоду, выраженной в мг/г, активный уголь ДАС уступает как углю АГ-3, так и углю ВСК-400. Однако сравнение значений этого показателя, выраженного в $\text{мг}/\text{см}^3$, указывает на очевидное превосходство угля ДАС над обоими сравниваемыми образцами.

Данный факт очень важен, в частности, с позиций применения активного угля в системах питьевого водоснабжения городов и населенных пунктов вместо песчаных фильтров. Такая замена позволяет не только повысить качество питьевой воды, но и обеспечить существенную экономическую выгоду. Кроме того, реализация производства активных углей ДАС предопределяет возможность организации золотодобычи на действующих фабриках Сибири и Дальнего Востока с использованием отечественных активных углей, существенно сократив вплоть до упразднения импорт соответствующих аналогов [4, 5].

Таблица 1. Технические характеристики активных углей

Показатели качества	АГ-3	ДАС (на основе антрацита)	ВСК-400
1. Насыпная плотность, г/дм ³	400-500	780	450
2. Прочность при истирании, %	70-75	85,2	92,0
3. Содержание золы, % масс.	12,0-15,0	2,2	2,4
4. Объем микропор:			
- см ³ /г	0,20-0,22	0,22	0,50
- см ³ /см ³	0,09	0,17	0,22
5. Динамическая активность по бензолу, мин	40-42	53	96
6. Адсорбционная активность по йоду:			
- мг/г	650-670	600	1000
- мг/см ³	297	468	450

Таким образом, активные угли на основе антрацитов имеют хорошую прикладную перспективу и могут с успехом применяться во многих областях национальной экономики.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 308 с.
2. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
3. Учанов П.В., Мухин В.М., Панфилов В.И., Вдовенко З.В., Бураков А.Е., Гиматдинов Т.В. Разработка технологии и исследование свойств активного угля из антрацита // Химическая промышленность сегодня. 2015, № 6, с. 42-47.
4. Мухин В.М., Учанов П.В., Сотникова Н.И., Алексеева Л.П., Бемяк А.А., Белевцев А.Н. Активный уголь на основе антрацита для процессов водоподготовки и водоочистки // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012, № 12, с. 28-35.
5. Мухин В.М., Тарасов А.В., Курилкин А.А., Учанов П.В. Активные угли и их применение на предприятиях цветной металлургии // Цветная металлургия. 2014, № 4, с. 32-37.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК В ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПУЧКОМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА Курина А.И., Федотов С.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
alena_kurina@mail.ru

В последние два десятилетия активно развиваются методы лазерного модифицирования материалов. Среди различных типов модификаций, которые могут быть получены в объеме стекла под действием фемтосекундных лазерных импульсов большой интерес вызывают нанорешетки – самоорганизующиеся наноструктуры с периодическим изменением плотности, обладающие двулучепреломлением. Ранее мы установили, что в бинарных щелочносиликатных стеклах $23R_2O \cdot 77SiO_2$ (где R= Li, Na,

К возможно формирование лазерным пучком двулучепреломления для всех исследованных катионов-модификаторов [1], а для натриевосиликатных стекол было методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было непосредственно подтверждено возникновение нанорешеток, и продемонстрирована миграция значительной части катионов Na^+ за пределы нанорешетки и нанопериодическое перераспределение катионов, оставшихся в нанорешетке [2]. В настоящем исследовании с помощью сканирующей электронной микроскопии подтверждено возникновение нанорешетки в стекле $23\text{K}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$, и показано, что в отличие от натриевосиликатного стекла заметной миграции катионов за пределы нанорешетки не наблюдается. (рис. 1). По всей видимости, затруднении диффузии катионов K^+ на периферию модифицируемой области в градиенте температур связано с большими атомной массой и ионным радиусом по сравнению с катионами Na^+ . Таким образом впервые подтверждено, что нанорешетка может существовать в области с содержанием щелочного оксида (23 мол.%), и существенное уменьшение концентрации щелочного катиона не является необходимым условием ее формирования.

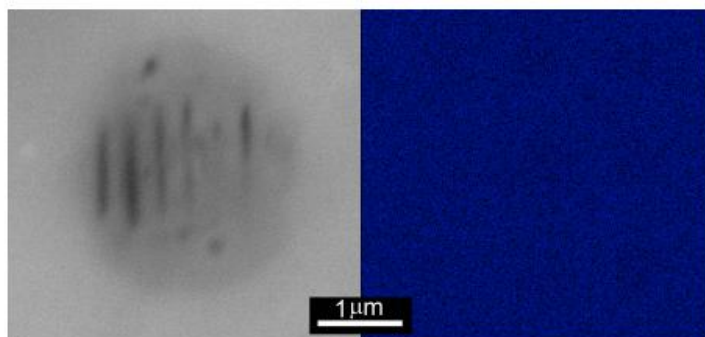


Рис. 1. (слева) изображение нанорешетки в стекле $23\text{K}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$; (справа) карта распределения катионов K^+ в области нанорешетки. Съемка СЭМ на вторичных электронах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты [16-03-00541](#) и [17-03-01363](#)).

Литература

1. Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Модифицирование щелочносиликатных стекол пучком фемтосекундного лазера // *Успехи в химии и химической технологии. Том XXXI.* 2017. Р. 70-72.
2. Lotarev S., Fedotov S., Lipatiev A., Presnyakov M., Kazansky P., Sigaev V. Light-driven nanoprotiodical modulation of alkaline cation distribution inside sodium silicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2017.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НАНОСТЕРЖНЕЙ Fe-Ni И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Куриченко В.Л., Карпенков Д.Ю., Ховаило В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
vkurichenko@gmail.com

В последнее время в мире тратится много усилий на поиск новых замещающих фаз для производства постоянных магнитов, из-за так называемого «редкоземельного кризиса», который заключается в увеличении цены на самые распространённые постоянные магниты на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В качестве объекта исследования выбрана фаза тетраэнита FeNi со структурой L_{10} , так как данная фаза характеризуется максимально известным значением энергетического произведения для систем, не содержащих редкоземельные элементы.

В лабораториях данная фаза была получена различными методами, однако, количество данной фазы в образцах достигало максимум 20 %, что объясняется низкой скоростью диффузии при данных температурах.

В ходе выполнения предыдущих исследований были предприняты попытки получения фазы $L1_0$ в нанопорошках FeNi методом циклического окисления и восстановления, который был предложен в работе E. Lima и др [1]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было подтверждено получение фазы в порошке FeNi, полученного методом со-осаждения после 10 циклов термической обработки. Следующей целью получение ориентированного ансамбля наноразмерных частиц. Данный процесс осложняется склонностью наночастиц агрегировать в кластеры. Для решения этой проблемы была выдвинута задача получения наностержней FeNi.

Для производства наностержней использовался гальванический метод с двух-электродной схемой [2]. Этот подход позволяет увеличить поле анизотропии за счёт анизотропии формы, а также способствует формированию фазы $L1_0$ из-за присутствия выделенного направления роста.

Гальваническое осаждение проводилось на поликарбонатные мембраны производства Merck Millipore. Для создания токопроводящего слоя на одну из сторон мембраны был напылён слой меди. В качестве инертного анода использовался графитовый электрод. Электролит состоял из молочной кислоты (80 %) и растворов солей $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в дистиллированной воде.

На рисунке 1 (слева) представлены микрофотографии полученных наностержней FeNi. Как видно из рисунка, данный метод позволяет получать ориентированные наностержни. На следующем этапе были проведены термические обработки полученных наностержней, а именно 5 циклов окисления/восстановления.

Микрофотографии образца после обработки, представленные на рисунке 1 (в центре) выявили, что в результате обработки наностержни спеклись. Это может повлиять на анизотропию формы образца. Магнитные измерения образцов доказали отсутствие фазы $L1_0$. Магнитное поле было приложено вдоль и перпендикулярно оси наностержней. Как можно увидеть на кривых, анизотропия, которая наблюдалась в исходном образце, уменьшилась после термической обработки. Причиной этому является частично разрушенная ориентированная структура наностержней в результате спекания.

Дальнейшие эксперименты будут сфокусированы на предотвращении спекания наностержней для сохранения их исходной ориентированной структуры, а также на увеличении скорости формирования фазы $L1_0$ путем изменения режима обработки.

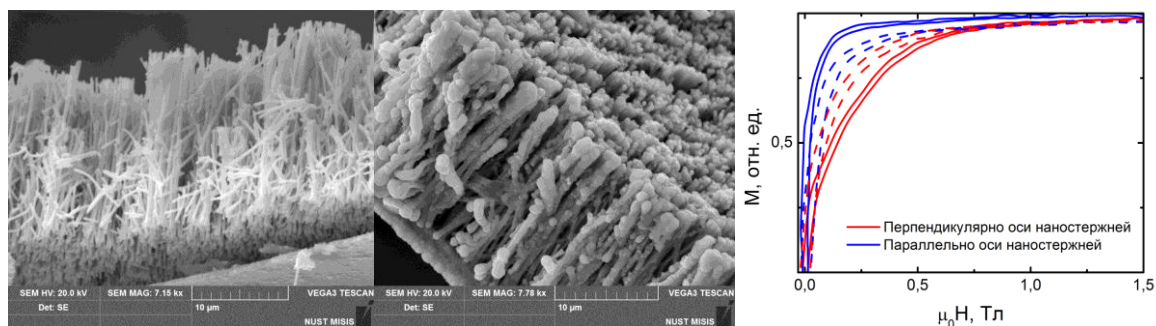


Рис. 1. Микрофотографии исходных наностержней (слева), наностержней после термической обработки (центр) и полевой зависимости намагниченности (справа) наностержней до обработки (сплошные линии) и после обработки (пунктирные линии)

Литература

1. E. Lima, V. Drago, New Process to Produce Ordered Fe₅₀Ni₅₀ Tetraenaite // phys. stat. sol. 2001. Vol. 187. p. 119-124.
2. S. Xue, M. Li, Y. Wang, X. Xu, Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. p. 5922-5926.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ АНАЛОГОВ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ**

Лаптенкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
laptenkova15@gmail.com

Потребность в системах хранения энергии увеличивается из-за развития новых областей энергетики, основанных на возобновляемых источниках энергии, таких как: энергия солнца, ветра, прилива и отлива.

На сегодняшний день наиболее распространенными системами аккумуляции энергии являются литий ионные батареи, которые обладают большой мощностью, высокой эффективностью циклирования, стабильностью работы. Несмотря на все достоинства, использование таких систем в крупномасштабных стационарных устройствах хранения энергии затруднено по ряду причин. Во-первых, стоимость литиевых аккумуляторов достаточно велика из-за ограниченного содержания лития в земной коре. Во-вторых, необходимость использования органических электролитов делает производство литиевых батарей пожароопасным и вредным для экологии. Решить эти проблемы можно, заменив литий на схожие по свойствам, но более доступные и менее активные натрий или магний (Табл. 1). Преимущество магния заключается в двух зарядной природе иона, что должно благоприятно отразиться на энергетических характеристиках батарей, например, на их ёмкости.

Таблица 1. Сравнение параметров катионов

Параметры	Литий	Магний	Натрий
Катионный радиус (Å)	0,76	0,72	0,97
Атомная масса (г/моль)	6,9	24,3	22,9
Потенциал (В, Н ⁺ /Н ₂)	-3,04	-2,37	-2,71
Заряд иона	+1	+2	+1

Аналоги берлинской лазури привлекли интерес учёных в роли перспективных катодных материалов для водных аккумуляторов [1, 2]. Структура комплексов представляет собой трёхмерную полимерную сетку, содержащую металлы различных степеней окисления в узлах кубической кристаллической решетки. На гранях куба расположены цианидные анионы (Рис. 1).

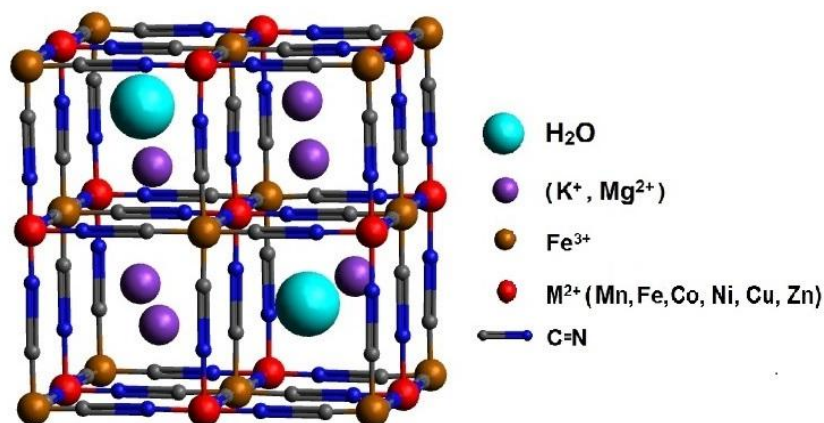


Рис. 1. Кристаллическая решётка аналогов берлинской лазури

Металлы в узлах решётки обеспечивают жесткий каркас и высокую устойчивость соединений, а цианидные группы на гранях делают структуру открытой для интеркаляции положительно заряженных ионов. Размер пустот в решётке позволяет размещать в себе не только нейтральные молекулы воды, но и катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Электрохимические характеристики катодных материалов, полученных на основе аналогов берлинской лазури, в первую очередь зависят от размера частиц, а также наличия молекул воды и катионов щелочных или щелочноземельных металлов в составе комплекса [3].

Основным способом синтеза наноструктурированных аналогов берлинской лазури является метод соосаждения в растворе. Данный метод позволяет получать наноразмерные частицы с высокой степенью кристалличности и заселенности кристаллографических позиций различными атомами [4]. Более того, изменяя соотношение компонентов, можно варьировать размеры получающихся при синтезе частиц [5].

В рамках данной работы был получен ряд новых аналогов берлинской лазури с переходными металлами, допированных ионами магния. Предполагается, что введение в состав комплексов ионов магния благоприятно отразится на электрохимическом поведении катодных материалов в магниевом электролите.

Химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой позволил определить качественный и количественный элементный состав синтезированных образцов. С помощью ТГА было найдено количество молекул воды в кристаллической структуре комплексов. Полученные образцы охарактеризованы методом РФА с уточнением структуры по методу Ритвельда. Было установлено, что размеры кристаллитов не превышают 100 нм. Методом сканирующей электронной микроскопии изучен внешний облик кристаллов, возможность срастания частиц в агломераты. Особенности электрохимического поведения полученных катодных материалов исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и снятия циклов заряда-разряда в гальваностатическом режиме.

Благодарности

Исследования проводились с использованием Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в ресурсных центрах: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и «Геомодель».

Литература

1. Yang D., Xu J., Liao X., Wang H., Hea Y., Ma Z. Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 8181-8184.
2. Wu X., Sun M., Guo S., Qian J., Liu Y., Cao Y., Ai X., Yang H. Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries // Chem. Nano Mat. 2015. Vol. 1. P. 188-193.
3. Nie P., Shen L., Luo H., Ding B., Xu G., Wang J., Zhang X. Prussian blue analogues: a new class of anode materials for lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. P. 5852-5857.
4. Padigi P., Thiebes J., Swan M., Goncher G., Evans D., Solanki R. Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 166. P. 32-39.
5. Li C., Nanba Y., Asakura D., Okubo M., Talham D. Li-ion and Na-ion insertion into size-controlled nickel hexacyanoferrate nanoparticles // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 24955-24961.

ЖИДКОФАЗНАЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ П-НИТРОАНИЛИНА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Латынова А.Р.¹, Лефедова О.В.¹, Манахов А.М.², Сульман Э.М.³

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

³Тверской государственный технологический университет, Тверь, Россия

LatAdel@yandex.ru

Большая доля от используемого в отечественной промышленности ароматического амина относится к числу импортного. Это может быть связано также с тем, что РФ значительно уступает странам-крупнейшим производителям в производстве катализаторов. За год в мире производят 820 тыс. тонн катализаторов и только 2% из этого произведено в России. Такое положение дел обуславливает актуальность исследований, направленных на создание катализаторов, оптимальных по активности и стабильности работы.

Палладиевые катализаторы получали путем добавления по каплям 0,1М H₂PdCl₄ к порошкообразному носителю, суспензированному в водном растворе Na₂CO₃. Смесь перемешивали в течение 3 часов при 35 °С. Катализатор отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили в течение ночи при 65 °С на воздухе и восстанавливали в потоке водорода при 300°С в течение 1 часа. В ходе работы всего было синтезировано по 3 катализатора на трех носителях с содержанием металла – 5, 4 и 3%. В качестве носителей были взяты уголь AP-Д, гамма оксид алюминия и кремнезем. Структуру полученных материалов изучали методами импульсной хемосорбции и сканирующей электронной микроскопии.

Гидрирование 4-нитроанилина проводили закрытом реакторе при постоянных температуре (298 К) и давлении водорода (1 атм.) с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (3000 об./мин). Такие условия проведения эксперимента обеспечивали исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакций.

По данным кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина катализаторы на угле и оксиде алюминия более активны, чем на кремнеземе. Выход конечного амина для всех

катализаторов составил ~ 99%. Продуктов промежуточного взаимодействия или неполного восстановления обнаружены не были.

Анализ структуры и морфологии носителей, катализаторов до и после эксплуатации методом сканирующей электронной микроскопии позволил сделать предположения, что активность Pd/ γ -Al₂O₃ и Pd/C снизилась в результате механического воздействия. При этом часть палладия могла стать физически не доступной для реакции, а также металл мог частично сойти с поверхности носителя.

Снимки поверхности Pd/SiO₂ показали, что никаких структурных и морфологических изменений катализатор не претерпел. Вероятно, именно благодаря этому активность катализатора не изменялась в течение 5 циклов реакции.

По данным импульсной хемосорбции дисперсность нанесенного металла увеличивается для всех катализаторов при изменении металла от 5% к 3%, также как и наблюдаемые скорости гидрирования 4-нитроанилина.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
igor170491@yandex.ru

Работа посвящена изучению и моделированию внутренней наноструктуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Данные аэрогели – это высокопористые (до 98%) функциональные материалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности, низкой теплопроводностью и хорошими звукоизоляционными показателями [1, 2]. Этот материал представляет интерес для использования в теплоизоляции, сорбции газов, а также как шумоизоляционный материал [3]. Кроме того, кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели – это материал для дальнейшего пиролиза с целью получения кремний-углеродных аэрогелей.

В ходе выполнения работы был проведен анализ предоставленных экспериментальных данных нескольких образцов аэрогелей. Экспериментальные данные включали: количество растворителя, соотношение кремния и резорцинол-формальдегида, распределение пор по размерам, плотность и площадь удельной поверхности. Было выявлено, что от образца к образцу, исходя из графиков кривых распределения пор по размерам, изменяются размеры и объемы различных пор, а также площади удельной поверхности, в зависимости от условий гелирования образцов. Этот факт говорит о том, что условия гелирования имеют существенное влияние на конечную структуру аэрогеля. Однако, для модели основными входными параметрами являются распределение пор по размерам и плотность образцов.

Основываясь на большом количестве варьируемых параметров, которые влияют на внутреннюю структуру аэрогеля, был выбран и модифицирован под текущую задачу метод генерации пористых структур Reaction-Limited Cluster Aggregation (RLCA), который позволяет учитывать физику золь-гель процесса [4]. Суть данного метода заключается в том, что на поле заданного размера размещается заданное количество частиц в случайном порядке, а затем эти частица начинают хаотическое движение, сталкиваясь друг с другом и агрегируя в соответствии с заданной вероятностью, до достижения единого перколяционного кластера заданной пористости. На рисунке 1 представлена двухмерная сгенерированная структура аэрогеля, полученная при помощи метода RLCA.

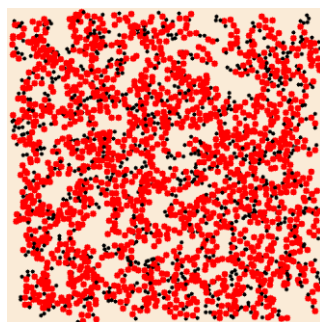


Рис. 1. Структура кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля (черный – кремний, красный – резорцинол-формальдегид)

Для оценки полученных структур был разработан алгоритм подсчета распределения пор по размерам, а также алгоритм для подсчета их площадей удельной поверхности. Сравнение экспериментальных кривых распределения пор по размерам с кривыми, полученными в ходе моделирования, представлено на рисунке 2.

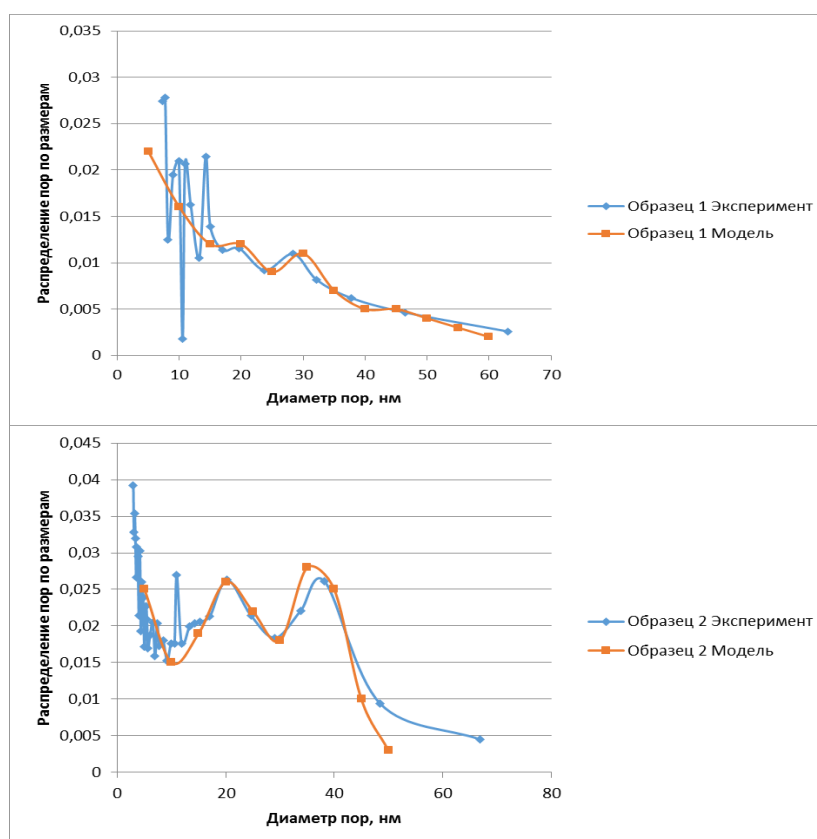


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам

В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных данных и данных моделирования по площадям удельной поверхности.

Таблица 1. Удельные площади поверхности структур

Образец	Экспериментальная удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная площадь поверхности модели, $\text{м}^2/\text{г}$
1	357	364
2	343	341

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 114.583.21.0014. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0014.

Литература

1. Fricke J. Aerogels – highly tenuous solids with fascinating properties // J. Non-Cryst Solids. 1988. Vol. 100. p. 169-173.
2. Fricke J. Aerogels and their applications//J. Non-Cryst Solids.1992.Vol.147-148.p.356-362.
3. Hench L., West J. The sol-gel process // Chem. Rev. 1990. Vol. 90. p. 33-72.
4. Xiong H., Li H., Chen W., Xu J., Wu L. Application of the Cluster-Cluster Aggregation model to an open system // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. Vol. 344. p. 37-43.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КОРУНДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Леонов А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
laa91@tpu.ru

Керамика на основе оксида алюминия (корунда) широко используется для изготовления изделий различных применений, таких как высокоскоростные режущие инструменты, зубные имплантаты, электрические изоляторы, износостойкие детали, различные покрытия и др., благодаря своей высокой твердости, химической инертности, высоким электрическим и теплоизоляционным свойствам. Однако из-за низкой вязкости разрушения оксид алюминия ограничен в использовании в качестве конструкционного материала. Для повышения вязкости разрушения керамики Al_2O_3 используют различные армирующие агенты, такие как металлические порошки (Fe, Co, Ni), керамические порошки (SiC, MgO, ZrO₂), углеродные волокна и др. [1]. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным армирующим материалом, обладающие превосходными механическими свойствами, прочность на растяжение (200 ГПа) и модуль упругости (1 ТПа) выше в 100 и 5 раз, соответственно, по сравнению с высокопрочными сталями [2]. Введение УНТ в матрицу Al_2O_3 , позволит улучшить механические свойства оксида алюминия и сделать его пригодным для многочисленных передовых применений.

В качестве исходного сырья использовали композиционный порошок, состоящий из α -оксида алюминия и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в количестве 3 об.% (Applied Carbon Nano Technology, Корея). Спарк-плазменное спекание исходного композиционного порошка проводили на установке SPS 515S (SPS Syntex, Япония) при температурах 1300, 1400, 1500, 1600 и 1750 °С. Постоянными параметрами спекания являлись, скорость нагрева 100 °С/мин, время изотермической выдержки при максимальной температуре 10 мин и давление прессования 40 МПа. Микроструктура композитов исследовалась на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT, Россия). Микротвердость H_V образцов определяли на микротвердомере ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке 4,9 Н. Плотность ρ полученных композитов определяли методом обмера и взвешивания, затем рассчитывали относительную плотность $\rho_{отн}$, %.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена микроструктура поверхности образцов, спеченных при различных температурах (рис. 1).

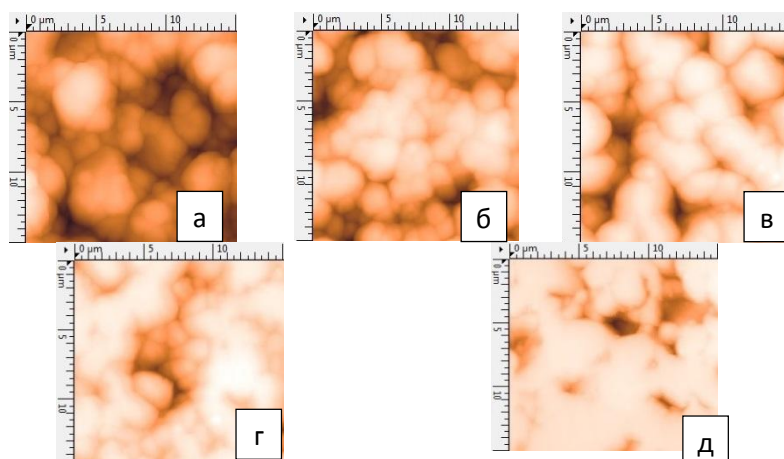


Рис. 1. АСМ-изображения композитов, спеченных при температурах: а – 1300; б – 1400; в – 1500; г – 1600; д – 1750 °С

При температуре 1300 °С стадия спекания зерен с образованием межчастичных связей (межзеренных границ) лишь начинается. Для композита, спеченного при 1500 °С, содержание консолидированных зерен более высокое, чем в структуре, полученной при 1400 °С, однако наблюдается незначительный рост зерна. Из рис. 1г видно, что при температуре 1600 °С идет интенсивное спекание композита, формирование зерна заканчивается, дальнейшее увеличение температуры до 1750 °С приводит к укрупнению структурных элементов (рис. 1д). С увеличением температуры спекания доля консолидированных зерен возрастает, межзеренная пористость уменьшается, что согласуется с графиком зависимости относительной плотности от температуры спекания (рис. 2а).

При температурах спекания от 1300 до 1500 °С, плотность спеченных композитов резко увеличивается с 80,19 до 97,84 % (интенсивное уплотнение), при дальнейшем увеличении температуры спекания, плотность композитов выходит на насыщение, достигая максимума 99,32 % при 1750 °С (рис. 2а).

Анализируя график зависимости микротвердости от температуры спекания (рис. 2а) видно, что максимальное значение H_v равно 23,26 ГПа, достигнуто для композита, спеченного при 1600 °С. Композит, спеченный при 1750 °С, имеет более плотную структуру (рис. 1д), однако его микротвердость (19,67 ГПа) несколько ниже таковой при 1600 °С. Это связано с укрупнением зерна оксида алюминия, которое негативно сказывается на микротвердости композита.

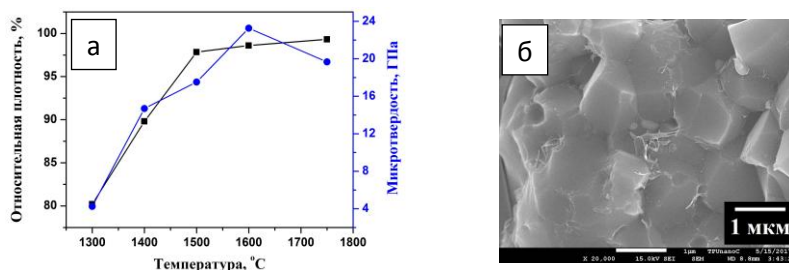


Рис. 2. а – Зависимость относительной плотности и микротвердости от температуры спекания; б – СЭМ-изображение скола композита, спеченного при 1600 °С

На рис. 2б показана микроструктура поперечного скола композита, спеченного при 1600 °С. Из представленного СЭМ-изображения видно, что МУНТ сохраняют свою структуру даже после высокотемпературного спекания и располагаются, как по границам зерен матрицы корунда, так и внутри зерен. Кроме того, наблюдается сильная химическая связь МУНТ с матрицей, которая благоприятно влияет на механических свойствах композита. Стоит отметить, что при индентировании (нагрузка 4,9 Н) на поверхностях композитов не образовывалось трещин, что свидетельствует об исключительно высокой вязкости разрушения образцов.

Литература

1. Osayande L.I., Okenwa I.O. Fracture toughness enhancement for alumina system: A review// Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2008. Vol. 5. p. 313-323
2. Echeberria J., et al. Sinter and hot isostatic pressing (HIP) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced ZTA nanocomposite: microstructure and fracture toughness // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. Vol. 28. p. 399-406

СИНТЕЗ СКУТТЕРУДИТОВ N-ТИПА СОСТАВА $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) Лившиц Г.Б., Литвинова К.И., Ховайло В.В., Воронин А.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
kpebedkoz@gmail.com

Термоэлектрические устройства позволяют напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Эффективность таких устройств определяется исключительно свойствами термоэлектрических материалов, главными требованиями к которым являются их дешевизна и высокая термоэлектрическая добротность.

Одними из самых перспективных материалов являются скуттерудиты - соединения с ОЦК решеткой $\text{Im}\bar{3}$ с восемью октаэдрами, две из которых – пустые. Заполнение этих пор атомами редкоземельных элементов ведет к уменьшению решеточной теплопроводности, так как эти атомы слабо взаимодействуют с решеткой и являются центрами рассеяния ее тепловых колебаний, а также к увеличению электропроводности, так как они приносят дополнительные носители заряда. Модель элементарной ячейки продемонстрирована на рисунке 1.

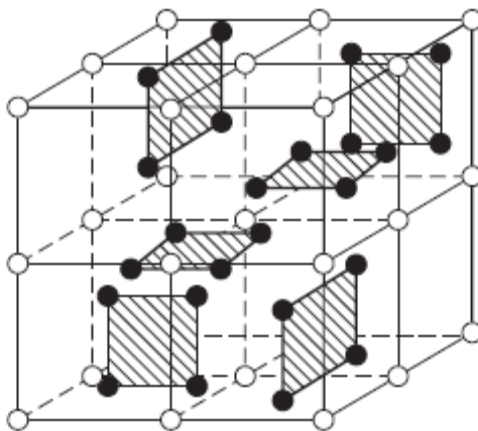


Рис. 1. Элементарная ячейка двойного скуттерудита

Синтез образцов производился в индукционной тигельной печи, исходная загрузка – чистые элементы. После первого этапа получения термоэлектрического материала сплав был подвергнут гомогенизационному отжигу в вакууме при температуре 700 °С в течение 12 часов. Был проведен рентгенофазовый анализ, который показал наличие нужной нам фазы. Однако при дальнейшем измерении теплопроводности было выявлено, что теплопроводность образца с кальцием имела более высокую теплопроводность по сравнению с чистым образцом. Таким образом, вполне вероятно было образование оксида кальция, наличие которого отрицательно повлияло на нужные свойства.

Целью дальнейшего исследования является синтез образцов с лигатурами Са – Со для синтеза образца без оксида кальция, чтобы атомы кальция встроились в поры.

Литература

1. Булат Л. П., Ведерников М. В., Вялов А. П. Термоэлектрическое охлаждение. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2002.
2. Rowe D. M. (ed.). Thermoelectrics handbook: macro to nano. – CRC press, 2005.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

Лилявина А.А., Дорожко Е.В., Гашевская А.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
lilyavinalina@gmail.com

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам наночастицы (НЧ) меди имеют широкие перспективы использования в производстве катализаторов, химических сенсоров, антибактериальных препаратов, тепло- и электропроводящих материалов. Следовательно, они способны заменить более дорогие благородные металлы во многих областях.

Целью данной работы является получение стабильных НЧ меди химическим восстановлением ацетата меди, и их характеристика инструментальными методами анализа.

Для получения стабильных НЧ меди в качестве стабилизатора использовался 1%-ный раствор хитозана, растворенный в 0,5 М уксусной кислоте. В качестве восстановителей использовали растворы аскорбиновой кислоты 0,42 М и гипофосфита натрия 1 М. Растворы соли меди 0,008 М и хитозана интенсивно перемешивали и нагревали с обратным холодильником при температуре 140°C в течение 3 часов. Затем растворы восстановителей добавляли по каплям к реакционной смеси и перемешивали 20 минут.

Для характеристики полученных НЧ меди в работе применялись следующие инструментальные методы:

- спектроскопия в видимой и УФ - областях;
- метод динамического рассеяния света (ДРС);
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Согласно данным рисунка 1 при $\lambda_{\max} = 575,0$ нм наблюдается характерная полоса поглощения НЧ меди, соответствующая поверхностному плазмонному резонансу НЧ меди в соответствии с литературными данными [1].

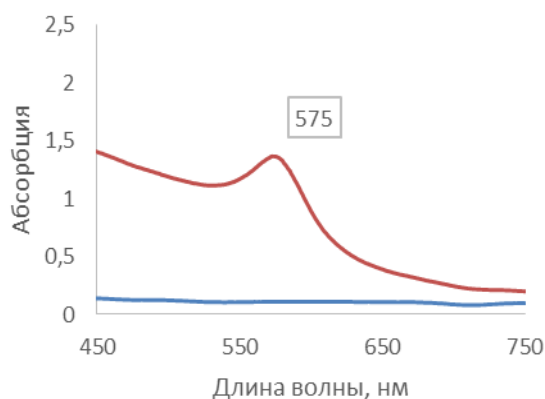


Рис. 1. УФ/ВИД спектр поглощения полученных НЧ меди

Размер полученных НЧ меди был определен методом ДРС. Согласно данным метода ДРС, представленным в таблице 1, было выявлено, что после центрифугирования образцов НЧ меди в течении 10 минут при 14000 об/мин фракция становится гомогенной, 85,3% которой составляют НЧ меди с гидродинамическим радиусом 128 нм.

Таблица 1. Данные метода ДРС по распределению НЧ меди по размерам в зависимости от пробоподготовки образцов

Образец, условия пробоподготовки	Распределение по размерам, %	Радиус, нм
Образец 1. НЧ меди без центрифугирования	74,1	317,1
	22,6	60,07
	3,3	Не достоверный сигнал
Образец 2. НЧ меди после центрифугирования 5 минут	78,3	128
	15,3	28,2
	6,4	Не достоверный сигнал
Образец 3. НЧ меди после центрифугирования 10 минут	85,3	128
	8,8	15,4
	5,9	Не достоверный сигнал

Для уточнения результатов метода ДРС и выявления истинных размеров полученных НЧ меди был применен альтернативный метод анализа НЧ – ПЭМ.

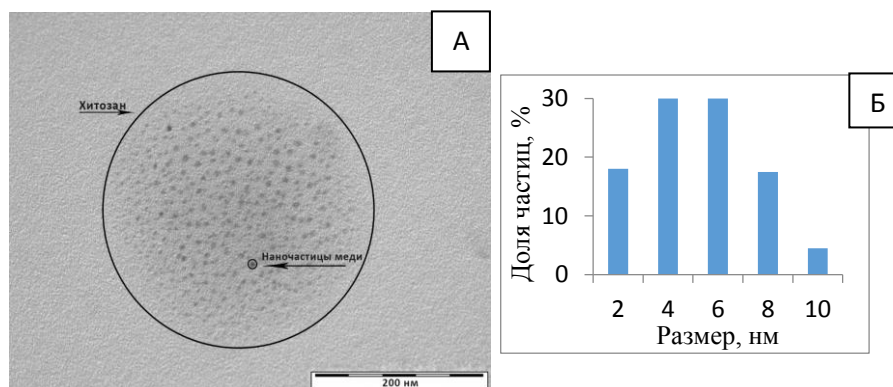


Рис. 2. А) ПЭМ НЧ меди, стабилизированных хитозаном; Б) Гистограмма распределения НЧ меди по размерам

На рисунке 2А видно, что НЧ меди, полученные химическим восстановлением из ацетата меди в присутствии хитозана имеют сферическую форму и диаметр от 2 нм до 10 нм. Следовательно, методом ДРС были получены радиусы не НЧ меди, а хитозана, по площади которого достаточно равномерно распределены НЧ.

На основании данных ПЭМ была построена гистограмма распределения НЧ меди по размерам представленная на рисунке 2Б.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что полученная коллоидная система представляет собой полимерный хитозан сферической формы с диаметром около 250 ± 10 нм, на площади которого равномерно распределены НЧ меди со средним размером от 4 до 6 нм.

Литература

1. Tokarek K., Hueso J.L., Kustrowski P., Stochel G., Kyziol A. Green synthesis of chitosan-stabilized copper nanoparticles // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 4941.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СКУТТЕРУДИТОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА $R\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}$

Литвинова К.И.¹, Воронин А.И.¹, Карпенков Д.Ю., Ховайло В.В.

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
litvinova@misis.ru

Термоэлектрический эффект Зеебека заключается в прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую. Такие материалы применяются для производства электроэнергии в дальнем космосе, а также для утилизации тепла из различных источников – электростанций, автомобилей. Производительность таких устройств определяется свойствами термоэлектрических материалов, главной характеристикой которых является термоэлектрическая эффективность.

В последнее время значительно вырос интерес к термоэлектрическим материалам, реализующим концепцию «фононного стекла – электронного кристалла», главной характеристикой которых является то, что они могут проводить электрический ток как кристалл, но ведут себя как аморфный материал по отношению к теплопроводности. Такими «фононными стеклами» являются скуттерудиты – бинарные соединения состава MX_3 , где М представляет собой переходной металл, такой как Co, Rh или Ir, а X – элемент пятой группы главной подгруппы, такой как P, As, и Sb [1-3]. Элементарная ячейка скуттерудита представлена на рисунке 1.

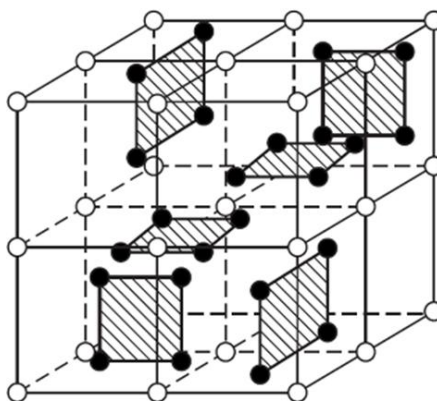


Рис. 1. Структура скуттерудита MX_3 . Пустые круги – атомы металла М, заштрихованные круги – атомы X (элементы пятой группы главной подгруппы).

Кристаллическая решетка скуттерудита принадлежит к пространственной группе $Im\bar{3}$, две октапоры в которой пусты. Внедрение в такие пустоты атомов тяжелых элементов приводит к существенному уменьшению фононного вклада в теплопроводность за счет эффекта «раттлинга» – колебания внедренного элемента в октапорах.

Традиционный метод получения фазы скуттерудита заключается в твердофазном синтезе в течение 7 дней с последующим четырехдневным отжигом [4]. Для сокращения времени получения образцов термоэлектрических материалов был предложен метод, комбинирующий индукционную плавку и гомогенизационный отжиг.

Литература

1. Thermoelectrics handbook: macro to nano, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2005).
2. M. Rull-Bravo, A. Moure, J.F. Fernandez, M. Martin-Gonzalez. RSC Adv. 5(52), 41653 (2015).
3. D. J. Braun, W. Jeitschko. J. Solid State Chem. 32(3), 357 (1980).
4. G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl. Acta Mater. 63, 30 (2014).

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ БАКТЕРИАЛЬНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

Лясникова В.Н., Калёнов С.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
lyasnikova-veronika1@yandex.ru

Онежское озеро расположено на стыке двух тектонических плит. Его донные отложения богаты железными и марганцевыми рудами. В настоящее время в некоторых участках озера вследствие антропогенного воздействия в некоторых участках озера наблюдается рост содержания солей железа и других металлов – марганца, меди, кобальта, никеля, цинка и пр. [1]. Чтобы нейтрализовать токсическое действие высоких концентраций ионов металлов, бактерии, обитающие в зонах с повышенным содержанием солей металлов, восстанавливают катионы металлов в метаболических процессах и формируют наночастицы (НЧ) [2]. В данном исследовании было произведено тестирование формирования биогенных железосодержащих НЧ бактериальными сообществами, выделенными из различных участков Онежского озера. Было решено произвести попытку синтеза железосодержащих НЧ, поскольку железная руда находится в донных отложениях практически всех районов озера. В настоящее время синтез НЧ с помощью микроорганизмов представляет большой интерес, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с химическими и физическими методами: дешевизна, отсутствие загрязненности токсическими веществами, возможность работать при температуре и давлении окружающей среды, отсутствие больших затрат энергии, возможность контролировать размер полученных НЧ [3,4]. Благодаря узкому интервалу размеров и нетоксичности полученные микробиологическим путём НЧ можно использовать в медицине, в том числе при лечении раковых опухолей [5].

Для исследований было выбрано 8 проб воды, стерильно отобранных из Онежского озера в августе 2015 года (Табл.1). Часть из этих проб была взята из участков озера с высоким содержанием солей металлов, часть – из участков с низким содержанием солей металлов. Были выбраны пробы как из зон озера, испытывающих сильную антропогенную нагрузку (Петрозаводская губа, Кондопожская губа), так и из практически не загрязненных зон (Большое Онего, Центральное Онего).

Таблица 1. Участки Онежского озера

Участок озера	Пробы из данного участка
Кондопожская губа	К4, К6, К6, К6-1
Петрозаводская губа (напротив порта Петрозаводска)	P22
Центральное Онего	С3
Большое Онего	В1, В2

Для получения железосодержащих НЧ использовали растворы сульфата двухвалентного железа семиводного ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и хлорида трёхвалентного железа шестиводного ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) концентрацией 0,5 г/л. Суспензии бактериальных культур выращивали в колбах 50 мл на специальной среде (состав среды, г/л: крахмал – 2; KNO_3 – 1; K_2HPO_4 – 0,5; NaCl – 0,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – следы) на качалке при 22°C и 125 об/мин. Растворы солей добавляли в двухдневные культуры в объёме 25 мл. Данным методом были получены НЧ с помощью бактерий, выделенных из проб К4, В2, С3 и P22, в которых по результатам 16s рРНК-анализа преобладали представители р. *Bacillus* и *Pseudomonas*. НЧ отделялись от биомассы с помощью центрифугирования 7 минут при 5000 об/мин, а затем проводился микроанализ НЧ с помощью сканирующего электронного микроскопа. Измерения выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Были получены микрофотографии для НЧ, выделенных из проб К4 и В2. На обеих микрофотографиях были отмечены размеры НЧ. Для пробы К4 интервал размеров НЧ составляет 20-115 нм, для пробы В2 – 20-40 нм (Рис. 1).

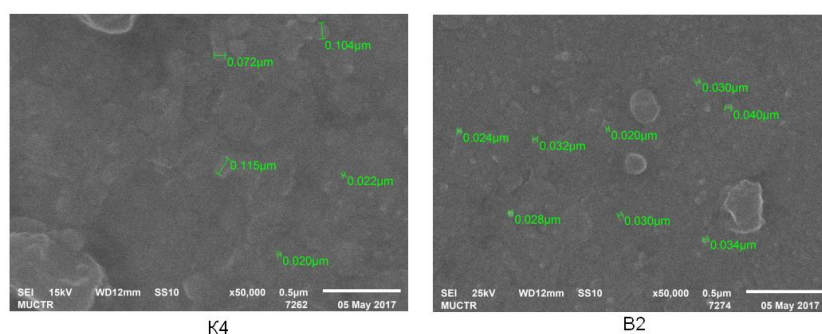


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц, выделенных из проб К4 и В2

Размер НЧ оценивался с помощью метода DLS. Были получены распределения частиц по размеру для НЧ, выделенных из проб К4, В2, С3, P22. Интервал размеров частиц из пробы К4 составляет 50-800 нм; из пробы С3 - 340-490 нм; из пробы В2 – 72-578 нм; из пробы P22 – 409-972 нм. Полученные НЧ характеризуются широким интервалом размеров, кроме НЧ из пробы С3. Бактериями из проб К4 и В2 были получены и наночастицы, и макрочастицы, в то время как бактериями из проб С3 и P22 были синтезированы только макрочастицы, причём размеры НЧ из пробы P22

практически достигают 1 мкм. Обнаруженные с помощью СЭМа НЧ из пробы В2 по размерам меньше, чем частицы из интервала, полученного по результатам DLS, что можно объяснить тем, что за время, прошедшее между проведением СЭМа и DLS полученные НЧ успели агрегировать в растворе.

Литература

1. Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. - 151 с
2. Пути формирования наночастиц серебра в культурах микобактерий *Mycobacterium smegmatis* / Сорокин В.В., Складнев Д.А., Волков В.В. [и др.] // Доклады Академии наук, 2013. – Т. 452. – №52. – С.586-589.
3. Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi / Bharde A., Rautaray D., Bansal V. et al. // Small. – 2006. – Vol. 2. – №. 1. – P. 135-141.
4. Narayanan K.V., Sakthivel N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes //Advances in colloid and interface science. – 2010. – Vol. 156. – №. 1. – P. 1-13.
5. Magnetic nanoparticles from *Magnetospirillum gryphiswaldense* increase the efficacy of thermotherapy in a model of colon carcinoma / Mannucci S., Ghin L., Conti G. et al. // Plos One. – 2014. – Vol. 9. – №. 10. – P. e108959. doi:10.1371/journal.pone.0108959

КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК СОРБЕНТЫ CO₂

Макарова И.С., Гордиенко М.Г.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
makkar1805@gmail.com

Антропогенными источниками углекислого газа в воздухе могут служить промышленные процессы, сжигание топлива и транспорт. Хотя существуют методы очистки отработанных газов от загрязняющих веществ, в том числе и от углекислого газа, но все еще требуется разработка высокоёмких и регенерируемых сорбентов. В качестве такого сорбента можно предложить кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели, которые обладают не только высокой удельной поверхностью и хорошими механическими свойствами, но и высокой сорбционной способностью к CO₂.

В работе получены образцы кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. В качестве органической составляющей использовался резорцинол, а источником кремния являлись тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС). Для получения геля в стеклянной емкости растворяют резорцинол в ацетоне. Молярное отношение растворителя (ацетона) к резорцину изменялось следующим образом: образец 9 – 1:11; образец 9,1 – 1:14 и образец 9,2 – 1:19. Далее добавляют ТЭОС и АЭАПТМС. В полученную смесь при перемешивании вводят раствор формальдегида, разливают в ёмкости требуемой формы и размера, закрывают парафиновой пленкой и фольгой для предотвращения испарения растворителя из реакционной смеси. Гелирование происходит в течение суток при комнатной температуре. После формирования геля проводят семикратную промывку образцов изопропиловым спиртом с целью удаления остатков непрореагировавших веществ и замены растворителя. Одна часть образцов выдерживалась в течение 24 часов при температуре 60 °С. Вторая часть – при комнатной температуре. Образцы геля сушили в

среде сверхкритического CO_2 при давлении 120-150 атм и температуре 40 °С в течении 9 ч.

На основании изотерм адсорбции-десорбции азота конечных образцов, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США) при температуре 77 К, рассчитывали характеристики пористой структуры с использованием стандартных моделей (БЭТ, SЛН). Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева. В таблице 1 приведены результаты азотной порометрии.

Таблица 1. Структурные характеристики образцов аэрогеля

Образец	Термическая обработка (т/о)	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$D_{ме}$, нм
9	-	70	0,149	3,80
	60 °С, 24 часа	300	1,720	3,50
9,1	-	108	0,248	3,20
	60 °С, 24 часа	166	0,587	2,90
9,2	-	119	0,314	3,40
	60 °С, 24 часа	200	0,700	3,90

По полученным характеристикам структуры образцов видно, что с увеличением степени разбавления происходит их улучшение. Термическая обработка полученных гелей также производит сильное влияние и способствует образованию более пористой структуры и значительному увеличению удельной площади поверхности и общего объема пор. Поэтому, для дальнейшего исследования процесса адсорбции CO_2 были рассмотрены образцы, показавшие наиболее высокие показатели пористой структуры аэрогеля.

Процесс абсорбции проводили при 273 К с помощью прибора Nova 3200e (Quantachrome) в Техническом университете Гамбурга. По результатам адсорбции CO_2 выявлена сорбционная ёмкость образцов 9 т/о, 9.1 т/о, 9.2 т/о, равная 23.0, 20.3, 23.7 соответственно.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции CO_2 образцами кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля.

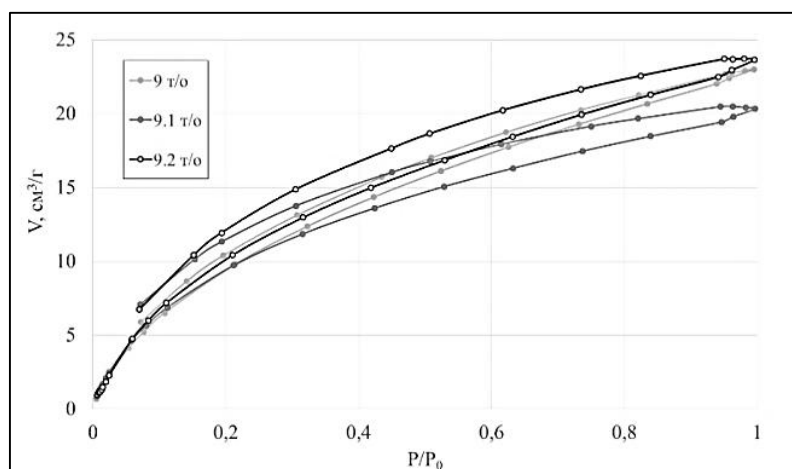


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции CO_2

Наличие петли гистерезиса на изотермах говорит о мезопористой структуре аэрогелей. Так же видно, что ветви изотермы адсорбции и десорбции не сходятся, что свидетельствует о наличии хемосорбции, которая возрастает с увеличением степени разбавления. Чем больше расстояние между ветвями изотерм, тем больше проявляется эффект хемосорбции.

Использование одностадийного синтеза позволяет получать кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели, на параметры структуры которых значительное влияние оказывает соотношение растворителя в реакционной смеси и термическая обработка полученных гелей на стадии их старения. Из представленных на рисунке 1 изотерм адсорбции CO_2 видно, что образцы 9.1 т/о и 9.2 т/о имеют более выраженную разницу между кривыми сорбции и десорбции, что говорит о наличии необратимой хемосорбции CO_2 . Образец 9 т/о также обладает хорошей сорбционной ёмкостью, однако, в данном случае доминирует физическая сорбция. Таким образом, можно сделать вывод, что данные образцы являются перспективными для дальнейшей разработки с целью получения сорбента для улавливания CO_2 .

Работа выполнена при финансовом содействии Министерства образования и науки Российской Федерации (грант ID RFMEFI58316X0014).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА ПРЕКУРСОРА НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ
Макулова В.С., Васин А.Г., Щепкина М.М., Белова И.А., Гродский А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
victoria.miss-fcb@mail.ru

Высокодисперсные системы на основе кислородсодержащих соединений самария весьма перспективны для получения катализаторов различного назначения, сенсоров газа и керамических мембран.

Гидрозоли кислородсодержащих соединений самария получали путем химического осаждения из растворов нитрата и хлорида самария при введении в них разбавленного раствора аммиака в соответствии с методикой [1]. Полученные осадки многократно промывали водой и пептизировали при воздействии ультразвука с помощью диспергатора УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц. Коллоидно-химические характеристики полученных систем представлены в табл. 1.

Концентрацию вещества, составляющего частицы дисперсной фазы, определяли методом фотометрического титрования. В его основе лежит получение зависимости оптической плотности от объема, прибавляемого титранта, в качестве которого использовался водный раствор трилона Б.

Область рН агрегативной устойчивости полученных систем определяли по зависимости их оптической плотности от рН дисперсионной среды. За нее принимали интервал рН, в котором оптическая плотность системы оставалась практически неизменной.

Размеры частиц дисперсной фазы гидрозолей находили методом фотон-корреляционной спектроскопии, которая позволяет определить средний гидродинамический диаметр частиц, то есть с учетом наличия на них поверхностных слоев.

Таблица 1. Сравнение основных коллоидно-химических характеристик полученных гидрозолей

Прекурсор	Концентрация, г/л	рН свежеприготовленного золя	Область устойчивости	Размер частиц, нм
Нитрат самария	13,0	7,8	6,8 – 8,5	97
Хлорид самария	14,6	8,9	8,0 – 10,5	91

Как видно из данной таблицы, концентрации и размеры частиц гидрозолей оказались примерно одинаковыми. Однако, рН свежеприготовленного золя, полученного из раствора хлорида самария, и интервал рН его агрегативной устойчивости смещены в более щелочную область по сравнению с гидрозолем, полученным из раствора нитрата самария. Такие изменения, скорее всего, связаны с различием в фазовом составе исследуемых нанодисперсных систем и структуре поверхностных слоев.

Литература

1. Белова И.А., Малова А.В., Гродский А.С. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида европия // Коллоид. Журн. 2016. Т.78. №4. С.450-457.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/CeO₂-SnO_x В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Малышева Т.Н., Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конева Е.А., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.
malish2501@yandex.ru

С каждым годом автотранспорта и заводов становится все больше, а значит и выбросов в атмосферу тоже. Актуальным остается создание катализатора для нейтрализации отходящих газов промышленности и автомобильных выхлопов, от таких загрязнителей как монооксид углерода.

Ключевым компонентом является диоксид церия, благодаря своей способности накапливать и высвобождать кислород в окислительно-восстановительных реакций путем перехода $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$.

Добавление оксида олова делает катализатор более устойчивым к соединениям серы, которые содержатся в автомобильном и дизельном топливе. Поэтому данные катализаторы перспективны для использования в автомобильных нейтрализаторах.

Методика приготовления носителя состава CeO₂-SnO_x.

Соответствующие количества нитрата церия и хлорида олова (II) (также использовался хлорид олова (IV)) растворяли в изопропиловом спирте, конечная концентрация 0,2М. После чего проводили осаждение водным раствором аммиака до рН=11. Полученный осадок оставляли для старения под слоем маточного раствора на 30 минут. Далее осадок центрифугировали и сушили при температуре 20 °С в течение 20 часов. После сушки осадок растирали и прокаливали при температуре 550 °С.

Методика приготовления нанесенного катализатора.

Для импрегнирования платиноидов на поверхность носителя использовали ацетилацетонаты Pd. Расчетное количество прекурсора (не более 1% Pd от массы носителя) растворяли в хлористом метилена, затем добавляли носитель и тщательно перемешивали. После чего проводилось испарение хлористого метилена при температуре 38°C до полного высыхания катализатора. Далее прокаливали образцы в атмосфере воздуха при 300°C в течение 2 ч.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 ABOMEGA (разрешение – 0,2 - 0,34 нм).

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO исследовали в реакторе проточного типа. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Каталитические эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 1 мл/св интервале температур 20 - 350 °С. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси (производство ОАО "Линде Газ Рус") на основе газов квалификации «осч», имели следующий состав (об.%): CO – 1,1; O₂ – 9,0; N₂ – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) и кислорода определяли на хроматографе CHROM-5 с использованием насадочной колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненной сорбентом NaX, при 80 °С.

Исследование пористой структуры и определение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachme, США). Дегазация образцов проводилась при температуре 200 °С в течение 4 часов. Текстульные характеристики рассчитывались с помощью программного обеспечения прибора.

С помощью текстурных характеристик было выяснено, что оптимальной температурой прокаливания является 550 °С. При этой температуре образуется твердый раствор с кристаллической структурой диоксида церия, что подтверждает дифрактограмма (рис.1 А). По данным просвечивающей электронной микроскопии видны агломерированные частицы одного типа, относящиеся к диоксиду церия, размер которых не превышает 10 нм.

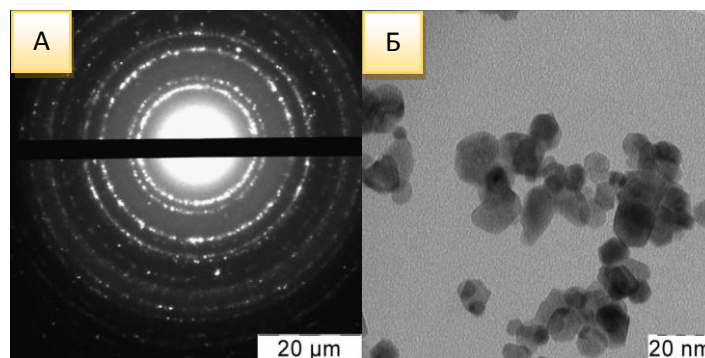


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки катализатора прокаленные при температуре 550°C. А) дифрактограмма; Б) ПЭМ снимок носителя.

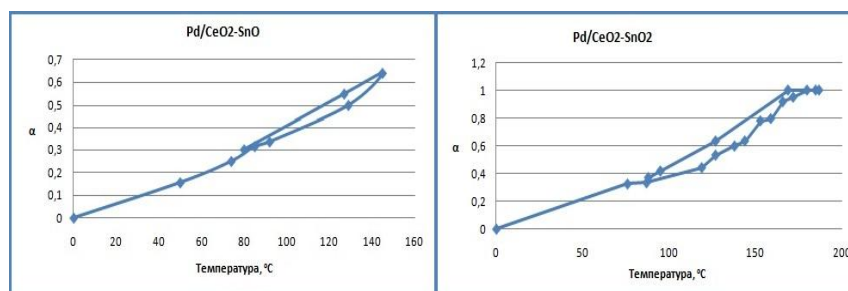


Рис. 2. Каталитическая активность катализатора Pd/CeO₂-SnO (слева) и Pd/CeO₂-SnO₂ (справа).

На рис.2 видно, что у катализаторов, приготовленных из солей хлорида олова (II) конверсия монооксида углерода происходит при температуре 150 °С, а если использовать хлорид олова (IV) то при 200 °С.

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

Для приготовления носителя целесообразно использовать хлорид олова (II)

Рекомендуемый интервал температур работы катализаторов - 150-200°С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 , МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА
Мамонова Н.В., Кольцова Э.М.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kolts@muctr.ru

Создание композитов на основе корундо-циркониевой керамики является одной из интенсивно развиваемых областей современного материаловедения ввиду уникального сочетания свойств, которыми могут обладать такие материалы, при этом использование нанотрубок в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно улучшать механические, тепло- и электропроводящие свойства керамик, а также снижать температуру спекания.

Целью данной работы является моделирование процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками, для последующей оптимизации параметров спекания и получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

Задача эксперимента - синтез композиционного материала на основе Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 52,3%- 39,44%- 8,25% и углеродных нанотрубок с содержанием 0,5 и 1%об.

Исходные УНТ (углеродные нанотрубки), получены газофазным синтезом с использованием железокобальтового катализатора при температуре 775°С. В работе использовались следующие виды трубок:

УНТ жесткие- углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной(1:1) кислот (6 часов термообработки при 110 °С) - «жесткое» окисление;

УНТ мягкие- углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (8:5) кислот (термообработка при 60°С в течение 2 часов) - «мягкое» окисление.

Согласно литературным данным [1] при обработке в мягких условиях происходит незначительная функциолизация поверхности УНТ гидроксильными группами. Окисление в жестких условиях приводит к значительной степени функциолизации поверхности, присутствуют не только гидроксильные, а также карбоксильные и кетонные группы. Внедрение функциональных групп происходит не только на внешней поверхности УНТ, но и на внутренней, то есть на стенках пор.

При изготовлении композитов, которые содержат углеродные нанотрубки, одной из основных проблем является достижение хорошей степени их дисперсии [2]. Необходимо, чтобы нанотрубки однородно распределялись по всей матрице и были отделены друг от друга; наличие агломератов чрезвычайно нежелательно, особенно для керамических матриц, поскольку они расцениваются как дефекты, приводящие к концентрации нагрузки, и преждевременному образованию трещин, особенно если матрица не полностью заполняется агломератами в процессе обработки. С другой

стороны, при хорошей дисперсии каждая нанотрубка подвергается нагрузке индивидуально по максимуму в граничной области, и может непосредственно влиять на механические свойства и участвовать в механизмах упрочнения.

Процесс получения композита состоял из следующих стадий:

- с помощью метода обратного гетерофазного осаждения и термообработки приготавливание композита $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$;
- диспергирование УНТ проводилось ультразвуковым воздействием в водном растворе поливинилового спирта (1%);
- гомогенизация суспензии $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - УНТ$ с использованием планетарной мельницы;
- сушка композитного порошка;
- искровое плазменное спекание при остаточном давлении 20 кН и различных температурных режимах и с различной выдержкой (таблица 1).

В результате были получены образцы с нулевой пористостью и водопоглощением (таблица 1). Образец с содержанием 0,5 % жестких УНТ имеет прочность на изгибе 872 МПа, с 1% содержанием жестких – 612 МПа. Композит с содержанием 1% мягких УНТ показывает наилучший результат до 1030 МПа. Такие свойства обусловлены разницей в удельных поверхностях при окислении УНТ, у жестких УНТ- 17,15 м²/г, у мягких до 234. Все образцы имеют хорошую микротвердость.

Установление факта зависимости физико-механических свойств композитов от пористости материала позволяет использовать эту характеристику в качестве основы построения математической модели.

При составлении математического описания изменения пористости порошкового тела при искровом плазменном спекании физико-химическая сущность протекающих процессов учитывалась за счет включения в модель следующих параметров: темп нагрева, максимальная температура нагрева, время выдержки при максимальной температуре, содержание УНТ в композите, текущее состояние порошковой прессовки.

Таблица 1. Режимы спекания и свойства полученных образцов

Вид и содержание УНТ, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Время нагрева, мин	Плотность, г/см ³	Прочность на изгибе, МПа	Средняя микротвердость, ГПа
0,5% жесткие	1650	5	3	4,6	872	16,8
1% жесткие	1600	10	3	4,78	612	17,1
1% мягкие	1600	7	3	4,692	998-1031	17,7

Полученная математическая модель использована для проведения численных экспериментов. По искровому плазменному спеканию для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Литература

1. Ю.А. Полякова, М.А. Мячина, Н. Н. Гаврилова Функционализация углеродных нанотрубок для создания дисперсной системы $ZrO_2 - УНТ$ // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ. 2016. № 1. – 2016. – Т. XXX, №1, – С. 87-89;

2. Harris, P. J. F. Carbon nanotube composites. // International Materials Re-views. - 2003. - V. 49.1. - P. 31-43.
3. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками : дис...канд.тех. наук. – М., 2016. – С. 176-227.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ПОЖАРАХ

Маракулин С.И., Беловощев Н.А., Добровольский Д.С., Серцова А.А., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
r1zO@bk.ru

Разработка новых композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками является перспективным направлением в области материаловедения. В качестве матриц все чаще для данных целей используются полимерные материалы, наполненные наноструктурированными добавками [1,2]. Использование наполнителей в форме наночастиц позволяет сократить количество наполнителя, достигнуть более высоких эксплуатационных показателей и понизить стоимость материалов за счет применения новых методов синтеза наночастиц [3,4] и способов создания композитов.

В представленной работе изучено влияние наноразмерных неорганических наполнителей на увеличение термостойкости огнезащитного вспучивающегося покрытия на основе эпоксидной смолы. Разработаны методики синтеза наночастиц оксида алюминия, оксида кремния, а так же экономичный способ создания оболочек SiO₂ на поверхности частиц. Полученные наночастицы совместно с промышленно используемым наполнителем – полифосфатом аммония применены в качестве интумесцентной добавки для огнезащитных вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной смолы. Эффективность использования наночастиц подтверждена испытаниями покрытий на величину коксового остатка, кислородный индекс, ТГА-ДСК анализ, а так же натурными испытаниями в режиме реального пожара. Проведены исследования физико-механических характеристик и реологических параметров отверждения составов.

Литература

1. Матвеев М.Д., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние микро- и наночастиц бората цинка на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 99-101.
2. Сербин С.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние типов замедлителей горения на горючесть и оптические свойства полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 130-132.
3. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц бората цинка // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6 (146). С. 107-109.
4. Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц диоксида кремния методом контролируемого осаждения из раствора // В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 223-224.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мараховский К.М., Олихова Ю.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
k_mara67@mail.ru

В настоящее время эпоксидные композиции являются одними из наиболее широко применяемых полимерных матриц при создании конструкционных материалов. Это объясняется комплексом ценных свойств, присущих эпоксидным олигомерам, а также возможностью направленного регулирования этих свойств в процессе отверждения. Подобный подход позволяет создавать эпоксидные материалы с заданным уровнем технологических и эксплуатационных свойств. Вместе с тем, деформационно-прочностные свойства применяемых в настоящее время эпоксидных композиций, в ряде случаев, не соответствуют жестким требованиям, предъявляемым к полимерным матрицам, используемых при создании армированных пластиков.

Для создания эпоксидной композиции с улучшенными деформационно-прочностными свойствами в работе было предложено использовать дисперсию обработанных титаносодержащим соединением нановолокон оксида алюминия [1] в смоле на основе бисфенола АF.

Таблица 1. Свойства дисперсии

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-желтого цвета
Содержание обработанных титаносодержащим соединением нановолокон оксида алюминия, масс. %	5
Диаметр волокон, нм	10-20
Длина волокон, мм	100+

Известно, что использование эпоксидных олигомеров различной функциональности способствует образованию равномерной сетчатой структуры в процессе отверждения и обеспечивает улучшение комплекса свойств конечных материалов [2]. Основу разрабатываемой композиции составляла смесь, состоящая из бифункциональной эпоксидиановой смолы ЭД-16 (ГОСТ 10587-84) и эпоксиноволачной смолы D.E.N.-438 (The Dow Chemical Company, функциональность 3,6. Отвердителем служил изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид.

В результате проведенных исследований было установлено, что модификация нановолокнами оксида алюминия является эффективным методом улучшения свойств эпоксидных материалов: введение 0,1-0,5 масс. % дисперсии в состав композиции привело к повышению разрушающего напряжения при изгибе, ударной вязкости и относительного удлинения в 1,5-2 раза, прочности при растяжении – на 15-30%.

Литература

1. Nafen [Электронный ресурс]. URL: <http://www.anftechnology.com> (дата обращения: 22.09.2017).
2. Лизунов Д.А., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П. Влияние эпоксиноволачного олигомера на свойства эпоксифенольного связующего и углепластиков на его основе // Пластические массы. 2013. № 9. С. 39-42.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВЫСОКОИЗНОСОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОРПУСА БУРОВЫХ ДОЛОТ НАКЛОННОГО И ГОРИЗОНТАЛЬНОГО БУРЕНИЯ ОТ АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Архипов Д.И.

ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия
anatmaslov@mail.ru

Разработка современных буровых долот с PCD-элементами является сложным технологическим процессом, в котором проработан материал, касающийся защиты корпуса долота от абразивного износа выводимым шламом и разбуриваемой породой. Повышение износостойкости этой зоны приводит к значительному увеличению срока службы бурового долота [1].

Перспективным направлением увеличения абразивной стойкости корпуса долота является нанесение высокоизносостойких никелевых или хромовых покрытий, упрочненных нанодисперсными порошками алмаза, оксида алюминия или диоксида хрома. Такое покрытие обладает значительной стойкостью к абразивному износу за счет измельчения структуры и эффекта дисперсного упрочнения от наночастиц [2].

Отличительной особенностью данного метода от широко распространенного газопламенного нанесения износостойких покрытий является низкая температура нанесения покрытия, которая не приводит к изменению структуры корпуса в месте контакта, а также не снижает прочностные характеристики PCD-элемента.

В данной работе представлены результаты исследований нанодисперсного порошка диоксида хрома и покрытия на износостойкость.

В качестве упрочняющей фазы использовались наночастицы диоксида хрома с модификаторами Te, Sn и Fe. Наночастицы имели форму стержней размерами в поперечном сечении около 35 нм и длиной 100-160 нм [3].

Нанесению покрытий проводили из классического электролита Уоттса. В качестве эталонного покрытия выступало никелевое электрохимическое покрытие, осажденное при плотности тока 1,00 А/дм² и обладающие микротвердостью на уровне (3200 ± 300) МПа. Износостойкое покрытие, упрочненное нанодисперсным порошком диоксида кремния, полученное в результате исследований обладало микротвердостью (5800 ± 400) МПа. Таким образом, за счет наномодифицирования покрытия удалось увеличить микротвердость почти в 2 раза.

По оптимальным режимам были получены покрытия для проверки их на износостойкость. Износостойкость проводили в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 9206-80, испытания проводили в течение 10 мин, в качестве абразива использовали алмазный порошок марки АСМ зернистостью 10/7 массой 0,025 г. Покрытия были нанесены на три цилиндра диаметром 5 мм.

В результате испытаний было показано увеличение износостойкости покрытия более чем в 8 раз (убыль массы защитного покрытия уменьшилась с 0,0835 г до 0,0103 г).

Таким образом, использование нанопорошка диоксида хрома в качестве наномодификатора позволило значительно повысить износостойкость покрытий и открыть перспективные направления, к которым относятся защита корпуса буровых долот от абразивного износа.

Данная работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии изготовления высокоэффективных долот

горизонтального и наклонного бурения для нефтегазовой отрасли» соглашения № 14.581.21.0012 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58115X0012) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Патент 2389857 Российская Федерация, МПК Е 21 В 10/00. Способ армирования корпусов алмазных буровых долот / Некрасов И.Н., Богомолов Р.М, Ищук А.Г., Гавриленко М.В., Морозов Л.В., Мухаметшин М.М., Крылов С.М.; заявитель ОАО «Волгабурмаш». – № 2008116905/03; заявл. 28.04.2008; опубл.10.11.2009, Бюл. №31.
2. Маслов А.Л., Кучина И. Ю., Полушин Н.И. Разработка износостойкой связки алмазного инструмента, упроченной нанодисперсным порошком оксида алюминия, для обработки твердых материалов // “Химическая технология функциональных наноматериалов”, сб. трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием. – Москва, 2015. – С. 142-143.
3. Arkhipov D.I., Osmolovskaya O.M., Dzidziguri E.L., Osmolovskii M.G. Investigation into chromium dioxide nanopowders obtained under hydrothermal conditions in the presence of molybdenum and antimony modifiers // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. N. 1-2. P. 60-66.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ MeO_x/CeO_2 (где $Me=Pd, Pt, Pd-Pt$) Медведева С.А., Либерман Е.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Sofya-medvedeva_al@mail.ru

По данным испанских медиков в Европе от заболеваний, связанных с выхлопными газами, ежегодно умирают 225 тысяч человек. Наличие в выхлопных газах токсичных компонентов является причиной атеросклероза, рака легких, нарушений сердечно-сосудистой системы и других заболеваний. Наиболее опасное соединение в составе отходящих газов автомобилей — окись углерода (CO).

Самым эффективным методом нейтрализации токсичных компонентов в выхлопных газах на сегодняшний день является каталитическая очистка. Наибольшее распространение получили системы, содержащие диоксид церия и благородные металлы или их оксиды [1].

Экспериментальная часть

Для получения нанодисперсного CeO_2 , используемого в качестве носителя, применялись стандартные методы приготовления: карбонатный и гидроксидный методы и метод гомогенного осаждения [2]. В качестве осадителей соответственно использовали: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4OH (25% масс.) и $(NH_2)_2CO$. Полученный осадок отфильтровывали, сушили 20 ч при $T=100\text{ }^\circ C$ и прокаливали 2ч при $T=400\text{ }^\circ C$.

Полученные образцы диоксида церия служили основой для активного компонента, который наносили методом пропитки с упариванием раствора. Навеску прекурсора рассчитывали таким образом, чтобы после завершения всех стадий синтеза количество активного компонента составляло 1% мас. Полученные образцы прокаливали 2ч при $T=200\text{ }^\circ C$.

Результаты и обсуждение

Исследование каталитических свойств систем, содержащих оксиды платиновых металлов, диспергированные по поверхности CeO_2 , было проведено на примере $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$, PdO/CeO_2 и $\text{PtO}_x\text{-PdO}/\text{CeO}_2$. При одинаковом количестве катализатора наибольшей активностью обладает PdO/CeO_2 , наименьшей — $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$, образец $\text{PtO}_x\text{-PdO}/\text{CeO}_2$ занимает промежуточное положение. Соответствующие температуры 50-ти% и полной конверсии CO приведены в табл. 1.

Таблица 1. Каталитическая активность $\text{MeO}_x/\text{CeO}_2$, полученных гидроксидным методом (где $\text{Me}=\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd-Pt}$)

Образец	Соотношение реагентов	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Конверсия CO	
			$T_{50\%}$, °C	$T_{100\%}$, °C
PdO/CeO_2	1:99	54	58	83
$\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$ 2	1:99	56	198	227
$\text{PtO}_x\text{-PdO}/\text{CeO}_2$	0,5:0,5:99	57	137	192

Палладиевый катализатор позволил осуществить низкотемпературную конверсию CO. Катализаторы $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$ и $\text{PtO}_x\text{-PdO}/\text{CeO}_2$ показали значительно меньшую активность по сравнению с PdO/CeO_2 . Так температура 50% конверсии CO для $\text{PtO}_x\text{-PdO}/\text{CeO}_2$ оказалась выше на 79°C, а для $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$ на целых 140°C. Образцы, содержащие платину, оказались менее активными вследствие дезактивации под действием CO.

Дальнейшее исследование влияния метода синтеза и, как следствие, дисперсных и структурных характеристик на каталитическую активность проводилось для наиболее активного церийпалладиевого образца. Результаты исследования каталитической активности приведены в табл. 2.

Таблица 2. Каталитическая активность образцов PdO/CeO_2 , полученных разными методами

Метод получения	Осадитель	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Конверсия CO	
			$T_{50\%}$, °C	$T_{100\%}$, °C
Гомогенное осаждение	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	61	56	83
Карбонатный	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	137	48	65
Гидроксидный	NH_4OH	56	58	83

Как известно, в катализе в основном используются нанодисперсные частицы диоксида церия, т.к. химические превращения протекают на поверхности церийсодержащих материалов [3]. Следовательно, удельная поверхность образца оказывает значительное влияние на каталитическую активность.

Анализируя данные, приведенные в таблице, можно сделать следующие выводы. Было установлено, что природа осадителя оказывает значительное влияние на текстурные характеристики катализаторов. При использовании в качестве осадителей гидроксида аммония и мочевины образуются мелкие частицы $\text{Ce}(\text{OH})_3$, которые, склоны к образованию агломератов при термообработке. В результате чего величина

удельной поверхности образца PdO/CeO₂, полученного карбонатным методом, почти в 2 раза больше, чем у образцов, полученных другими методами.

Исследование методом ПЭМ позволило установить, что все катализаторы являются нанодисперсными и обладают агломерированной структурой мозаичного типа. Размер частиц составляет от 2 до 25 нм. Наиболее высокодисперсные частицы были получены карбонатным методом. Более половины частиц имеют размер 2 - 5 нм. Частицы, полученные гидроксидным методом сильнее всех склоны к агломерации. Средний размер частиц убывает в ряду Pd/CeO₂(гидр.)(10,6)→ Pd/ CeO₂(гомог. осажд.)(9,9)→ Pd/ CeO₂(карб.)(7,7). Более мелкий размер частиц и, как следствие, большая величина удельной поверхности, позволили снизить температуру полной конверсии СО на Pd/CeO₂(карб.) на 18 °С.

Литература

1. Крылова А. В., А.И. Михайличенко. Церийсодержащие оксидные катализаторы // Химическая технология. — 2000.-№9. — С. 2 - 16.
2. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение — Томск: Изд-во Томского университета, 2013. — 284 с.
3. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // Кинетика и катализ. — 2009. — Т.50. №6. С.831 - 849.

ДЕТОКСИКАЦИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ PdO/CeO₂

Медведева С.А.¹, Либерман Е.Ю.¹, Ревина А.А.¹, Наумкин А.В.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

Москва, Россия

Sofya-medvedeva_al@mail.ru

Наиболее эффективным методом нейтрализации токсичных компонентов в выхлопных газах на сегодняшний день является каталитическая очистка. Особое значение имеют системы Pd/CeO₂ и Pt/CeO₂, используемые в качестве компонентов трехфункциональных катализаторов (TWC). Применение данных катализаторов связано с некоторыми трудностями. Работы по совершенствованию данных катализаторов продолжаются [1].

Одним из перспективных направлений в катализе сегодня является поиск новых методов активации катализаторов. Особые надежды возлагаются на активацию с применением ионизирующего излучения.

Экспериментальная часть

Диоксид церия, синтезированный гидроксидным методом, использовался в качестве носителя. На него осаждали Pd (C₅H₇O₂)₂ методом пропитки с упариванием раствора. Полученные образцы активировали несколькими методами.

Облучение образцов проводилось потоком ускоренных электронов на ускорителе УЭЛВ-10-10-Т-1 ИФХЭ РАН. При радиационно-химическом восстановлении ионов Pd доза облучения при T_{комн} составляла 15кГр и 30кГр, при мощности дозы облучения 3 кГр/с. Мощность дозы и поглощенную дозу определяли методом ферросульфатной дозиметрии. Полученные образцы хранили при комнатной температуре в темном помещении во избежание деструкции наночастиц под действием света.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе был получен следующий результат (табл.1.). Синтезированные катализаторы проявляют высокую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. Так, для образца, поглощенная доза которого составляет 15кГр, температура 50%-ного окисления равна 72°C, 90%-ного-96°C. Небольшое понижение активности наблюдалось для катализатора, имеющего поглощенную дозу 30 кГр. В данном случае температура 50%-ного окисления равна 76°C, 90%-ного-110°C. При этом по активности облученные образцы близки к катализаторам с более высоким содержанием палладия (1 мас.%). В то время, кК для необлученного образца характерна более низкая активность. Температура 90%-ной конверсии значительно выше и составляет 135°C.

Таблица 1. Каталитическая активность облученных образцов PdO/CeO₂

Образец	Содержание Pd, масс%	Конверсия СО	
		T _{50%} , °C	T _{90%} , °C
PdO/CeO ₂	1,0	65	92
PdO/CeO ₂ (30 кГр)	0,5	76	110
PdO/CeO ₂ (15 кГр)	0,49	72	96
PdO/CeO ₂	0,51	82	130

Исследования приповерхностного слоя катализаторов без облучения и подвергнутых облучению показали следующее.

Как известно, под действием ионизирующего облучения в носителе возникают структурные и электронные изменения, происходит образование различных вакансий. Многие авторы считают, что воздействие излучения приводит к восстановлению ионов переходных металлов [3]. Однако сопоставительный анализ спектров Ce 3d показал, что изменения электронного состояния церия не происходит. Также не наблюдается образование восстановленных форм палладия под воздействием γ -облучения. Электронное состояние палладия остается неизменным и его можно считать как Pd²⁺. Палладий находится в палладий-окисленной фазе взаимодействия, которая предстает собой поверхностный твердый раствор Pd_xCeO_{1- δ} , детальное изучение структуры которого проведено авторами [2,3].

В данном случае проведенное γ -облучение катализаторов приводит к изменению содержания форм решеточного (529.03 эВ) и слабосвязанного кислорода, которому соответствует область более высоких энергий. Следует отметить, что именно слабосвязанная форма кислорода является ответственной в процессах окисления.

Содержание слабосвязанного кислорода для образцов, подвергнутых облучению 15 и 30 кГр, составляет 46 и 41 % соответственно. В то время как для необлученного образца этот параметр составляет 33 %, что является закономерным, поскольку при использовании для активации γ -облучения происходит генерирование вакансий, сопровождающееся увеличением поверхностного кислорода.

При этом следует отметить, что для образца, облученного 15 кГр, содержание поверхностного кислорода (E св = 530,14 эВ) по отношению к [O₂+O⁻] составляет 37%, для 30 кГр – 24%, для необлученного образца – 23%. По-видимому, что выбранная доза 15 кГр обеспечивает образование вакансий в необходимом количестве, приводящем к увеличению каталитической активности. При увеличении дозы

облучения, вероятно, протекает процесс «залечивания» дефектов, что является причиной снижения каталитической активности.

На основании проведенных исследований можно констатировать, что при облучении катализаторов PdO/CeO₂ изменение каталитических свойств происходит за счет образования слабосвязанных форм кислорода, которые более активно участвуют в процессе окисления СО, способствуя тем самым повышению каталитической активности. Однако вопрос о выборе оптимальной дозы облучения и стабильности наблюдаемого эффекта остается открытым и является целью дальнейших исследований.

Литература

1. Загайнов И.В. Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO₂: дис. канд.хим.наук.— М.: 2013. — 139с.
2. Прибытков А.С. Активация Pd- и Pt- нанесенных катализаторов облучением ускоренными электронами. :дис. канд.хим.наук. — М.,2007. — 135с.
3. Славинская Е.В., Гуляев Р.В., Стонокс О.А., Задесенец А.В. и др. Исследование низкотемпературного окисления СО на катализаторах PdO/CeO₂ // Кинетика и катализ 2011, Т.52, №2, С. 291-304.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ Милютина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
alenchik-1991@mail.ru

Высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ), такие как углеродные наноматериалы, сажи и активные угли, нашли широкое практическое применение в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам [1, 2]. Водные растворы ВДУМ, стабилизированные ПАВ различной природы, часто применяют для решения технологических задач. В итоге, сточные воды предприятий, содержат в себе электролиты, кислоты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), ВДУМ и другие загрязняющие вещества. Поэтому актуальной является задача по извлечению частиц ВДУМ из сточных вод.

Исследования по извлечению ВДУМ проводили электрофлотационным методом в непроточном флотаторе с нерастворимыми анодами [3]. Объектом исследований являлись углеродные наночешуйки (УНЧ), стабилизированные анионным (NaDDS) и катионным (Катинол) ПАВ. УНЧ имеют следующие характеристики: удельная поверхность 326 м²/г, насыпной вес 0.07 г/см³, зольность < 0.5%, химический состав, мас. %: О – 1-6, Cl < 1, Со < 5, Мо < 1, С > 90.

Определение гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы и электрокинетического потенциала проводили методом динамического светорассеяния на установке *PHOTOCOR Compact-Z*. Анализ концентрации УНЧ в диапазоне 1-100 мг/л проводили по адаптированной методике количественного анализа (графический по калибровочному графику) на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. Эффективность электрофлотационного извлечения УНЧ рассчитывали, как отношение разницы между начальной и конечной концентрацией частиц в растворе к их начальной

концентрации (α , %). Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Исследования влияния межфазных явлений (ζ -потенциал, мВ; средний радиус частиц R , нм) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии ПАВ при различных значениях pH среды приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние природы ПАВ на величину электрокинетического потенциала и среднего радиуса частиц УНЧ при различных значениях pH.

Тип ПАВ	Характеристики частиц УНЧ								
	pH 3,0			pH 7,0			pH 11,0		
	α , %	ζ , мВ	R , мкм	α , %	ζ , мВ	R , мкм	α , %	ζ , мВ	R , мкм
NaDDS	6	-10	86	5	-24	14	7	-25	30
Катинол	69	+12	19	73	+1	11	71	-12	14
Без ПАВ	-	+9	0,9	-	-13	1	-	-19	1

Условия эксперимента: $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$; $\tau (\text{ЭФ}) = 30 \text{ мин}$.

Результаты экспериментов (табл. 1) показали, что значение pH не влияет на степень извлечения частиц УНЧ. Эффективность извлечения частиц УНЧ зависит от природы ПАВ, в котором были стабилизированы частицы. Определено, что в присутствии ПАВ любой природы размер частиц УНЧ заметно увеличивается. Однако значения ζ -потенциала в растворе Катинола достигают лучших значений для эффективного извлечения частиц УНЧ (79-73%).

Исследовано влияние природы флокулянтов на процесс электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии ПАВ (рис. 1).

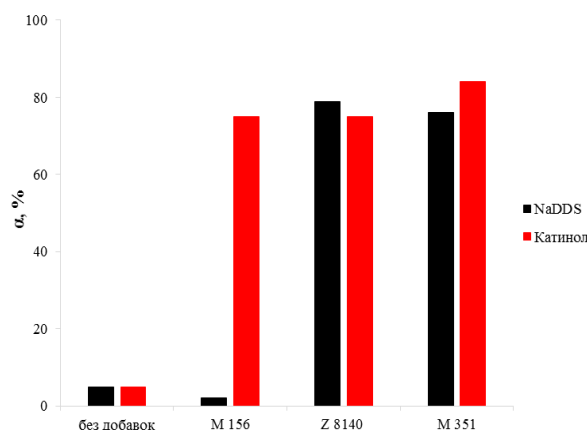


Рис. 2. Влияние природы флокулянтов на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ. $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{флок}) = 5 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$; pH 7,0; $\tau = 30 \text{ мин}$; флокулянты: M156 – анионный; Z8140 – катионный; M351 – неионогенный.

Установлено, что максимальная степень извлечения частиц УНЧ, стабилизированных в Катиноле, при добавлении флокулянта достигает значений 75-84% вне зависимости от природы флокулянта. В водном растворе анионного ПАВ NaDDS частицы УНЧ извлекались на 76-79% только в присутствии катионного Zetag 8140 и неионогенного Magnafloc 351 флокулянтов. Кроме того, было отмечено, что природа флокулянта влияет на кинетику электрофлотационного процесса. Катионный флокулянт позволяет извлекать частицы УНЧ за 5 минут электрофлотации, тогда как

неионогенный флокулянт тормозит процесс – частицы УНЧ извлекаются достаточно полно только за 20 минут.

Проведенные исследования показали, что на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ влияет природа ПАВ, в котором частицы были стабилизированы, но никак не влияет значение pH водного раствора. Также было установлено, что катионный флокулянт Zetag 8140 интенсифицирует процесс и улучшает эффективность электрофлотационного извлечения частиц УНЧ.

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0169.

Литература

1. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. Стр. 27-47.
2. Десятов А.В., Колесников В.А., Крюков А.Ю., Милютин А.Д., Колесников А.В. Исследование электрохимического поведения макетных образцов накопителей энергии с углеродными электродами // Теор. осн. хим. техн. 2016. Т.50. № 6. Стр. 645-656.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теор. осн. хим. техн. 2017. Т. 51. № 4. Стр. 361-375.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТА ТЕРМОЛИЗА СКОРЛУПЫ КОСТОЧЕК СЛИВЫ Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьянт, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
klouch@muctr.ru

Одной из плодовых культур, повсеместно выращиваемых в Республике Союз Мьянма, является слива. При консервировании, приготовлении разнообразных напитков и ряда других пищевых продуктов с использованием плодов сливы образуются значительные массы практически не находящих использования отходов в виде косточек этих плодов. Характерной особенностью является шаровая форма этих косточек размером 5-7 мм в отличие от продолговатых эллипсоидных и значительно больших по размерам косточек разновидностей этой культуры, выращиваемых в России. Наряду с этим подобные плотные материалы являются хорошим сырьем для производства активных углей [1, 2], что предопределяет целесообразность изучения указанных отходов с данной целью с привлечением доступной в условиях страны технологии их термолитического и активационного науглероживания водяным паром.

Выполненными исследованиями установлено, что рациональными условиями термолитического фрагментирования скорлупы косточек сливы являются скорость нагревания 15 °С/мин., температура 600 °С и длительность изотермической выдержки при этой температуре 10 мин. Выход карбонизата при этом близок 28 %, его структурные (суммарный объем пор V_{Σ} , объем сорбирующих пор V_s по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола) и поглотительные (адсорбция йода J_2 и красителя метиленового голубого МГ) свойства характеризуют данные таблицы 1.

Таблица 1. Технические характеристики продукта термоллиза

Показатель и его размерность	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /г	V_{SCCl_4} , см ³ /г	$V_{\text{C}_6\text{H}_6}$, см ³ /г	J_2 , %	МГ, мг/г
Величина показателя	0,68	0,09	0,06	0,18	77,1	3,5

Как видно из таблицы, карбонизат имеет преимущественно макропористую структуру с долей сорбирующих пор, несколько превышающей четверть суммарного объема. Его сравнение с карбонизатом, полученным из скорлупы орехов кокоса [3], указывает лишь на превосходство последнего в величинах V_{Σ} (в 4 раза) и $V_{\text{H}_2\text{O}}$, (в 1,7 раза), а также на заниженную величину поглощения (в 1,9 раза), что позволяет надеяться на успешные результаты при активации первого водяным паром.

Литература

1. Определение физико-химических и адсорбционных характеристик нового активированного угля из косточек урюка [Электронный ресурс], режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/4373> (дата обращения: 30.10.2017).
2. Получение карбонизованных сорбентов [Электронный ресурс], режим доступа: <http://helpiks.org/3-96300/html> (дата обращения: 01.11.2017).
3. Со Вин Мьянт Переработка скорлупы орехов кокоса Республики Союз Мьянма в активные угли // Дисс. к.т.н., М.: 2017. – 226 с.

НАНОПОРИСТЫЕ ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Минаева А. Д.¹, Конькова Т. В.¹, Власова Т. Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

²Российский университет кооперации, Мытищи, Московской обл.
amina5595@inbox.ru

Основная масса воды, потребляемая предприятиями текстильной промышленности, приходится на красильно-отделочные производства. Наибольшую экологическую нагрузку на стоки дает незафиксированная часть красителей, среди которых выделяют два основных: азо- и арилметановые. Они отличающиеся высокой токсичностью и стойкостью к биоразложению. Очистка сточных вод от органических красителей является актуальной задачей. Одним из известных эффективных методов очистки сточных вод от органических соединений является каталитический, который заключается в их окислении до диоксида углерода и воды с помощью пероксида водорода. Цель работы: синтез и исследование катализаторов на основе природных слоистых алюмосиликатов в процессе окисления органических красителей на примере синопсала голубого.

Катализаторы получали путем модифицирования природного алюмосиликатного сырья методом пилларирования. Объектами модифицирования служили образцы природных алюмосиликатов: месторождения “Поляна” (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 50–60% (П), Таганского месторождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90–95% (Т), которые в свою очередь отличались содержанием железа. Непилларированные образцы были подвергнуты

термической обработке для фиксации активного компонента. Обозначения в образцах: нижний индекс исх. обозначает немодифицированные образцы, прошедшие термообработку, а п-пилларированные; цифровой индекс свидетельствует о содержании железа.

По результатам низкотемпературной адсорбции азота в процессе модифицирования удельная поверхность возросла в 2 раза от 52 м²/г до 108 м²/г у Таганских алюмосиликатов и от 64 м²/г до 84 м²/г у Белгородских, при этом образцы Т обладают практически микропористой структурой. Видно, что пилларирующий эффект прямо пропорционален содержанию монтмориллонита в природном сырье.

Элементный состав определяли рентгенофлуоресцентным методом. Как показали результаты анализа, после модифицирования в образцах Таганского месторождения произошло уменьшение содержания щелочных и щелочно - земельных элементов и увеличилось содержание алюминия, что косвенно подтверждает образование алюминий - оксидных столбцов. У образца Белгородского месторождения также наблюдается снижение содержания Na, K, Ca и Mg, при этом содержание алюминия увеличилось. Значительно меняется содержание железа у Таганских алюмосиликатов. В таганских алюмосиликатах железо находится, преимущественно в ионообменной форме, поэтому в результате пилларирования его содержание уменьшается значительно (Тисх.7,4 – Тп.4,7 и Тисх.5,5 – Тп.3,6). В то время как, у Белгородских алюмосиликатов железо находится в изоморфной форме, следовательно его снижение менее значительно (Писх. 4 – Пп.3,7).

Окисление сиозола при T=60 °С. В качестве окислителя использовали пероксид водорода, концентрация растворов составляла 20 мг/л, 5 г/л, рН=3.

Эффективность процесса обесцвечивания определяется с одной стороны содержанием активного компонента, с другой стороны текстурными характеристиками. Кинетические кривые свидетельствуют, что в результате модифицирования скорость процесса в основном увеличивается за счет улучшения текстурных характеристик, несмотря на то, что уменьшается содержание железа в процессе пилларирования. Однако в целом за 45 минут контакта в присутствии как модифицированных, так и немодифицированных образцов раствор красителя полностью обесцветился. Следует отметить, что вымывание активного компонента в раствор из катализаторов в процессе деструкции красителя было незначительным, концентрация ионов железа не превышала предельно допустимой концентрации.

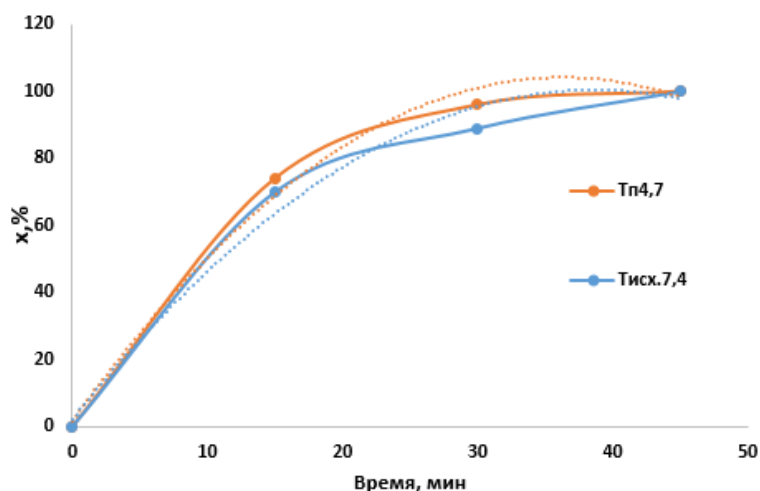


Рис. 1. Зависимость степени обесцвечивания раствора сиозола голубого от времени в присутствии катализаторов Тисх.7,4 и Тп4,7.

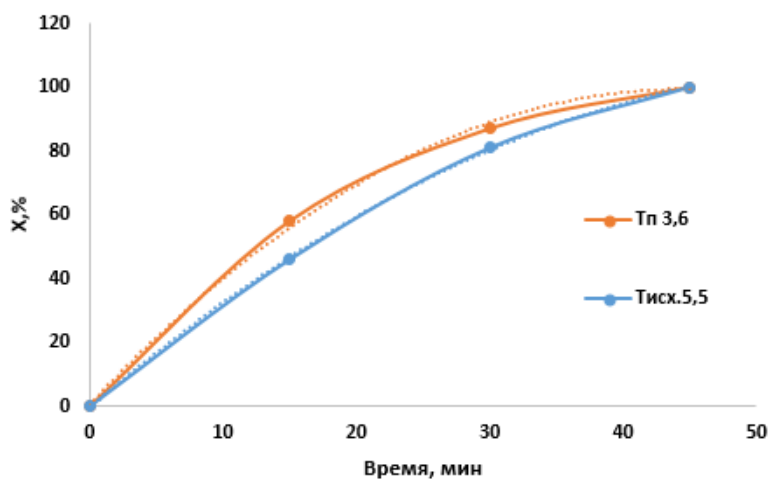


Рис. 2. Зависимость степени обесцвечивания раствора синезола голубого от времени в присутствии катализаторов Тисх.5,5 и Тп3,6.

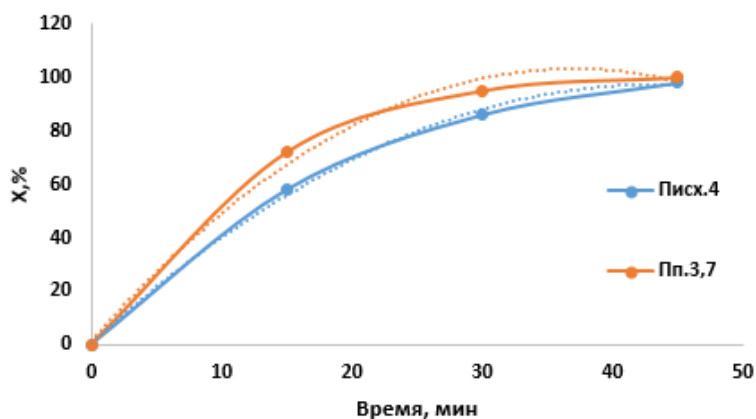


Рис. 3. Зависимость степени обесцвечивания раствора синезола голубого от времени в присутствии катализаторов Писх.4 и Пп3,7.

Таким образом, катализаторы на основе природных алюмосиликатов являются эффективными наноматериалами для очистки сточных вод от органических красителей.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Митрофанов А.А., Оленева П.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
mitrofanov_a@icloud.com

В рамках данной работы был разработан новый подход к синтезу квантовых точек халькогенидов кадмия, основанный на принципах «зеленой химии», заключающийся в растворении прекурсоров в высококипящем органическом растворителе без использования токсичных растворителей и стабилизирующих агентов. Исследование фазового состава полученных образцов с помощью рентгеновской дифракции. С использованием формулы Шеррера был рассчитан размер кристаллитов, который

составил 2 нм. Оптические свойства квантовых точек были исследованы с помощью спектроскопии поглощения и люминесценции. Были измерены квантовый выход и среднее время жизни люминесценции наночастиц. Размеры частиц были оценены из микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, а также по уравнению Брюса, связывающему ширину запрещенной зоны полупроводника с линейными размерами. Полученные данные хорошо согласуются друг с другом и свидетельствуют о том, что размер полученных квантовых точек находится в диапазоне 3–4 нм.

Для определения количественного состава наночастиц впервые был использован метод высокотемпературной масс-спектропии. В масс-спектрах пара над CdSe в температурном интервале от 650 до 940 К были обнаружены пики, соответствующие ионам Cd^+ , Se^+ , Se_2^+ и CdSe^+ . График зависимости относительных интенсивностей от времени испарения представлен на рисунке 1.

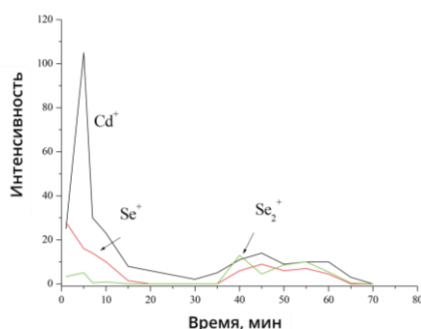
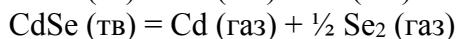
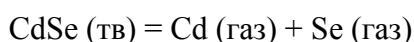


Рис. 1. График зависимости ионных токов Cd^+ , Se^+ и Se_2^+ от времени испарения

Как можно видеть, испарение CdSe является инконгруэнтным. Для подтверждения количественного состава наночастиц CdSe были вычислены площади под каждой из кривых. Экспериментальное соотношение равно 1,364, а теоретическое — 1,424, относительная ошибка составляет 4%. Этот результат соответствует мольному соотношению Cd:Se 1:1.

Испарение CdSe может быть описано следующими уравнениями:



Этот результат согласуется с результатами работ других авторов [58–60] за исключением появления в масс-спектре иона CdSe^+ . Этот факт можно объяснить наноразмерностью образца. Известно, что относительное количество ассоциатов выше для наноразмерного материала, чем для материалов обычного размера.

Литература

1. Berkowitz J., Chupka W.A. Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1966. Vol. 45, № 11. P. 4289–4302.
2. Givargizov E.I., Babasian P.A. Vaporization mechanism and kinetics of AIBVI compounds // J. Cryst. Growth. 1977. Vol. 37, № 2. P. 129–139.
3. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass spectrometric and Knudsen-cell vaporization studies of group 2B-6B compounds // Trans. Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry, 1963. Vol. 59, P. 2851.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

Моисеева Т.А.¹, Григорьев М. Н.², Мясоедова Т.Н.²

¹ФГБУ "ЧерАзтехмордирекция", Таганрог, Россия

²Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

gregoryevmikhail@mail.ru

В настоящее время электропроводящий полимер полианилин (ПАНИ) и композиты на его основе занимают лидирующее положение по числу публикаций, связанных как с исследованием его структуры и свойств, так и возможностями практического применения в качестве электропроводящих и противокоррозионных пленочных покрытий, различного типа электрохромных и электролюминесцентных устройств и других электронных приборов [1].

В работе проведен анализ современных научных публикаций и показаны перспективы применения композитных материалов на основе полианилина для различных целей [2]. Синтез полианилина и композитных порошков на его основе осуществляли методом химической полимеризации анилина в присутствии соляной кислоты. В качестве неорганических добавок использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, как источник атомов циркония, и тетраэтоксисилан (ТЭОС), как источник атомов кремния. Указанные добавки вводили на стадии полимеризации анилина. В результате были получены ПАНИ и композитные порошки на его основе (ПАНИ/ ZrO_x и ПАНИ/ SiO_x).

Влияние неорганических добавок на изменения в структуре чистого полианилина изучали путем измерения спектральных характеристик в УФ и видимой области. Показано, что на всех спектрах имеются два максимума поглощения в диапазоне 330–360 нм и 500–700 нм характерные для формы полианилина в виде эмеральдинового основания. Для образца, содержащего цирконий, наблюдается смещение первого максимума к 360 нм относительно чистого ПАНИ (340 нм) и композита ПАНИ/ SiO_x (340 нм). Также наблюдается смещение второго максимума относительно полианилина (620 нм) при введении соединений циркония (600 нм) и кремния (590 нм).

Оценка удельной площади поверхности методом БЭТ (Брунауер, Эммет и Теллер) показала, что площадь удельной поверхности составляет 85,5 м²/г и 146,05 м²/г для образцов ПАНИ/ SiO_x и ПАНИ/ ZrO_x , соответственно. Данные показатели на 28 и 54 % выше по сравнению с чистым ПАНИ (66,8 м²/г).

Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован для оценки термической стабильности образцов. Так, термическая стабильность повышается по сравнению с чистым полианилином на 8 и 74,5 °С при введении соединений кремния и циркония, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.575.21.0126 (уникальный идентификатор проекта RFMEF157517X0126).

Литература

1. Chena P.Y., Lee C.P., Vittal R., Ho K.C. A quasi solid-state dye-sensitized solar cell containing binary ionic liquid and polyaniline-loaded carbon black // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 11. P. 3933-3940.
2. Сапурина, И.Ю. Полианилин для защиты металлов от коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2003. Т. 5. С. 2-9.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ

Моисеева Л.В.^{1,2}, Бреховских М.Н.¹, Батыгов С.Х.², Жидкова И.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
mbrekh@igic.ras.ru

Активированные РЗ ионами фторидные стекла с более широким ИК диапазоном пропускания по сравнению с оксидными стеклами являются перспективным материалом для создания источников когерентного излучения в широкой спектральной области от УФ до среднего ИК диапазона и представляют интерес для ИК лазеров и апконверсионных лазеров из-за малых безызлучательных потерь. К подобным материалам относятся фторцирконатные стекла в системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN), которые обладают низкочастотным фононным спектром ($<580\text{ cm}^{-1}$) и высокой изоморфной емкостью редкоземельных активаторов. В настоящее время значительный интерес представляют прозрачные стеклокристаллические материалы с активированными РЗЭ нанокристаллическими фазами выделения для создания эффективных люминофоров. Например, стекла и стеклокерамика, активированные Eu^{+2} , оказались перспективными кандидатами в качестве матриц для рентгеновских экранов, используемых для визуализации рентгеновского излучения [1].

Состав фторцирконатных стекол модифицировали путем частичного замещения катионов Zr^{4+} и анионов F^- более тяжелыми катионами Hf^{4+} и анионами Cl^- и Br^- . Добавление ионов хлора и брома в матрицу фторидного стекла несколько снижает характеристические температуры T_g и T_x полученных стекол, и на кривых ДТА появляется низкотемпературный пик кристаллизации T_{x1} , очевидно, связанный с выделением из стекла хлор- или бром-содержащей кристаллической фазы при нагревании (Рис. 1).

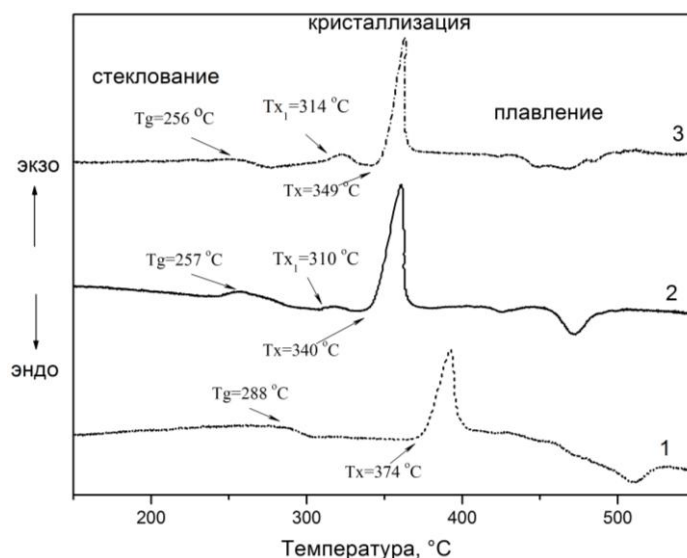


Рис. 1. Кривые ДТА стекол:
 1 – $58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
 2 – $58HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
 3 – $58ZrF_4 \cdot 15BaF_2 \cdot 5BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$

Эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением $Cl(Br)/F$ показали, что концентрация хлора и брома лимитируется частичной кристаллизацией расплавов

при охлаждении. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторид-хлоридной системе при соотношении Cl(Br)/F менее 1/8 и во фторид-бромидной системе – менее 1/15. Необходимо отметить, что при совместном введении хлора и брома в одинаковой концентрации максимальное их соотношение было близко к значениям для фторидхлоридных стекол, что указывает на улучшение стеклообразования вследствие эффекта смешения анионов.

Процесс кристаллизации стекол изучен методами ДТА и РФА. РФА стекол, термообработанных в области различных температур кристаллизации, показывает, что низкотемпературный пик вызван выделением кристаллов BaCl₂ для фторидхлоридных стекол, кристаллов BaBr₂ для фторидбромидных стекол, а в хлор-бромзамещенных стеклах фазами выделения являются кристаллы BaBrCl и BaBr_{1.333}Cl_{0.667}. Термообработка при температуре, близкой к температуре основного пика кристаллизации, приводит к образованию стеклокристаллических образцов сложного фазового состава.

По данным оптической микроскопии и РФА полученная прозрачная стеклокерамика имеет кристаллические хлоридные и бромидные фазы выделения со средним размером частиц около 20 нм в количестве 2-5 %.

В настоящей работе изучена люминесценция ионов европия в полученных стеклах и стеклокерамике. Люминесценция Eu²⁺ в стеклах отсутствует, несмотря на то, что измерения ЭПР подтвердили присутствие двухвалентного европия в этих стеклах. Спектры люминесценции этих стекол содержали линии Eu³⁺, что указывает на частичное окисление двухвалентного европия в процессе синтеза стекла.

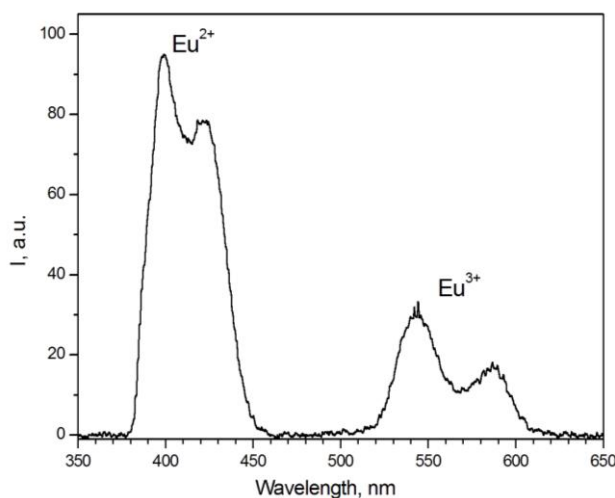


Рис. 2. Спектр люминесценции образца состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 1\text{EuF}_2$ после термообработки

Отсутствие люминесценции Eu²⁺ связано с ионизацией возбужденных ионов в результате переноса электрона с возбужденного уровня иона Eu²⁺ к соседнему иону Zr⁴⁺ или Hf⁴⁺. Обратимый перенос электрона сопровождается рассеянием энергии возбуждения Eu²⁺ в результате ионных перестроек в промежуточных конфигурациях на разных стадиях переноса электрона. Однако во фторцирконатной стеклокерамике с частичным замещением ионов фтора ионами хлора или брома обнаружена интенсивная люминесценция ионов Eu²⁺, характерная для перехода 5d-4f (Рис. 2). Наличие люминесценции обусловлено присутствием ионов Eu²⁺ в кристаллических фазах BaCl₂ или BaBr₂, образующихся в результате температурной обработки стекла.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-02507.

Литература

- Schweizer S., Johnson J. A. Fluorozirconate-based glass ceramic X-ray detectors for digital radiography // Radiation Measurements. 2007. Vol. 42. P. 632-637.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$

**Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г.,
Кузнецов Н.Т.**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
artyom.nano@gmail.com

Проблема получения новых чувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему привлекает внимание ученых и технологов. Создание энергоэффективных компактных датчиков для определения содержания кислорода на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС в настоящее время приобретает все большую актуальность.

В качестве рецепторных материалов резистивных датчиков, как правило используются оксидные наноматериалы, обладающие большой долей нестехиометрии по кислороду и дефектов в кристаллической решетке, такие как TiO_2 и CeO_2 , или ионные проводники, такие как ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 [1].

Целью данной работы являлось получение золь-гель методом 2D-наноматериалов $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ (где $x=0\div 0.5$) на специальных подложках и изучение их газочувствительных свойств в средах с разной влажностью.

Тонкие наноструктурированные плёнки всех составов показали хороший воспроизводимый отклик на кислород в широком диапазоне концентраций 0,4÷20% при рабочей температуре 400 °С. При увеличении содержания влажности в воздушной среде с 0 до 25, 50, 75 и 100% в среднем наблюдается снижение отклика R_g/R_{Ar} на 13, 18, 21 и 23%, соответственно. На рис. 1 (а) представлены данные о чувствительности к кислороду при разных концентрациях, (б) – воспроизводимость сигнала на 10% O_2 при различном содержании H_2O в атмосфере, для образца состава 0.1 ZrO_2 -0.9 CeO_2 .

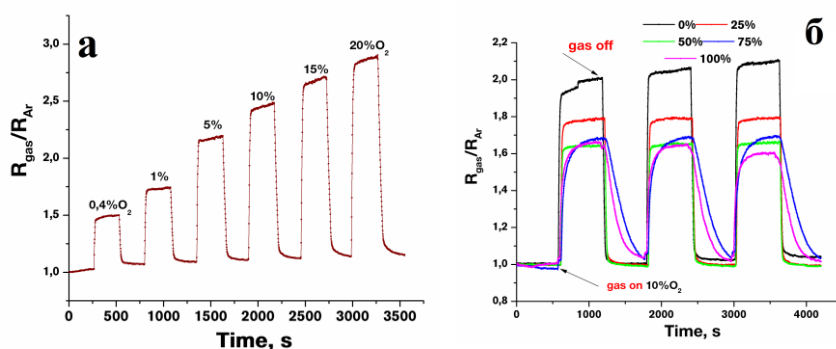


Рис.1 Отклики на кислород образца состава 0.1 ZrO_2 -0.9 CeO_2 при рабочей температуре 400 °С: а-чувствительность, б-воспроизводимость сигнала на 10% кислород при разной влажности

Таким образом, золь-гель методом получены 2D-наноматериалы составов $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ (где $x=0\div 0.5$), способные детектировать кислород в широком диапазоне концентрация при относительно невысокой рабочей температуре 400°С. Изучено поведение сигнала при детектировании кислорода при различной влажности.

Литература

1. N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, "Production of 8%Y₂O₃-92%ZrO₂ (8YSZ) thin films by sol-gel technology," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 7, pp. 878–886, 2015.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И МАРГАНЦЕМ Морозов А.Р.¹, Фадеев А.Б.², Каменчук И.Н.³

¹ «Неомикал», Москва, Россия

² ООО «ПКБ Асептика», Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
kamenc-irina@yandex.ru

В настоящее время серьезной проблемой является сброс большого количества сточных вод, содержащих разнообразные органические примеси, плохо поддающихся биохимическому разложению. К таким примесям относятся неионогенные ПАВ, сброс которых производится с промышленных предприятий, где ПАВ являются побочными продуктами синтеза органических соединений, выступают в роли катализатора-стабилизатора или применяются в качестве реагента для обработки помещений. Кроме того, сбрасываются стоки с предприятий, выполняющих бытовую функцию.

Существует большое разнообразие методов удаления их из промышленных стоков, одним из которых является адсорбция или ее сочетание с окислительной деструкцией с образованием легко биохимически разлагаемых соединений [1,2].

В качестве эффективных адсорбентов используют активные угли различных марок, наиболее активными окислителями служат озон и пероксид водорода. Предпочтение с нашей точки зрения следует отдать пероксиду водорода из-за возможности создания в очищаемой воде достаточно разнообразных по величине концентраций. Содержание озона ограничено его растворимостью в воде. Кроме того, технология с его использованием достаточно энергозатратна.

Целью настоящей работы явилась оценка возможности использования широко распространенных марок отечественных активных углей, модифицированных железом и марганцем, для окисления в растворе неионогенных ПАВ типа неололов (АФ₉-10) пероксидом водорода. Предложено в качестве источника железа и марганца использовать стоки предприятия «Тула-Чермет». Стоки из точки отбора «Озеро», как показал их анализ, содержат, около 0,5 г/л железа и 2,6 г/л марганца.

Путем пропитки образцов активных углей марок БАУ и АГ-3 указанными стоками, последующей обработки их 0,1 N раствором NaOH при pH=10 и сушки при 105 °С получили образцы катализаторов, содержащих по 4 мг/г железа и 20 мг/г марганца в угле БАУ и 25 мг/г марганца в угле АГ-3.

Выбор этих марок углей для исследования обосновали предварительным измерением изотерм адсорбции неионогенного ПАВ неолола АФ₉-10 в области его равновесных концентраций > ККМ - 50 мг/л [3]. Наибольшей адсорбционной способностью по данному ПАВ обладал уголь БАУ. Изотерма неолола на данном угле имела форму, характерную для полимолекулярной сорбции. Сорбция неолола в порах угля АГ-3 проходила по мономолекулярному механизму. Величина адсорбции неолола при равновесной концентрации 50 мг/л составила для угля БАУ 90 мг/г, для угля АГ-3 она не превышала 20 мг/г.

Полученные образцы модифицированных активных углей испытывали на способность разлагать пероксид водорода в статических и динамических условиях. Ранее аналогичные испытания прошли также не модифицированные угли тех же марок [4]. Концентрацию окислителя в растворах определяли йодометрически [5].

Опыты показали, что модифицированный уголь БАУ на 7 % отн. эффективнее угля АГ-3 и почти вдвое лучше по сравнению с исходным образцом угля той же марки

За 30 минут контакта данного угля с раствором пероксида водорода с начальной концентрацией 150 мг/л его концентрация снижалась на 70 отн.%, что почти вдвое лучше по сравнению с исходным образцом.

Испытания эффективности модифицированного угля БАУ в динамических условиях проводили путем пропускания раствора пероксида водорода с концентрацией 150 мг/л с расходом 0,478 л/час через термостатированную при 70°C колонку со слоем угля массой 2 г и высотой 4 см. Через каждые 13 мин в течение 6 часов на выходе из слоя отбирали по 100 мл пробы очищенного раствора для анализа на остаточное содержание H_2O_2 . Установлено, что в данных условиях средняя концентрация H_2O_2 за слоем модифицированного угля не превышала 1 мг/л, для не модифицированного образца она было выше 3,5 мг/л.

Аналогичные опыты при тех же условиях провели на смешанных растворах, содержащих 150 мг/л пероксида водорода и 51 мг/л неонла АФ9-10. Установили, что в течение 4,5 часов непрерывной работы слоя угля, модифицированного железом и марганцем, на выходе из установки наблюдали постоянную концентрацию ПАВ в растворе, не превышающую 0,5 мг/л. Степень удаления ПАВ составляла 99 отн.%. Остаточная концентрация пероксида в растворе находилась в среднем на уровне >1 мг/л. Степень разложения окислителя также не превышала 99 % отн. При работе на таком же слое исходного угля БАУ наблюдали постепенный рост остаточной концентрации ПАВ в растворе за слоем и ее колебания во времени. Лишь через 150 минут работы слоя исходного угля остаточная концентрация неонла за слоем стабилизировалась на уровне 10 мг/л, окислитель разлагался до 4 мг/л. Степень очистки раствора от ПАВ не превышала 80 % отн.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что металлургические стоки, содержащие железо и марганец, можно с успехом использовать для получения адсорбентов-катализаторов процесса окислительной деструкции неионогенных ПАВ пероксидом водорода. Плюсом использования пероксида водорода в качестве окислителя является исключение необходимости регенерации слоя катализатора от органических загрязнителей и продуктов их разложения.

Литература

1. Кошкина Л.Ю. Исследование процесса очистки СВ от НПАВ в угольных биосорберах.// Автореферат диссертации, Казань: 2000, 18 с.
2. Гончарук В. В., Вакуленко В. Ф., Клименко Н. А., Швадчина Ю. О., Самойленко Л. С., Сидоренко Ю. В., Топкин Ю. В. Выбор режимов окислительной обработки растворов НПАВ с последующей биосорбцией на активном угле. Химия и технология воды. 2005. 27, N 1, с. 3-20.
3. Курилкин А.А., Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Адсорбция неионогенных поверхностно активных веществ типа неонла АФ9-10 на активных углях различных марок. / Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., том XXII, № 13. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.- с.
4. Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Адсорбционно-каталитическая очистка воды от неионогенных ПАВ с применением пероксида водорода и

- активного угля. / Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр., том XX, № 6 (64). М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006.- с.28-33.
5. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н., Курилкин А.А. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок. Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр., том XXVIII, №5. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.- с.50-53.
 6. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. М: "Высшая школа" 2004.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Койфман О.И., Агеева Т.А., Ларин А.Н., Шабунин Е.К.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kraska@isuct.ru

Водоразбавляемые олигомерные плёнкообразователи для электроосаждения являются полиэлектролитами. Их водные растворы в диапазоне рабочих значений концентрации и величины рН имеют коллоидную природу [1]. Известные в настоящее время водоразбавляемые лакокрасочные материалы, используемые для анодного электроосаждения, имеют высокую температуру формирования покрытий (180...200 °С). В связи с этим целью исследования является снижение энергоёмкости получения полимерных электроосажденных пленок.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенной проблемы является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок. При введении любых модифицирующих добавок в состав водоразбавляемых композиций, наносимых методом электроосаждения, необходимо соблюдать ряд специфических требований. Введение добавок не должно изменять в определённых пределах свойств водных олигомерных композиций, таких как электропроводность, величина рН, агрегативная и седиментационная устойчивость системы; не должна также ухудшаться их рассеивающая способность. В связи с этим технология введения водонерастворимых добавок-модификаторов должна предусматривать их внедрение в гидрофобное ядро мицеллы плёнкообразователя, а не в водную фазу. Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность сольбилизовать гидрофобные вещества, что и было положено в основу данной разработки [2].

Модельным плёнкообразователем для анодного электроосаждения был выбран лак КЧ-0125, основным компонентом которого является малеинизированный полибутадиеп. В качестве модификаторов использовались кобальтовый (II) комплекс феофитина «а» (CoPh) и медный (II) комплекс метилфеофорбида «а» (CuMPP). Концентрация вводимой добавки не превышает 10^{-4} г/л.

Сравнительные спектры отражения водоразбавляемых композиций без модификаторов и с модификаторами, снятые на приборе SHIMADZU UV-2550 (Япония), показывают включение CoPh ($\lambda = 652$ нм) и CuMPP ($\lambda = 672$ нм) в состав плёнкообразователя в рабочих композициях, используемых при электроосаждении.

Устойчивость коллоидных систем и их электрофоретическая подвижность характеризуется величиной ζ -потенциала. Сравнительные исследования ζ -потенциала модифицированных и немодифицированных композиций проводились на приборе

ZetaSizerNano ZS. Полученная зависимость изменения ζ -потенциала от концентрации раствора является типичной для коллоидных систем.

Зависимость изменения величины рН растворов при разбавлении $pH = f(C)$ носит экстремальный характер. При разбавлении водой происходит перестройка мицеллы, вследствие чего её диффузный слой расширяется. Это способствует переходу всё большего числа противоионов R'_3N^+H из адсорбционного слоя в диффузный. Концентрация их в дисперсионной среде увеличивается. Одновременно с этим увеличивается число свободных зарядов карбанионов $RCOO^-$ на поверхности мицеллы.

Вискозиметрические исследования разбавленных водных растворов не модифицированной и модифицированной композиций показали, что введение модификаторов не изменяет аномального вида концентрационной зависимости приведённой вязкости $\eta_{уд}/C = f(C)$, характерного для водных растворов полиэлектролитов.

Исследования концентрационных зависимостей изменения величин ζ -потенциала, рН раствора и приведённой вязкости $\eta_{уд}/c$ показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем. Все это позволяет предложить наиболее вероятную схему строения коллоидной частицы водоразбавляемого плёнкообразователя, которая включает именно в гидрофобное ядро исследуемые модификаторы (Рис. 1).

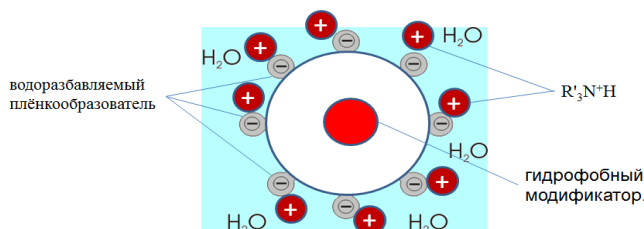


Рис. 1. Схема строения мицеллы в модифицированной композиции.

Изучение каталитической активности кобальтового (II) комплекса феофитина «а» и медного комплекса метилфеофорбида «а» при отверждении электроосаждённых покрытий проводилось с использованием метода определения содержания гель-фракции (G) покрытий в экстракторе Сокслета. Сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние металлопорфиринов на процесс отверждения покрытий

Режимы отверждения		Содержание G-фракции (%) в покрытиях на основе:		
Температура, °С	Время, мин	КЧ-0125	КЧ-0125 + CuMPР	КЧ-0125 + СоPh
180	30	83,5	87,9	96,1
160	30	57,5	79,2	93,1

Возрастание величины гель-фракции покрытий указывает на углубление процессов структурирования электроосаждённых плёнок. Поэтому использование указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения позволяет варьировать температурой или продолжительностью структурирования электроосаждённых пленок, а, следовательно, и снижать энергоёмкость их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

Литература

1. Г.Н. Беспалова, А.Н. Ларин, Т.А. Агеева, А.К. Морохина, К.Е. Моисеева. Использование метода локальной рН-метрии при исследовании процесса электроосаждения модифицированных олигомеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2014. 5 (35). С. 46-49.
2. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н. Коллоидно-химическая модификация водоразбавляемых пленкообразователей. // Известия вузов. Химия и химическая технология. Вып. 7. Т. 51. С. 50-52.

ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА НА КОРНЕОБРАЗОВАНИЕ ПШЕНИЦЫ Муханбетжанова К. Т.¹, Шептор А.С.², Годымчук А.Ю.^{1,3,4}, Куровский А.В.²

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

³НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

⁴ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия
karlam1994@mail.ru

Последние десятилетия характеризуются интенсивным применением наночастиц (НЧ) в различных сферах народного хозяйства, поэтому их производство постоянно растет, что увеличивает число источников выделения НЧ в окружающую среду. К наноматериалам относят изолированный твердофазный объект, имеющий отчетливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого по одному из измерений составляет от 1 до 100 нм [1].

Известно, что растения способны в больших количествах накапливать НЧ [2-3], что определяет их транслокацию по цепи питания [4]. В тоже время НЧ можно использовать повышения урожайности и стрессоустойчивости сельскохозяйственных растений к неблагоприятным факторам окружающей среды [5]. Например, содержание цинка в наземных частях бобовых и злаковых растений составляет 15-60 мг/кг сухой массы. Цинк участвует в образовании триптофана и катионы цинка активируют рост растений. Однако, до сих пор недостаточного знаний о влиянии наночастиц цинка на корнеобразование многих растений.

Целью настоящей работы являлось оценить влияние размера и состава частиц цинка на корнеобразование растений.

В качестве объектов исследования выбраны нанопорошки ZnO (средний размер 40, 100 и 200 нм), полученных плазмохимическим методом, и наночастицы Zn (80 нм), полученные с помощью электрического взрыва проволоки. В эксперименте для сравнения использовали соль ZnSO₄. В работе готовили суспензии наночастиц (или раствор соли) с концентрацией по цинку 100 мг/л. Суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут (мощность 50 Вт).

В эксперименте 25 семян пшеницы положили в чашку Петри с расстоянием 0,1-1,0 см между солями фильтровальной бумаги, затем смачивали систему путем добавления 7 мл суспензии (рис.1а). Далее закрытые чашки Петри выдерживали в термостате при температуре 25 °С в термостате в течение 48 часов. После выдержки в термостате проросшие зерна (рис.1б) фотографировали на черном фоне, изображения обрабатывали с помощью программы CorelDRAW X7 (64-Bit).

Показано, что форма добавленного цинка и размер частиц оказывают сильное влияние на длину проросшего корня. Согласно результатам экспериментов, в водной среде (без добавления цинка) длина корня имеет максимальное значение (30,2 мм, табл.1). В присутствии ионов Zn^{2+} длина корня уменьшилась на 33%. При добавлении цинка в форме металла (Zn, 60 нм) и оксида (ZnO, 20 нм) степень подавления роста корня ослабевает.

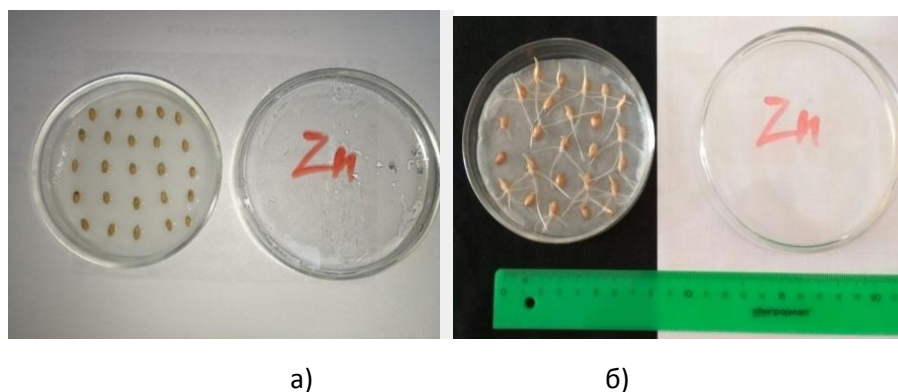


Рис.1. Фотографии исходных (а) и проросших через 48 часов (б) зерен пшеницы (суспензия Zn, 60 нм).

Таблица 1. Длина проростка пшеницы

Тест-среда	H ₂ O	ZnSO ₄	Zn, 60 нм	ZnO, 20 нм	ZnO, 100 нм	ZnO, 200 нм
Длина корня, мм	30,2±6,8	20,4±2, 7	24,0±3,6	22,7±4,8	19,6±4,1	18,9±4,8

Очевидно, что при выбранной концентрации цинка независимо от размера наночастиц окисленная форма цинка оказывает более сильное воздействие на прорастание семян. Так, при добавлении наночастиц ZnO длина корня составляет 18...22 мм, а Zn – 24 мм. Отсюда можно сделать вывод о том, что окисленная форма наночастиц цинка оказывает более сильное токсическое действие.

На примере наночастиц ZnO показано, что с уменьшением среднего размера частиц влияние цинка на прорастание зерен пшеницы ослабляется: так, в ряду 20...100...200 нм, длина корня уменьшается и составляет 22...19...18 мм, соответственно.

Литература

1. Мазуренко В.В. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии, Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2009. 109 с.
2. De la Torre-Roche R. Impact of Ag nanoparticle exposure on p,p'-DDE bioaccumulation by Cucurbita pepo (Zucchini) and Glycine max (Soybean) // Environ. Sci. Technol., 2013. Vol.47. p.718-725.
3. Zhu H. Uptake, translocation and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants // J. Env. Monitoring. 2008. Vol.10. p. 713-717.
4. Моргалев Ю.Н., Биотестирование наноматериалов: о возможности транслокации наночастиц в пищевые сети // Российские нанотехнологии, 2010. Т.5. №11. с. 131-135.
5. Федоренко В.Ф. Нанотехнологии и наноматериалы в агропромышленном комплексе. М.: ФГБНУ «Росинформагротех». 2011. 312 с.

К ОЦЕНКЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА СТЕБЛЕЙ И КОРНЕВИЩ ХЛОПЧАТНИКА Мьят Мин Тху, Мин Тху, Со Вин Мьянт, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
klouch@muctr.ru

Одной из культур, выращиваемых на плантациях Республики Союз Мьянма, является хлопок. В хлопчатнике хлопок-сырец составляет 33 % его массы и более 50 % в ней представлено растительной (в основном стеблевой) частью, называемой гуза-пая. Образование этого крайне мало используемого отхода на 1 т хлопка составляет 0,8 т [1], что определяет его весьма значительные масштабы. В научно-технической литературе имеется информация о возможности получения из гуза-пай весьма непрочного активного угля ее пиролизом и активацией его целевого продукта водяным паром [2, 3], что предопределило целесообразность изучения с этой целью названного отхода национальной экономики.

На начальном этапе работы, основываясь на данных термографических испытаний, исследовано влияние на выход и свойства продуктов пиролиза представительного образца гуза-пай интенсивности его нагревания, конечной температуры этого процесса и длительности при ней изотермической выдержки обрабатываемого материала. Следствием этого явилось выявление рациональных условий реализации этого процесса: скорость нагрева 10 °С/мин., температура 750 °С, время выдержки 60 мин. Выход карбонизата при этом составил 31,4 %, а ряд его свойств, как адсорбента (суммарный объем пор V_{Σ} , объем сорбирующих пор V_s по парам воды, тетрахлолрметана и бензола, поглощение йода J_2 и метиленовой сини МГ), охарактеризован в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики карбонизата, полученного пиролизом гуза-пай

Обозначение показателя и его размерность	V_{Σ} , см ³ /г	V_{sH_2O} , см ³ /г	V_{sCCl_4} , см ³ /г	$V_{sC_6H_6}$, см ³ /г	J_2 , %	МГ, мг/г
Величина показателя	1,32	0,13	0,03	0,12	71,1	6,6

Как следует из данных таблицы, карбонизат принадлежит к макропористым адсорбентам с долей сорбирующих пор, составляющей около 10 %. Его сопоставление с аналогичным продуктом пиролиза гуза-пай, охарактеризованным в работе [3], свидетельствует о близости их показателей, за исключением величин поглощения J_2 и МГ, которые в работе [3] составляют 34,8 % и 14,0 мг/г соответственно, то есть отличаются примерно в два раза от данных, приведенных в таблице 1.

Литература

1. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья [Электронный ресурс], режим доступа: <https://www.booksite.ru/fulltext/rusles/gidrol/text/pdf> (дата обращения: 01.11.2017).
2. Карбонизация растительного сырья и исследование полученных материалов физико-химическими методами анализа [Электронный ресурс], режим доступа: <http://htlpiks.org/3-96312.html> (дата обращения: 01.11.2017).
3. Сербина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-пай (отхода хлопчатника). Дисс. к.т.н. М.: 1993. 223 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НА ИХ ТОКСИЧНОСТЬ

Мясников И.Ю.^{1,2}, Кляйн О.И.^{1,3}, Куликова Н.А.^{1,3}, Чернышева М.Г.¹, Бадун Г.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

³ФИЦ "Биотехнология" РАН, Москва, Россия

myasnikov751@gmail.com

Детонационные нанодиазмы получили распространение благодаря низкой начальной стоимости (как продукт утилизации взрывчатых веществ) и уникальных свойств. При многотоннажном производстве возможен риск попадания нанодиазмов в окружающую среду. Присутствующие там вещества способны изменить их начальные свойства, что будет влиять не только на поведение нанодиазмов в окружающей среде, но и на их биодоступность и токсичность [1].

В работе применяли три типа суспензий, которые готовили из порошка нанодиазмов производства НП ЗАО «Синта»: (1) суспензия нанодиазмов, приготовленная по методике [2] (ND-I); (2) ND-I, модифицированный гуминовыми кислотами угля (ND-НА); (3) порошок нанодиазмов, окисленный на воздухе при 420°C в течение 4-х часов (ND-O) и суспендированный по методике [2].

Диаметр частиц в суспензиях по данным динамического рассеяния света составлял не более 100 нм. Электрокинетический потенциал ND-I был положительным. Окисление нанодиазмов на воздухе и адсорбция на них гуминовых веществ приводят к изменению знака ζ -потенциала на отрицательный.

На всех типах нанодиазмов с применением меченных тритием веществ определены количественные характеристики адсорбции бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил] аммонийхлорида (лекарственный препарат мирамистин). Эксперимент проводили по методике, описанной в работе [2].

Оценку токсичности исследуемых препаратов осуществляли путем введения препаратов в агаризованную питательную среду. Далее на агаризованную среду помещали суспензию спор гриба *Aspergillus niger*, рост культуры проводили при 28°C в течение 4 суток. Оказалось, что все исследуемые образцы нанодиазмов в первые 24 часа замедляют рост колонии. Далее грибок адаптируется, и рост мицелия усиливается, но при этом остается ниже контрольного препарата (сусло-агар).

Было показано, что ND-НА и ND-O, обладающие отрицательным значением ζ -потенциала, лучше адсорбируют мирамистин. Кроме того, мирамистин, адсорбированный на ND-I, становился не токсичным к *Aspergillus niger*. Мирамистин, адсорбированный на ND-НА и ND-O, проявляет токсичность аналогичную свободному мирамистину. В докладе обсуждаются коллоидно-химические свойства нанодиазмов и их изменение в результате иммобилизации веществ на поверхности нанодиазмов. Рассматриваются причины проявления и отсутствия токсичности мирамистина, адсорбированного на нанодиазах

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-00765).

Литература

1. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Badun G.A., Matorin D.N., Gabbasova D.T., Konstantinov A.I., Korobkov V.I., Kulikova N.A. Humic substances alter the uptake and toxicity of nanodiamonds in wheat seedlings // J. Soils Sediments. 2016.
2. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A. Myramistin adsorption on detonation nanodiamonds in the development of drug delivery platforms // Diam. Relat. Mater. 2015. Vol. 55. P. 45-51.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ КАК КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
myachinamary@gmail.com

Дисперсии молибденовых синей представляют собой уникальный объект, что, в основном, обусловлено особенностью строения частиц дисперсной фазы. Дисперсная фаза в этих системах представлена молибденооксидными кластерами, относящимися к классу полиоксиметаллатных комплексов. Благодаря исследованиям в области синтеза комплексных соединений молибдена [1], были синтезированы кластеры различной формы: сферической, тороидальной и лимоноподобной.

В данной работе были синтезированы молибденовые сини, частицы дисперсной фазы которых представляют собой торы (см. рис. 1). Синтез синей проводили путем восстановления гептамолибдата аммония глюкозой в кислой среде. Были определены значения рН дисперсионной среды и концентрации глюкозы, при которых происходит формирование частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что формирование частиц происходит в течение некоторого периода времени, длительность которого определяется в основном значением рН дисперсионной среды.

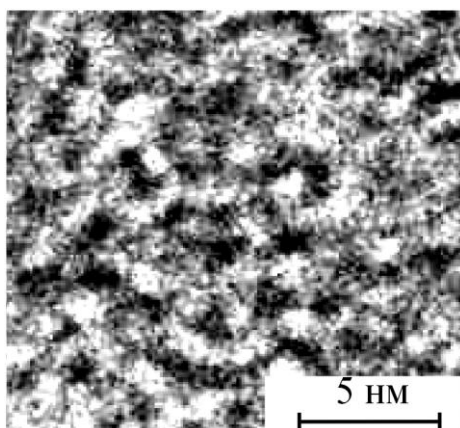


Рис. 1. Микрофотография частиц молибденовых синей, полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии

Определение основных коллоидно-химических свойств синтезированных дисперсий молибденовых синей (область рН сохранения химической и агрегативной устойчивости, диаметр частиц, устойчивость по отношению к электролитам, повторная диспергируемость) позволило установить ряд их особенностей.

Первая особенность заключается в их высокой агрегативной устойчивости. Так, например, электролитная коагуляция в присутствии индифферентных электролитов наступает только при концентрациях выше 3 М. Ксерогели, полученные сушкой зелей, обладают способностью повторного диспергирования с образованием устойчивых дисперсий. Вторая особенность заключается в том, что уменьшение концентрации дисперсной фазы приводит к деструкции молибденооксидных кластеров, сопровождаемое образованием растворимых форм. Такое поведение дисперсной системы при ее разбавлении может быть связано со смещением равновесия нанокластер – растворимая форма.

Литература

- Müller A., Reuter H., Dillinger S. Supramolecular inorganic chemistry: small guests in small and large hosts // *Angewandte Chemie International Edition*. 2001. Vol. 34. p. 2328 – 2361.

ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ РАЗДЕЛКИ ДРЕВЕСИНЫ ПУИНКАДО

Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
klouch@muctr.ru

Отходы разделки древесины пуинкадо (железного дерева) в лесопильных, деревообрабатывающих, мебельных и смежных производствах Мьянмы представлены большими массами, делающими целесообразность их эффективной утилизации. Пиролизом этих отходов и активацией его науглероженного продукта водяным паром получен активный уголь, свойства которого (суммарный объем пор V_{Σ} , объем сорбирующих пор V_s по парам воды, тетраоксида углерода и бензола, поглощательная способность по йоду J и метиленовой сини $MГ$, влажность W , зольность A , прочность при истирании Π и насыпная плотность ρ) охарактеризованы в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики активного угля на основе железного дерева

Показатель и его размерность	V_{Σ} , см ³ /г	V_{sH_2O} , см ³ /г	V_{sCCl_4} , см ³ /г	$V_{sC_6H_6}$, см ³ /г	J , %	$MГ$, мг/г	Выход, %	W , %	A , %	Π , %	ρ , г/см ³
Значение показателя	1,57	0,13	0,67	0,78	98,1	400	40,4	1,4	5,0	3,0	0,17

На рис. 1 сопоставлена поглощательная способность этого угля с таковой углей на кокосовой и березовой основе при извлечении ими паров бутанола из их смесей с воздухом.

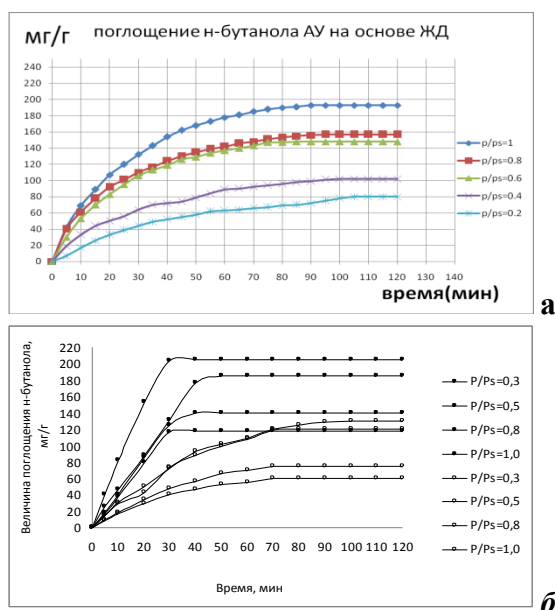


Рис. 1. Кинетика адсорбции при 20 оС паров бутанола из воздуха активными углями на основе: а – древесины пуинкадо, б – кокосовой скорлупы (■) и древесины березы (○)

Данные рис. 1 свидетельствуют, что по величине предельной поглотительной способности активный уголь на основе древесины пуинкадо вполне сопоставим с активным углем на кокосовой основе и превосходит активный уголь на базе древесины березы. Однако интенсивность его насыщения уступает таковой двух последних углей приблизительно в 4 и 2 раза соответственно. Тем не менее, активный уголь, полученный из древесины пуинкадо, очевидно может служить конкурентоспособным агентом в решении, в частности, природоохранных задач рекуперации паров органических растворителей.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Намакшина А.А.^{1,2}, Сахаров В.В.², Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²АО «ВНИИХТ», Москва, Россия
baskovpb@vniiht.ru

Среди разнообразия технологий получения тонкослойных покрытий аморфного/стекловидного диоксида кремния (SiO_2), основанных на химическом парофазном осаждении (CVD), золь-гель процессах и термодеструкционных методах, последние являются наименее изученными. Термическое разложение нанесенных на подложку жидкофазных прекурсоров, в виде мономеров металлоорганических соединений, осуществляется при низких температурах и, в большинстве случаев, не приводит к уплотнению нанодисперсного SiO_2 с достижением в адгезионных тонкослойных покрытиях высокого оптического качества [1]. В настоящей работе для термодеструкции использовались индивидуальные полиорганосилоксаны (от ПЭС-2 до ПЭС-5) и их смеси, включающие связи $(\text{Si-O-Si})_n$ при степени полимеризации $n = 3 \div 18$. Особое внимание уделено консолидации наноразмерного SiO_2 , образующегося при удалении органических радикалов в процессе низкотемпературного термолиза.

Синтез тонкопленочных покрытий SiO_2 включал нанесение жидкофазных прекурсоров на подложку (сталь 12X18H10T) и нагревание на воздухе термоплиты с подложками от 20 до 500 °С. Скорость подъема температуры 80-100 °С/мин. Дополнительно образцы отжигали в электропечи при 600, 700, 800 °С в течение 5 минут. Значения толщины синтезированных тонкослойных покрытий SiO_2 находились в интервале от 100 нм до 3,5 мкм. Для их изучения использовали методы спектроскопии, микроструктурного анализа и гравиметрии. Бесконтактный неразрушающий метод «on-line»-определения - в процессе термолиза - толщины нано- и микроразмерных слоев осуществлялся волоконно-оптическим спектрофотометром (AvaSpec-1050, Нидерланды) в спектральном диапазоне 300-800 нм. Толщина и относительная плотность рассчитывались по данным интерферометрических спектров отражения и гравиметрии. Поверхность образцов изучали в отраженном свете при x400 кратном увеличении (микроскоп Bresser LCD 50X-2000X, ФРГ).

В быстропротекающем (3-5 мин) процессе термолиза полисилоксанов химические процессы термораспада в основном завершаются к 300÷350 °С с образованием твердофазного аморфного покрытия SiO_2 , характеризующегося адгезионностью к подложке, сплошностью (однородностью) и интерференционным характером спектра отражения. В интервале 300-500 °С изменение толщины (δ) образующегося нанодисперсного покрытия SiO_2 следует гиперболической зависимости от температуры при скоростном нагреве (5-6 мин.). Величина δ резко уменьшается до 1,9 мкм, а

значение плотности аморфного кремнезема $\rho \approx 1,86 \text{ г/см}^3$. Возрастание величины относительной плотности от 0,88 до $1,86 \text{ г/см}^3$ отражает процесс низкотемпературной консолидации (уплотнения) структуры аморфного кремнезема в термодеструкционном покрытии. Дальнейшее повышение температуры практически не приводит к изменению толщины слоя (рис. 1а), интерференционного спектра отражения (рис. 1б) и морфологии поверхности (рис. 1в) аморфного кремнезема.

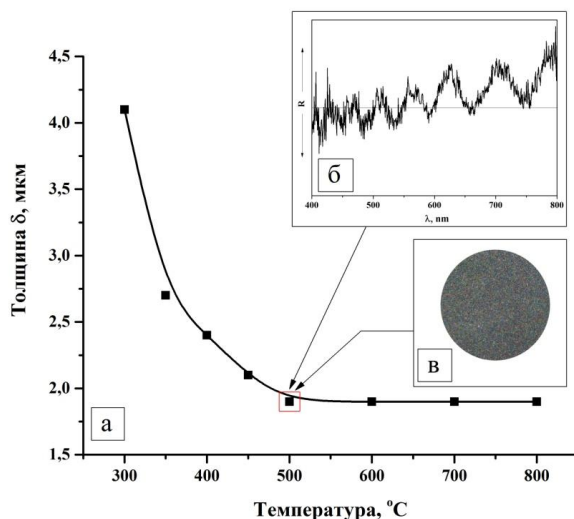


Рис. 1. Изменение характеристик тонкослойного покрытия аморфного диоксида кремния при нагревании при нагревании 300-800°C (прекурсор – раствор смеси полисилоксанов ПЭС-2 и ПЭС-5 в соотношении 3:1)

Предложенная модель низкотемпературной консолидации нанодисперсного SiO_2 включает структурирование наноразмерных (2,5-19 нм) полисилоксановых фрагментов $(\text{Si-O-Si})_n$, остающихся в процессе термодеструкции полиорганосилоксановых молекул. В полимерном остове, практически не содержащем углеводородных (C_2H_5) заместителей, обнаруживаются концевые ОН-группы. Последние, даже в ограниченном количестве, способствуют сшивке линейных структур в 3D силоксановые блоки – предтечи нанодисперсного аморфного кремнезема. При 300-400 °C «области свободного объема» еще велики, однако при 500 °C значительно уменьшаются, а значения ρ приближаются к плотности аморфного кремнезема.

Движущая сила процесса низкотемпературной консолидации нанодисперсного аморфного кремния практически «исчерпывается» при 450-500 °C. Характерно, что в CVD технологии аналогичный процесс консолидации дисперсного аморфного SiO_2 остекловыванием нано- и микроразмерных слоев происходит только при 1200-1400 °C.

В докладе также рассмотрены возможности организации - на основе термодеструкции полисилоксанов - низкотемпературного синтеза многокомпонентных покрытий на основе аморфных фаз SiO_2 , легированных оксидами изотопов Li^6 , B^{10} и др., для создания тонкослойных нейтрон-детектирующих покрытий.

Литература

- Сахаров В.В., Басков П.Б., Мосягина И.В., Фролов Н.Н., Курбаткин И.И., Муравьева Т.И., Торская Е.В., Ивкина О.В., Шарипова М.А. Химический синтез нейтрон-детектирующих ультратонких оптических материалов // Ядерная энергетика. 2012. № 4. с. 130-142

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА (Ni, Co, Fe)
Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И.**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
Chinhnhan88@gmail.com

Анализ процессов восстановления наноразмерных оксидных частиц показало, что большое влияние на процесс оказывает способ организации взаимодействия металлических наночастиц (НЧ) с газом-восстановителем [1]. Получение наночастиц Ni, Co, Fe в неподвижных слоях является технически простым методом. Однако, эти методы наталкиваются на проблему малой производительности из-за невысокой скорости восстановления [2]. Для повышения скорости процессов получения НП Ni, Co, Fe были поставлены задачи исследования процессов восстановления при размещении порошка в тонких слоях. Методы повышения производительности процессов получения нанопорошков (НП) металлов группы железа Ni, Co, Fe путем восстановления в тонких слоях основаны на следующих подходах: 1) увеличение суммарной реакционной поверхности при взаимодействии наночастиц порошков металлов с газом-восстановителем; 2) установление непрерывности процессов производства НП.

В данной главе были исследованы механизм и кинетика процессов получения НП металлов группы железа водородным восстановлением соответствующих оксидных материалов в тонких слоях и свойств полученных продуктов. Установлена значительно высокая скорость восстановления. Показано, что восстановление НП Fe_3O_4 при $t = 450$ °С, NiO и Co_3O_4 при $t = 280$ °С, обеспечивая достаточно большую скорость процесса, позволяет получить высокую дисперсность продукта - наночастиц металлов Fe, Ni, Co (Рис. 1).

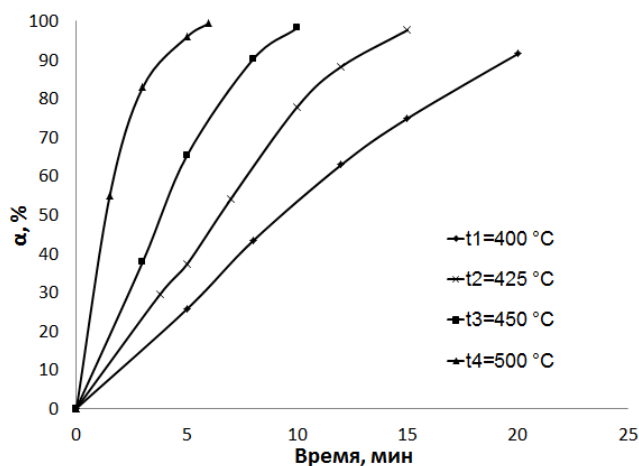


Рис. 1. Изменение степени восстановления в тонких слоях НП Fe_3O_4 во времени на поверхности магнитного барабана

В рамках работы впервые был построена теоретическая модель механизма и кинетики процессов восстановления НЧ оксидов металлов. Разработанная модель показывает, что восстановление НЧ оксидов металлов лимитируется главным образом диффузией в ламинарном пограничном слое и кнудсеновской диффузией сопротивление которых даже в условиях экстремальных энерго-механических воздействий в вихревом слое не могло быть устранено. Поэтому технологическим решением задачи повышения производительности процессов получения нанопорошков

металлов водородным восстановлением может быть только создание максимально возможного тонкого оксидного слоя, в котором бы одновременно проходило реагирование водорода с оксидными частицами во всем объеме слоя порошка. При этом необходимо учитывать возможность осуществления процессов восстановления в непрерывном режиме.

По результатам исследования процессов восстановления наноксидов металлов был разработан конструктивный высокопроизводительный способ непрерывного получения НП металлов группы железа (Ni, Co, Fe). Разработанный способ заключается в осуществлении процессов восстановления НП оксидов металлов на поверхности вращающегося магнитного барабана (ВМБ) в равномерных тонких слоях при непрерывном режиме (Рис. 2).

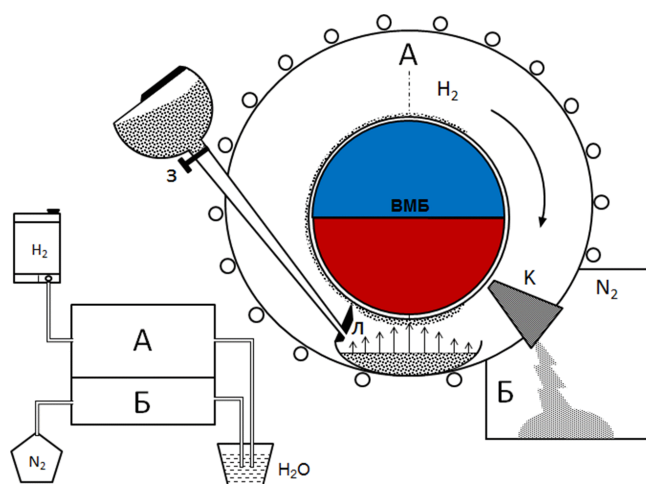


Рис. 2. Принципиальная схема инновационной установки с вращающимся магнитным барабаном (ВМБ) для получения НП Ni, Co, Fe

Литература

1. Nguyen V.M. et al. Some features of nanodispersed and micron-size nickel powders produced by hydrogen reduction in the eddy magnetic field // Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2016. No 1. P. 4-11. (In Russ.).
2. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигурм Э.Л. Наноматериалы. Учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 365 с.

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ТМДС НА ПРИМЕРЕ ZrSe₂

Никонов К.С., Бреховских М.Н.

Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
NikonovK.S@yandex.ru

Слоистые дихалькогениды переходных элементов (Transitional metal dichalcogenides, TMDC) образуют многочисленное семейство соединений, обладающих различными физикохимическими свойствами. TMDC могут обладать как металлическим (VSe₂), так и полупроводниковым строением зонной структуры (ZrSe₂). Характерной особенностью этой группы соединений является слоистая кристаллическая структура: ковалентные связи между атомами лежат внутри трехслойных пакетов X-Me-X, где X – атом халькогена, а Me – атом переходного

элемента. Соседние трехслойные пакеты связаны друг с другом только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Взаимное влияние отдельных слоев достаточно мало, что позволяет рассматривать кристалл TMDC как квазидвумерную структуру.

Слоистая структура TMDC способствует интеркаляции различных веществ в пустоты кристаллической решетки. Как правило, щелочные металлы занимают пустоты в Ван-дер-Ваальсовом промежутке между слоями X-Me-X [1].

Для получения кристаллов ZrSe₂, интеркалированных щелочными металлами, мы использовали метод жидкофазной интеркаляции в растворе бутиллития и адаптированный метод интеркаляции в газовой фазе, описанный для графена в работе [2].

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым расширением было показано, что после интеркаляции лития образец ZrSe₂ приобретает металлические свойства. Исследование полученных образцов состава Li_xZrSe₂, K_xZrSe₂ и Cs_xZrSe₂ методом спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что при интеркаляции щелочных металлов в структуру кристалла рамановский сдвиг пиков A_{1g} и E_g увеличивается и уменьшается соответственно. Также было показано, что интеркаляция щелочных металлов приводит к появлению новых пиков в области низкоэнергетических колебаний (0-100 cm⁻¹).

Эти изменения можно объяснить искажениями кристаллической решетки при взаимодействии с атомами щелочных металлов, возникновением дефектов при интеркаляции и изменением собственной энергии фононов.

Литература

1. Zhang J., Song L., Madsen G.K.H., Fischer K.F.F., Zhang W., Shi X., Iversen B.B. Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering // Nature Communications. 2016. Vol. 7. 10892.
2. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite // Advances in physics. 2002. Vol. 51. p. 1-186.

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕВЕТОЧНОГО ХИТИНА/ХИТОЗАНА **Новиков В.Ю.^{1,2}, Коновалова И.Н.², Кучина Ю.А.², Долгопятова Н.В.², Черкун Ю.А.²**

¹Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ПИНРО), Мурманск, Россия

²Мурманский государственный технический университет (МГТУ), Мурманск, Россия
konovalova-mgtu@rambler.ru

Использование новых наноматериалов на основе полимеров биологического происхождения является перспективным направлением научных исследований. Из большого многообразия природных биополимеров особого внимания заслуживает хитозан, который может быть использован, например, в качестве матричного элемента нанокомпозитов [1]. Хитозан обладает биосовместимостью, способен к разложению в биологической среде, он может образовывать различные химические связи с неорганическими компонентами композиционных материалов, что обеспечивает стабилизацию диспергированного наполнителя на наноразмерном уровне. На эти свойства хитозана, по всей видимости, могут оказывать влияние его основные физико-химические показатели – степень деацетилирования (СД), молекулярная масса (ММ), степень кристалличности, термическая устойчивость. В промышленности хитозан

получают гетерогенным деацетилизацией хитина в концентрированном растворе NaOH. Однократная обработка хитина щелочью позволяет получить хитозан с максимальной СД около 80 %. Для повышения СД необходима многократная обработка.

В работе были изучены физико-химические свойства образцов хитина/хитозана, полученных при многократной обработке щелочью в условиях стандартного деацетилирования. Объектами исследования служили хитин и хитозан из панциря северной креветки. Стандартное деацетилирование хитина/хитозана проводили в течение 60 минут при температуре (95 ± 1) °С в 50 %-ном растворе NaOH. СД, ММ и структурные свойства образцов определяли по методикам, приведенным в работе[2]. Термический анализ проводили на приборе термического анализа Diamond TG/DTA Perkin Elmer.

Показано, что в результате трехкратного стандартного деацетилирования СД хитозана составляет 90%. После первого деацетилирования ММ образцов хитозана практически не изменяется по сравнению с ММ исходного хитина. После второго и третьего деацетилирования ММ хитозана снижается в 1,5-2 раза. Доля кристаллической структуры в образцах хитина/хитозана зависит от степени деацетилирования. Показано, что температура, при которой скорость разложения образцов максимальна, составляет около 300 °С. Эта температура не зависит от степени СД и ММ образцов. Скорость потери массы при этой температуре зависит от степени деацетилирования и молекулярной массы образцов хитина/хитозана.

Литература

1. Muzzarelli R. A., Muzzarelli C. A., Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical sciences // Adv. Polym. Sci. 2005. Vol. 186. P. 151-209.
2. Новиков В. Ю., Коновалова И.Н., Долгопятова Н.В. Химические основы технологии получения хитина и его производных из панциря ракообразных. СПб: ГИОРД. 2012. 208 с.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ

Одинцов А.А., Боева О.А., Свержевский Р.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
olga_boeva@mail.ru

В целях создания и эксплуатации разгонных блоков и космического ракетного комплекса сверхтяжёлого класса встала задача обеспечения реконструкции производства жидкого водорода в нашей стране. Требования к качеству жидкого водорода как горючего для двигательных установок ракетно-космических систем сформулированы достаточно жёстко и регламентируются ГОСТом Р 56248-2014. Согласно этим требованиям объёмная доля пара-водорода не менее 98 %, а предельные концентрации примеси кислорода и азота не превышают $4 \cdot 10^{-7}$ % об. и $4 \cdot 10^{-5}$ % об. соответственно.

Модификация молекулы пар-водорода может быть получена в процессе ожижения газообразного водорода по турбодетандерному гелио-водородному компенсационному циклу. Одним из важнейших узлов, определяющих экономическую эффективность работы установки получения жидкого водорода, является узел орто-пара конверсии водорода. Процесс осуществляется в конверторе на катализаторе при температурах 68 – 22 К с выделением большого количества тепла, которое отводится

сначала жидким азотом, а затем жидким водородом. Катализатор для проведения данного процесса на сегодняшний день в России не выпускается. Поэтому задача разработки и создания каталитических систем для орто-пара превращения водорода является актуальной и своевременной.

Реакция орто-пара конверсии протия может протекать по двум механизмам: химическому и магнитному (переворот спинов ядер атомов в молекуле водорода под действием магнитного поля).

С использованием размерного эффекта можно создать из неактивного массивного металла высокоэффективные каталитические системы.

В данной работе при переходе от массивного металла к нано структурированным частицам золота получен катализатор, проявляющий высокую каталитическую активность в реакции конверсии протия.

Показано, что частицы золота размером от 1 нм до 40 нм обладают высокой удельной каталитической активностью, которая не зависит от диаметра частицы в указанном диапазоне размеров.

Сделано предположение, что конверсия водорода протекает по магнитному механизму, а, следовательно, частицы золота приобретают магнитные свойства по сравнению с диамагнитным массивным металлом.

Литература

1. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G.. Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: Particle size does not affect the rate. // International journal of hydrogen tnrty. 2017. Vol. 42. Issue 36. P. 22897-22902.
2. Боева О.А., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н.. Получение и исследование каталитических свойств наноструктурированных плёнок золота. // ПОВЕРХНОСТЬ. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 4. С. 80-85.
3. Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K.N., Boeva O.A. Catalytic properties of monometallic and bimetallic palladium and rhodium nanoparticles obtained in reverse micellar systems // Nanotechnology reviews. Vol. 3. Issue 5. P. 515–525.
4. Boeva O.A., Ershov B.G., Zhavoronkova K.N., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Evdokimenko N.D. Catalytic Properties of Gold Nanoparticles in H₂–D₂ Exchange and Ortho–Para Hydrogen Conversion // Ddoklady physical chemistry. 2015. Vol. 463. Part 2. P. 165-167.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Оленева П. А., Митрофанов А. А., Барановский Е. М.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
oleneva.polina@list.ru

Полупроводниковые флуоресцентные нанокристаллы (квантовые точки) в последние годы являются объектом активных фундаментальных исследований, поскольку данные структуры находят широкое применение в самых различных областях естественных наук — от разработки новых оптоэлектронных устройств до визуализации тканей и отслеживания лекарственных веществ в организме. [1]

Тем не менее, обычные синтетические пути для получения таких материалов требуют значительных затрат времени, а различные методы синтеза их значительно влияют на стабильность и свойства получаемых материалов. В последнее время наметилась тенденция получения КТ из доступных, стабильных и нетоксичных реагентов путём использования воспроизводимых методик.

Был разработан новый более дешёвый и экологичный способ получения наноразмерных полупроводниковых частиц селенида кадмия в высококипящем растворителе, в качестве которого был использован гексадекан, который по сравнению с триоктилфосфином или октадеценом дешевле, безопаснее для окружающей среды, а также стабильнее на воздухе. В качестве стабилизирующего агента были использованы олеиновая и стеариновая кислоты, которые в свою очередь дешевле и безопаснее для окружающей среды, чем традиционно используемые гексилфосфоновая или тетрадецилфосфоновая кислота.

Квантовые точки на основе селенида кадмия были успешно синтезированы при различных температурах. Влияние основных параметров эксперимента на размер полученных КТ контролировали с помощью рентгенофазового анализа.

Оптические свойства квантовых точек были исследованы с помощью спектроскопии поглощения и измерения фотолюминесценции.

Литература

1. Quantum Dots: research, technology and applications. Ed. by R.W. Knoss. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2008.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ С-Co-Ru

Павлов А.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
palex941@rambler.ru

В последние годы в связи с ограниченностью природных источников энергии ученые проявляют интерес к исследованию альтернативных источников энергии, в качестве которого может выступать водород. В свою очередь, этот газ можно получать методом парового реформирования этанола. Эффективность данного способа сильно зависит от используемых катализаторов, большинство из которых изготавливается из дорогих реагентов. Поэтому целью представляемой работы было получение и исследование системы С-Co-Ru, которая может быть применима для синтеза водорода из этанола. Основные требования к разрабатываемым катализаторам – это большая удельная поверхность и легкий доступ к поверхности металлосодержащих частиц.

Для подбора оптимальных условий получения методом инфракрасного пиролиза синтезированы две серии образцов при температурах отжига 500, 600, 700, 800, 900 °С [1]. В качестве прекурсоров выбраны ацетилацетонаты кобальта и рутения, которые были растворены в растворителе вместе с полиакрилонитролом. Доля металлосодержащих компонентов составляла 20% от массы углерода, а соотношения кобальта и рутения 9 : 1. Одна серия образцов была пропитана КОН с целью активации углеродной матрицы в процессе синтеза [2].

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология образцов. На микрофотографии видно (Рис. 1), что полученные материалы состоят из частиц с близкой к сферической формой, которые располагаются в углеродной матрице.

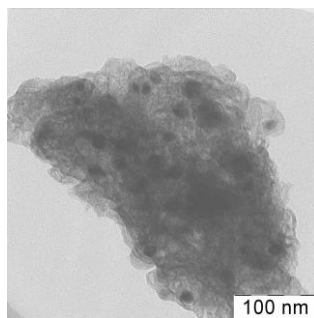


Рис. 1. ПЭМ-микротография образца, полученного при $T_{п} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$

На основании анализа дифрактограмм выявлено, что во всем интервале температур образцы состоят из графитоподобной структуры и β -Co, а в серии, подверженной активации, обнаружен еще и α -Co. Так же были проведены расчеты периодов решетки кобальта и размеров областей когерентного рассеяния (Табл. 1). Так как значения периодов превышают табличные, то был сделан вывод, что кобальт образует твердый раствор с рутением. Наличие рутения в образцах доказано результатами микрорентгеноспектрального анализа.

Методом низкотемпературной адсорбции измерена удельная поверхность образцов, а на основе микрофотографий рассчитаны средние размеры частиц (Таб. 1). Из полученных данных видно, что повышение температуры синтеза приводит к росту удельной поверхности и среднему размеру частиц, а в образцах, которые были активированы, наблюдается значительное увеличение удельной поверхности.

Таблица 1. Результаты исследований системы C-Co-Ru

Доля металла, %	$T_{\text{пиролиза}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$a(111), \text{ нм}$	$a(200), \text{ нм}$	$a(220), \text{ нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Дэл, нм	Докр, нм
20%	500	-	-	-	8	5	-
	600	0,3551	0,3564	0,3555	196	9	5
	700	0,3556	0,3564	0,3558	256	13	6
	800	0,3556	0,3564	0,3558	171	12	8
	900	0,3559	0,3556	0,3553	211	10	8
	500(активация)	0,3549	0,355	0,3544	538	30	-
	600(активация)	0,3556	0,3554	0,3547	623	28	-
	700(активация)	0,3559	0,3556	0,355	1361	34	-
	800(активация)	0,356	0,3556	0,3549	1230	44	-
	900(активация)	0,3565	0,356	0,355	828	45	-
1%	800(активация)	-	-	-	-	60	-
5%	800	-	-	-	-	13	-
	800(активация)	-	-	-	-	72	-
10%	800(активация)	-	-	-	-	35	-

На основании результатов исследований, были синтезированы 3 образца с активацией матрицы при температуре пиролиза $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и долей металлсодержащих компонентов 1, 5, 10 % и один образец с долей металла 5% при той же температуре для исследования их на наличие каталитической активности.

Литература

1. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. с. 977-982.
2. Zhenyu R., Jingtang Z., Maozhang W. Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 230. p. 312-319.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ С ОБОЛОЧКАМИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ХИТОЗАНА НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Паламарчук К.В.¹, Букреева Т.В.¹, Зеленков В.Н.², Потапов В.В.²

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

²Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства - филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства», Московская область
kvp1239@mail.ru

Одним из способов устранения побочных эффектов лекарства является использование капсул-носителей, оболочка которых защищает организм от вредного воздействия препарата и сохраняет действующие вещества до пункта их назначения. Сам носитель должен быть физически стабильным, биосовместимым, биodeградируемым и нетоксичным. Перспективными системами доставки лекарств являются инновационные микрокапсулы–коллоидосомы на основе эмульсий Пикеринга – эмульсий, стабилизированных путем самосборки коллоидных частиц на поверхности капель дисперсной фазы. За счет подбора частиц, отличающихся по форме, размеру, заряду и природе, можно контролировать проницаемость, биосовместимость и жесткость оболочки, а также сделать капсулу многофункциональной за счет физико-химических свойств различных компонентов. Использование наночастиц природного гидротермального нанокремнезема (ГНК) сведет к минимуму токсичность микрокапсул, а физическую стабильность оболочке придаст полимер, нанесенный на слой наночастиц. В качестве такого полимера был выбран хитозан благодаря его биосовместимости и биodeградируемости, а также мукоадгезивным свойствам.

В данной работе наночастицы ГНК адсорбировались на границу раздела масло/вода эмульсии с последующей адсорбцией полимера и резким изменением рН дисперсионной среды. Были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (додекан), хитозан(Aldrich), ГНК (золь наночастиц ГНК, 37,5 мас.%, получена из гидротермальной воды скважин Мутновской Гидротермальной электростанции на склоне Мутновского вулкана мембранными методами в НИГТЦ ДВО РАН), бидистиллированная вода.

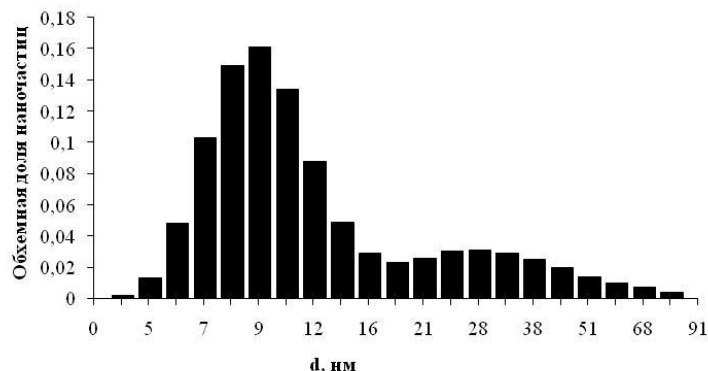


Рис.1. Распределение наночастиц SiO₂ по размерам

Распределение наночастиц ГНК по размерам в золе было исследовано с помощью лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS. На гистограмме (рис.1) имеются два максимума: при 9 и 28 нм. Первый соответствует отдельным наночастицам, наличие второго, по-видимому, обусловлено образованием агрегатов наночастиц.

Для получения эмульсии в качестве дисперсной фазы брали 30 об. % додекана, а дисперсионная среда представляла собой водную дисперсию наночастиц ГНК (3 мас.%, рН2). Смесь механически диспергировали (Ultra-Turrax, ИКА) при 11000 об/мин в течение 2 мин. Далее к эмульсии добавляли раствор хитозана с концентрацией 2 мг/мл и повторно диспергировали. Систему оставляли на сутки, затем осторожно отбирали концентрат эмульсии, полученный в результате уплотнения, и добавляли его в 0,1 М раствор NaOH. После этого рН дисперсионной среды равнялся 12.

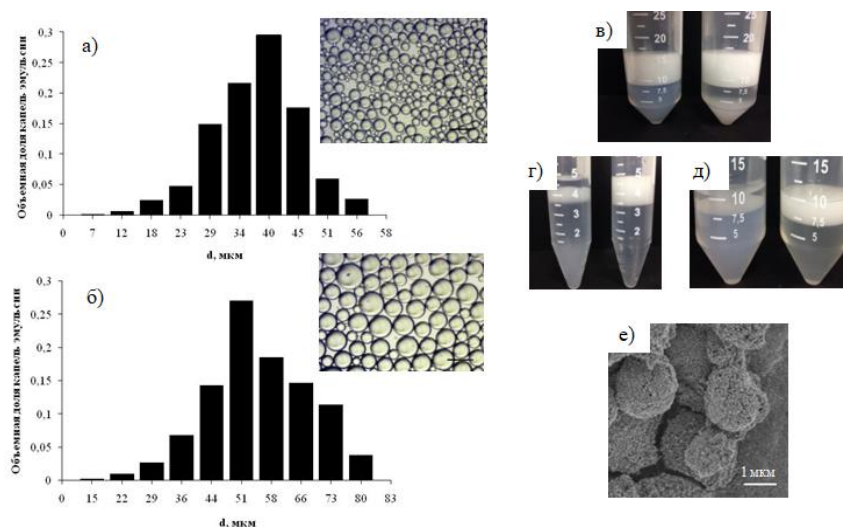


Рис.2. а, б)- распределение по размерами микрофотографии капель эмульсий, стабилизированных а) SiO₂/хитозаном; б) только наночастицами SiO₂; в, г, д)- фотографии образцов эмульсий: в) левая пробирка – стабилизация SiO₂, правая пробирка – SiO₂/хитозан; г, д) те же образцы после добавления щелочи (г) и после центрифугирования (3864g, 5 мин) (д); е)- СЭМ-изображения капсул с оболочкой из диоксида кремния и полимера.

При сопоставлении эмульсий, стабилизированных только наночастицами ГНК и наночастицами ГНК с хитозаном (ГНК/хитозан), было обнаружено, что хитозан уменьшает размер капель (рис.2 а, б). Однако, при рН 2 такая эмульсия остается механически неустойчивой (расслаивается при центрифугировании), так как полимер находится в растворимой форме. В пробирке эмульсии с хитозаном наблюдается осадок (рис. 2 в, справа), по-видимому, образованный избытком ГНК с полимером. После добавления концентрата обеих эмульсий в щелочь (рис.2 г), система, содержащая только ГНК, в течение часа расслаивается, а эмульсия с ГНК и хитозаном дает физически стабильные капсулы за счет перехода полимера в нерастворимую форму и образования прочной оболочки. Это позволяет системе выдерживать 3864 g на центрифуге (5 мин), тогда как эмульсия без хитозана в таких условиях полностью расслаивается (рис.2 д). На рис.2 е приведены СЭМ-изображения капсул микронного размера, на оболочках которых видны наночастицы ГНК (крупные капсулы лопаются в условиях вакуума).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ В ГРАФЕНЕ

Панченко М.В.¹, Мурзаев Р.Т.², Кольцова Э.М.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Москва, Россия
maria-u@list.ru

Дискретные бризеры (ДБ) - это локализованные в пространстве и периодичные во времени колебания большой амплитуды в нелинейных однородных (без примесей) гамильтоновых решетках.

Зависимость частоты ДБ от амплитуды определяет его тип. Так при росте частоты с увеличением амплитуды, ДБ относят к жесткому типу нелинейности, иначе говорят, что ДБ демонстрирует мягкий тип нелинейности.

Моделирование ДБ в графене проводилось нами с помощью метода классической молекулярной динамики, заключающегося в численном интегрировании уравнений движения:

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial x_j}; \quad \dot{x}_j = -\frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (1)$$

где p – импульс, x – координата, а H – гамильтониан, представляющий собой сумму кинетической и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия (потенциала).

Для описания межмолекулярного взаимодействия был выбран потенциал AIREBO [2], специально созданный для моделирования углеводородных систем и состоящий из трех частей (2):

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{TORSION} \right] \quad (2)$$

Начальные условия, определяющие группы атомов, на которых будет возбужден ДБ, представлены на рисунке 1. При этом движения после начального отклонения атомов из разных групп происходило в противофазе вдоль оси y т.е. вдоль направления «кресло» для начальных условия, представленных на рис. 1а, или вдоль оси z для групп атомов, представленных на рис. 1б с д.

Изменения y компоненты атомов, на которых локализован ДБ с начальными условия, указанными на рис. 1а, как функция безразмерного времени t/Θ , где $\Theta=0,0002$ пс показаны на рис. 2.

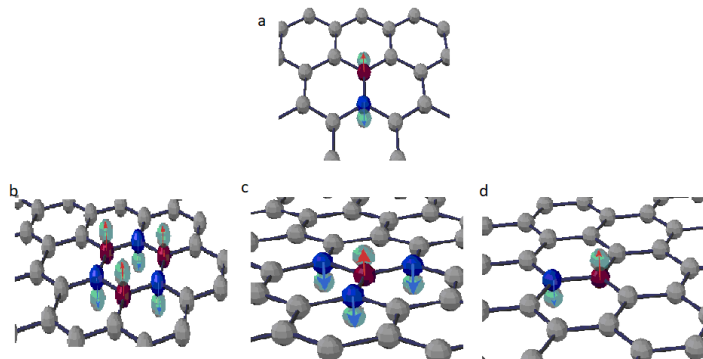


Рис. 1. Модели групп атомов, определяющих ДБ. Красным и синим цветом выделены группы атомов, движущихся в противоположных направлениях. На верхнем рисунке колебания совершаются в плоскости листа графена. На нижних – колебания совершаются перпендикулярно плоскости листа графена.

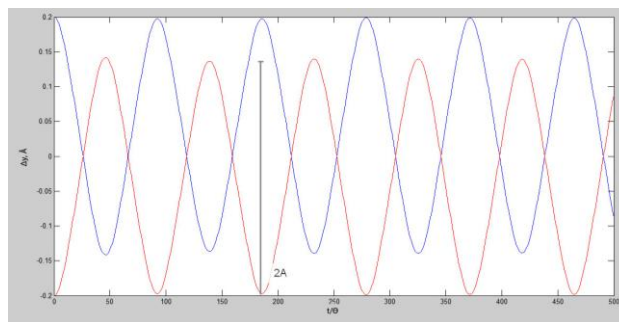


Рис. 2. Изменение координаты у атомов, представляющих ДБ.

В результате расчета установлено, что однородно деформированный графен поддерживает существование щелевых дискретных бризеров в плоскости листа с мягким типом нелинейности. Так же показана возможность существования дискретных бризеров со смещением атомов перпендикулярно листу графена с жестким типом нелинейности и с частотами выше фононных колебаний с z-компонентой.

В работе показано, что близко расположенные дискретные бризеры могут обмениваться энергией.

Литература

1. Хадаева Л.З. Дискретные бризер в деформированном графене / Л.З. Хадаева, С.В. Дмитриев, Ю.С. Кившарь // Письмы в ЖЭТФ. – 2011. – Том 94, вып. 7.- С. 580-584
2. Stuart S.J., Tutein A.V., Harrison J.A. Areactive potential for hydrocarbon with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112 .- P.6472-6486.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ЛИЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА Папина Ю.В.¹, Годымчук А.Ю.^{1,2,3}

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

³ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия
papinayuliya@gmail.com

Наночастицы оксида железа являются объектом интенсивных исследований фундаментального и прикладного характера благодаря своим магнитным, каталитическим [1] свойствам, биосовместимости [2] и слабой токсичности [3]. Получение и производство стабильных дисперсий наночастиц оксидов железа в жидких средах в качестве функциональных добавок открывает новые возможности для эффективного использования частиц для решения современных задач науки и техники – от материаловедения и топливно-энергетической отрасли до сельского хозяйства и медицины. Однако, склонность наноразмерных структур к агрегации и седиментации препятствует равномерному распределению частиц в жидких средах, что не позволяет частицам в полной мере проявить свои уникальные свойства.

Из всех методов диспергирования только добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствует дезагрегации наночастиц в жидких средах на продолжительное время. При этом выбор ПАВ зачастую определяет возможности и условия для дальнейшего применения готовых суспензий.

Целью работы является оценить влияние природы ПАВ и pH на агрегативную устойчивость наночастиц оксида железа в растворах низкомолекулярных алифатических аминокислот.

Для исследования был выбран порошок Fe_3O_4 (ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск), имеющий следующие характеристики: $d_{\text{ср}}=80\text{...}100$ нм, $S_{\text{уд}}=10$ м²/г. В качестве ПАВ использовали аминокусусную кислоту (Gly), глутаминовую кислоту (Glut) и лизин (Lys). Выбор ПАВ был обусловлен отсутствием токсических эффектов, доступностью реагентов, литературными данными [4] и предварительными исследованиями [5].

Растворы ПАВ с концентрацией 0,05 масс.% готовили в стеклянных колбах на основе дистиллированной воды (pH=6,5, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik mbH) при 22 ± 2 °С. Glut-раствор подщелачивали NaOH до полного растворения. Значение pH довели титрованием 0,1 М NaOH и HNO_3 . Растворы при титровании перемешивались с помощью магнитной мешалки Heidolph MR Hei-Тес при частоте 300 об/мин. Уровень pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-150МИ (ООО «Измерительная техника», Россия).

В работе готовили суспензии с концентрацией частиц 0,1 масс.% и конечным массовым соотношением ПАВ:НЧ=1:1 путем перемешивания нанопорошка в гомогенизаторе Ultra-Turrax Tube Drive ИКА и постепенного добавления сухого и растворенного ПАВ.

Агрегативную устойчивость суспензий нанопорошков, выдержанных в течение 1 часа, оценивали по изменению гидродинамического радиуса и дзета-потенциала наночастиц/агрегатов с использованием анализатора размеров частиц Zetasizer Nano (Malvern, США, угол обнаружения 173°, U-образная капиллярная кювета, лазер 633 нм, трехкратное измерение). Эксперимент повторяли 2 раза.

На примере водных суспензий (Рис. 1) показано, что при pH=3..4..5..6..7..8..9 заряд частиц меняется от +10 до -24 мВ (изоэлектрическая точка при pH=3,5) а средний размер меняется неоднозначно, но в целом при pH=3...7 средний размер агрегатов составляет 344...527 нм, а при pH=9 степень диспергирования максимальна (118 нм).

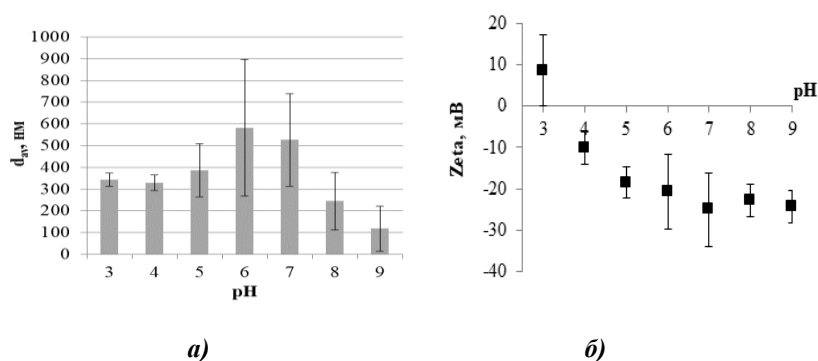


Рис. 1. Влияние кислотности среды на а) гидродинамический радиус агрегатов и б) дзета-потенциал наночастиц Fe_2O_3 в дистиллированной воде

Похожие результаты были получены в растворах ПАВ. Показано, что в ряду Glut (pH=5,14), Gly(pH=6,7) и Lys(pH=9,8) агрегативная устойчивость образующихся суспензий увеличивается: размер агрегатов составляет 1501, 397 и 241 нм и дзета-потенциал – +12,5, –25,3 и –28,3 мВ, соответственно. Так, независимо от типа ПАВ, при переходе из области кислот в область оснований степень диспергирования наночастиц и электрокинетическая устойчивость суспензий увеличиваются.

Литература

1. Sun Z.-O., Ma F.-Y. Liua X.-J. Large-scale synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₂O₃ for co-liquefaction of coal and petroleum vacuum residues // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 139. p.173-177
2. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // Biomaterials. 2005. Vol. 26. p.3995–4021
3. Prodan A.M., Iconaru S.L., Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: Characterization and Toxicity Evaluation by In Vitro and In Vivo Assays // Journal of Nanomaterials. 2013. Vol. 2013. Article ID 587021
4. Laurent S., Forge D., Port M. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. p. 2064-2110
5. Папина Ю.В., Годымчук А.Ю., Кутуков А.К. Изучение адсорбционных свойств промышленных наночастиц в растворах алифатических аминокислот // Сборник докладов VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 3-7 октября 2016 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2016, С.158-159

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-2-,4-ВИНИЛПИРИДИНОВ Петрова М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
karljukmaria@rambler.ru

Измерение размеров малых молекул в настоящее время представляет большой интерес во многих приложениях. Это, например, относится к белкам, используемым в фармацевтической промышленности; при производстве наночастиц, размер может использоваться как критерий для контроля качества производимой продукции. Однако, существует очень мало доступных (рутинных) методов измерения размеров малых молекул и частиц в растворах [1,2]. Метод динамического светорассеяния (ДРС) – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе, который, не требуя специальной калибровки, позволяет напрямую определять *молекулярную массу* и *радиус инерции* макромолекул, коэффициент диффузии, *гидродинамический радиус* полимерных цепей в растворе, а также дает возможность оценивать термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия макромолекул. В работе были исследованы образцы: поли-4-винилпиридина (полученные в разных условиях), полистирола, сополимеров стирола с 2-,4-винилпиридином при различном соотношении мономеров, а также образцы поли-4-винилпиридина модифицированные тетрафенилпорфирином цинка. Ранее, для эффективного проведения реакций в растворе, данные образцы были исследованы вискозиметрическим методом. Были подобраны соответствующие по качеству растворители, изучена структура раствора, оценено взаимодействие растворителя с полимером, рассчитан параметр макромолекулярного клубка: среднеквадратичное расстояние между концами цепей и представлен удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера. Методом ДРС определены молекулярные массы и гидродинамические радиусы частиц в разбавленных растворах и в различных растворителях в диапазоне температур от 20

до 35 °С. Установлено, что данные полученные вискозиметрическим методом отлично соотносятся с данными полученными методом ДРС.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 4.1929.2017/4.6.

Литература

1. Akagi T., Wang X., Uto T., Baba M., Akashi M. Protein direct delivery to dendritic cells using nanoparticles based on amphiphilic poly(amino acid) derivatives // Biomaterials. 2007. V. 28. p. 3427– 3436
2. Nam Y.S., Park J.Y., Han S.H., Chang I.S. Intracellular drug delivery using poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles derivatized with a peptide from a transcriptional activator protein of HIV-1 // Biotechnol Lett. 2002. V. 24. p. 2093–2098.

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА С ПОРФИРИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Печникова Н.Л., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
peclin@mail.ru

Синтез новых функциональных материалов на основе полимеров, имеющих в составе макромолекулы звенья тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, представляет несомненный интерес. Такие гибридные соединения нашли свое применение в качестве катализаторов различных процессов, антибактериальных материалов, сенсоров газов и т.д. [1, 2]. Особое место занимает получение водорастворимых композиций на основе высокомолекулярных соединений. Такие порфиринопolyмеры активно исследуются как возможные биологически активные препараты [3, 4]. Одним из способов включения металлсодержащих порфириновых фрагментов в макромолекулярную цепь является реакция сополимеризации водорастворимого винилового мономера – акриламида, с тетрапиррольными макроциклами, имеющими на периферии молекулы винильные группы. С целью уменьшения времени реакции процесс проводили в условиях микроволнового излучения. Варьирование соотношения сомономеров позволило получить порфиринсодержащие полимеры различного состава с определенно молекулярно-массовыми характеристиками, а также определить соотношение винильный мономер:порфирин, при котором синтезированные соединения ограниченно растворяются в водных средах. Использование микроволнового излучения в некоторых случаях позволило получить такие порфиринопolyмерные соединения, которые в условиях термического нагрева не образуются. Меняя соотношение исходных компонентов и используя различные по структуре металлокомплексы порфиринов, были подобраны условия синтеза водорастворимых порфиринопolyмеров с заданными свойствами, которые можно использовать для создания новых функциональных материалов на их основе. Полученные порфиринопolyмерные соединения были исследованы с применением электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографических методов анализа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 4.1929.2017/4.6.

Литература

1. Ribeiro S. M., A. C. Serra, Gonsalves A. M. Covalently immobilized porphyrins as photooxidation catalysts // *Tetrahedron*. 2007. V. 63. p. 7885-7891.
2. Ringot C., Sol V., Granet R., Krausz P. Porphyrin-grafted cellulose fabric: New photobactericidal material obtained by "Click-Chemistry" reaction // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. p. 1889-1891.
3. Liu P., Yue C., Sheng Z., Gao G., Li M., Yi H., Zheng C., Wang B., Cai L. Photosensitizer-conjugated redox-responsive dextran theranostic nanoparticles for near-infrared cancer imaging and photodynamic therapy // *Polym. Chem.* 2014. p. 874-881.
4. Lim C.-K., Shin J., Kwon I.C., Jeong S.Y., Kim S. Iodinated photosensitizing chitosan: self-assembly into tumor-homing nanoparticles with enhanced singlet oxygen generation // *Bioconjugate Chem.* 2012. Vol. 23. p. 1022-1028.

РАЗРАБОТКА НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С КОНТРОЛЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ПОР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОТЕХНОЛОГИИ Пианзина К.И.¹, Шахгильдян Г.Ю.¹, Степко А.А.¹, Натыров А.Н.², Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной биотехнологии, Москва, Россия
ksenia.pianzina@mail.ru

Нанопористые стекла (НПС) являются продуктом селективного химического травления ликвидировавшего щелочноборосиликатного стекла и обычно содержат в составе более 95% SiO₂ и остаточную натриевооборотную фазу. Варьированием условий термической обработки и химического травления можно получать стекла с размерами пор от 2-5 нм до 0,1-10 мкм. НПС активно используются в промышленности еще с середины прошлого века.

Особое значение НПС имеют для биотехнологических и медицинских применений [1]. Порошок НПС с узким распределением частиц по размерам и контролируемым размером пор (англ. CPG, controlled pore glass) используется для твердофазного синтеза олигонуклеотидов [2]. Твердофазным носителем могут служить частицы из макропористого полистирола или НПС. Однако стекло благодаря своим механическим и химическим свойствам зарекомендовало себя универсальным носителем, так как позволяет синтезировать длинные цепи (более 500 оснований).

Главными параметрами CPG являются размер пор и однородность их распределения по размерам (отклонение не должно превышать 10%). Для того чтобы такой носитель был пригоден для синтеза олигонуклеотидов, его обрабатывают аминопропильными силанами, получая функционализированное CPG. От размера пор зависит число активных функциональных групп на единицу массы носителя, что напрямую влияет на качество и количество готовых олигонуклеотидов. Существенной проблемой в синтезе олигонуклеотидов на CPG является низкая функциональная загрузка при синтезе олигонуклеотидов длиной более 100 оснований. Загрузка таких CPG находится на уровне 30 мкмоль/г, в то время как для адекватной работы современных высокопроизводительных олигонуклеотидных синтезаторов загрузка должна быть не менее 100 мкмоль/г.

В России CPG не производят, основные производители расположены в странах ЕС и США. В то же время, потребность в этом материале постоянно увеличивается, рост биотехнологического сектора промышленности России обуславливает необходимость производства CPG-стекол в России. В связи с этим, в данной работе

поставлена задача получения СРГ по технологии химического травления ликвидирующих натриевоборосиликатных стекол, эффективность которых для синтеза олигонуклеотидов не уступала бы или даже превышала эффективность промышленных зарубежных аналогов компании Vitra Bio: PGSucDMTr-dT 1000A и CPGLCAA DMTr-dT 1000A.

Стекло состава в области ликвации тройной системы (SiO_2 - 68, B_2O_3 - 27, Na_2O - 4, Al_2O_3 – 1 мол.%), сваренное в корундовом тигле при температуре 1500°C , после выработки в блок и распиловки было подвергнуто термической обработке, химическому травлению и помолу до фракции 100 ± 10 мкм. После термообработки образцы подвергались травлению в растворе NaOH для обеднения верхнего слоя по диоксиду кремния и открытию дефектов на поверхности. Затем они промывались дистиллированной водой и травились в 3Н растворе HCl для образования развитой сквозной пористой структуры. Для увеличения диаметра пор до необходимых значений образцы подвергались дополнительному травлению в 0,5Н растворе NaOH. После этого образцы промывались большим объемом дистиллированной воды, сушились, измельчались в механической ступке и просеивались по фракциям. Отбиралась фракция с размером частиц от 90 до 110 мкм.

Размер пор определялся методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1а представлена типичная поверхность гранулы нанопористого стекла. Средний размер пор по данным СЭМ составил 94 нм (рис. 1б), при этом распределение по размерам было узкое, более 80% пор находилось в диапазоне 100 ± 20 нм. Для образца сравнения (СРГ компании Vitra Bio) разброс по размеру пор оказался на то же уровне: 98 ± 25 нм, что хорошо согласуется с результатами адсорбционного исследования.

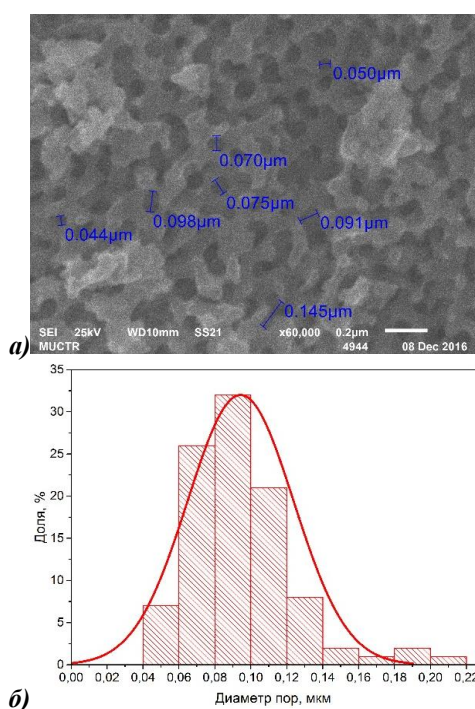


Рис. 1 а)- Микрофотография СЭМ порошка нанопористого стекла, б)- кривая распределения пор по размерам

Для проверки применимости полученного порошка в качестве твердофазного носителя в синтезе олигонуклеотидов была произведена его химическая функционализация. На синтезированном образце, а также аналогах, были проведены

синтезы олигонуклеотидов различной длины цепи от 20 до 100 звеньев. Анализ эффективности синтеза проверен при помощи электрофореза в полиакриламидном геле. Под действием электрического тока произошло распределение олигонуклеотидов в зависимости от их молекулярного веса и длины цепи. Этот метод позволяет различить олигонуклеотиды вплоть до 1 нуклеотида.

Для количественной характеристики эксперимента рассчитаны выходы полученных олигонуклеотидов с разной длиной цепи на различных носителях. Показано, что образец CPG, синтезированный в данной работе, продемонстрировал степень выхода, не уступающую западным аналогам.

Дальнейшие исследования будут связаны с разработкой CPG-стеклол, обеспечивающих повышенный выход олигонуклеотидов за счет оптимизации распределения пор по размерам. Успех в этом направлении позволит решить вопрос импортозамещения CPG-стеклол и будет способствовать развитию отечественных биотехнологий.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

Литература

1. Bian N. et al. Media for affinity chromatography : пат. 9587009 США. – 2017.
2. Синтетические нуклеиновые кислоты. Получение и перспективы терапевтического применения / Т. С. Орецкая, В. Г. Метелев, Е. А. Романова, М. Б. Готтих. — ООО "Цифровичок" г. Москва, 2015. — С. 100.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$, ГДЕ Me - Sm, Bi, Gd, Nd, Sc, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Подъельникова Е.С.; Либерман Е.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
podjelnikova@mail.ru

Очистка газовых выбросов от монооксида углерода является одной из наиболее актуальных проблем. Наиболее эффективным способом решения данной проблемы является каталитическая нейтрализация СО до CO_2 .

Особый интерес представляют катализаторы и носители на основе твердых растворов оксида церия и циркония, обладающие каталитической активностью, а также хорошей механической прочностью и устойчивостью к воздействию высоких температур. Целью данной работы является синтез и исследование каталитических свойств нанодисперсных материалов Ce-Zr-O, модифицированных редкоземельными элементами (Sm, Bi, Gd, Nd, Sc).

Синтез катализаторов проводили методом соосаждения малорастворимых соединений вышеуказанных металлов, фильтровали, промывали, сушили при температуре 90°C в течение 20 ч и прокаливали при температуре 600°C в течение 2 часов. Мольные соотношения синтезированных материалов составляли Ce:Zr:Me1:Me2 = 14:2:1:1; Ce:Zr:Gd = 1,45:1:1,1.

Методом низкотемпературной адсорбции азота была исследована пористая структура катализаторов с помощью анализатора NOVA 1200eQuantachrome. Измерение удельной поверхности синтезированных образцов показало, что введение в систему Ce-Zr редкоземельных элементов способствует росту значений удельной

поверхности. Полученные изотермы адсорбции и снимки сканирующей электронной микроскопии показали, что катализаторы обладают мезопористой структурой (Рис.1).

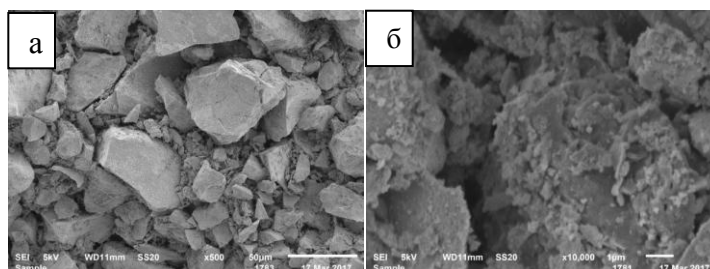


Рис.1. Снимки $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Nd_{0,05}Bi_{0,05}$, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а) увеличение в 10000 раз; б) увеличение в 500 раз

Исследование фаз образцов проводили на рентгеновском дифрактометре PHASER 2D с $CuK\alpha$ -излучением порошковым методом. Для идентификации фаз использовали JCPDC картотеку. Анализ результатов показал, что для исследованных образцов характерна кубическая решетка диоксида церия типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), на основе которой образуется твердый раствор.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 AB OMEGA (разрешение – 0,2 – 0,34 нм). Исследования показали, что частицы образцов неправильной формы, близкой к сферической. Средний размер отдельных частиц составляет около 40 нм и мелких слипшихся частиц 5-15 нм.

Приведен сравнительный график зависимости степени превращения CO в реакции окисления (Рис.1). Наибольшей активностью обладает образец $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Gd_{0,05}Bi_{0,05}O_2$, наименьшую активность проявляет образец $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Nd_{0,05}Bi_{0,05}O_2$. Остальные системы активнее последней.

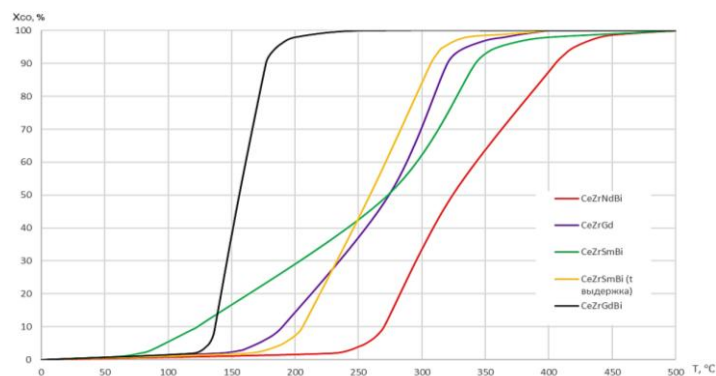


Рис. 1. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления CO

Допирование ионом Bi^{3+} катализатора $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Gd_{0,15}$ приводит к увеличению каталитической активности, что связано с образованием анионных вакансий и повышением кислородонакопительной емкости. Установлена зависимость каталитической активности синтезированных катализаторов: $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Gd_{0,05}Bi_{0,05}$, $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Sm_{0,05}Bi_{0,05}$, $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Nd_{0,05}Bi_{0,05}$ от радиуса иона допанта РЗМ.

Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов // М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

2. Matthew J. Pollard, B. André Weinstock, Thomas E. Bitterwolf, Peter R. Griffiths, A. Piers Newbery, John B. Paine III. A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst. // Journal of catalysis – 2008 – vol. 254 – p. 218-225.
3. Catalysis by ceria and related materials // Ed: Trovarelli A. Catal. Sci. ser. V. 2 – London: Imperial College Press, 2002. – 528 p.

СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕН-ВОЛЬФРАМОВЫХ СИНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Полубояринова К.К., Кочуров Д.Э., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
amalieleon@gmail.com

При действии восстановителей на соли и высшие оксиды молибдена и вольфрама образуются соединения, называемые молибденовыми и вольфрамовыми синями. Они представляют собой дисперсные системы, дисперсная фаза которых представлена кислородсодержащими соединениями этих элементов со степенью окисления от +5 до +6.

Традиционное применение таких соединений – синтез красителей, в частности, для окрашивания шёлка, и аналитическое определение различных соединений в растворах. Большие перспективы открывает использование синей в качестве прекурсоров для получения карбидных катализаторов (Mo_2C и WC), применяемых в реакциях конверсии углеводородов и угарного газа, процессах гидрирования, синтеза спиртов и в некоторых других реакциях.

Катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама выгодно отличаются от аналогов из благородных металлов низкой стоимостью, устойчивостью к закоксовыванию и спеканию. Синтез карбидов с использованием дисперсий молибденовых и вольфрамовых синей позволяет получать как высокодисперсные порошкообразные, так и нанесённые катализаторы, а также обходиться без дополнительной стадии активации, которая, как правило, осуществляется обработкой оксидов смесью метан-водород при высоких температурах.

Для получения катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама необходимо располагать агрегативно устойчивыми дисперсиями молибденовых синей, поэтому разработка способов их синтеза является актуальной задачей.

Данная работа посвящена синтезу устойчивых дисперсий молибден-вольфрамовых синей. Синтез синей осуществляли восстановлением солей молибдена и вольфрама в кислой среде в присутствии аскорбиновой кислоты. Реакцию проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании с использованием гептамолибдата аммония и паравольфрамата аммония в качестве исходных солей. Регулирование величины рН проводили с помощью соляной кислоты до конечного значения, равного 1,8. Был приготовлен ряд образцов с различным мольным соотношением оксидов молибдена и вольфрама (95/5, 80/20, 50/50, 20/80, 5/95). Синтезированные дисперсии были охарактеризованы с точки зрения размера частиц (просвечивающий электронный микроскоп Jeol LEO912, анализатор размера частиц Photocor Compact-Z), агрегативной и химической устойчивости (спектрофотометр Leki SS2110UV).

На рис. 1 приведены типичные электронные спектры поглощения синтезированных молибден-вольфрамовых синей. Максимум поглощения в видимой

области спектра (от 740 до 640 нм) соответствует электронному переходу с межвалентным переносом заряда $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ или $\text{W}^{\text{V}} \rightarrow \text{W}^{\text{VI}}$, что свидетельствует об образовании синей.

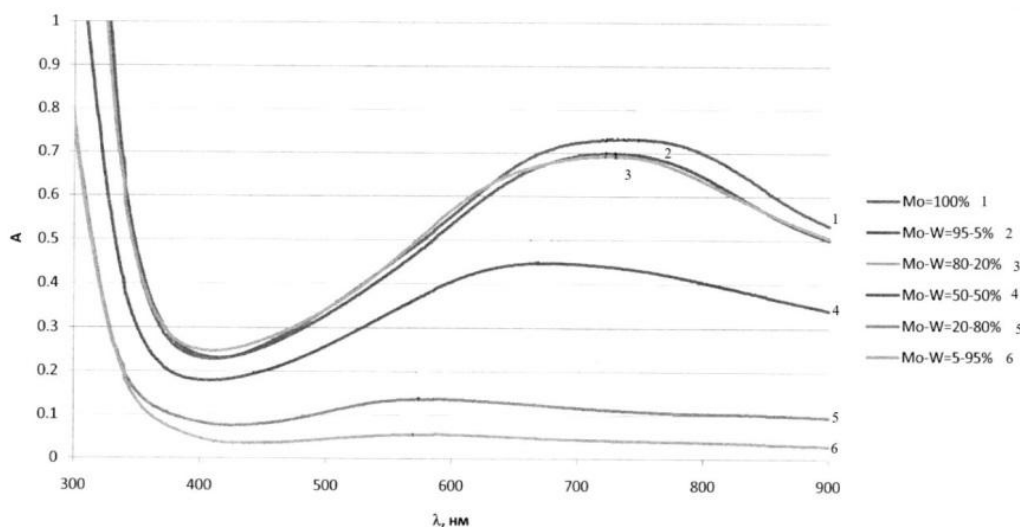


Рис. 1. Спектры поглощения молибден-вольфрамовых синей с различным молибденовым соотношением Mo/W .

Размер частиц дисперсной фазы определяли двумя методами – анализом микрофотографий, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и с помощью фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС). Результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения размеров частиц молибден-вольфрамовых синей

Молибденное соотношение Mo/W	Наивероятнейший диаметр частиц, нм (числ.) ПЭМ	Средний гидродинамический диаметр частиц, нм ФКС
95/5	1,5	1,5; 107,9
80/20	-	1,8; 44,2; 215
50/50	1,5	2,9; 50,6; 266,3
20/80	-	21,2; 164,8
5/95	1,5	77,3; 1500

По данным микроскопических исследований дисперсная фаза синтезированных образцов представлена частицами, диаметр которых не превышает 2 нм. По данным ФКС, помимо первичных частиц в системах содержатся более крупные агрегаты, их размеры увеличиваются при уменьшении содержания молибдена в составе синей.

Наиболее агрегативно и химически устойчивыми оказались дисперсные системы с высоким содержанием молибдена (50% и более). Эти системы сохраняли устойчивость в течение более 6 месяцев. При меньшем содержании молибдена наблюдалось постепенное растворение дисперсной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064.

ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФАТА НАТРИЯ

Полякова А.С., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
anast.polya@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ. Такие системы обладают большой удельной межфазной поверхностью. Извлечение веществ с помощью таких наноструктурированных сред, как микроэмульсии, может быть более эффективным, чем классическая жидкостная экстракция, за счет повышения скорости экстракции и увеличения экстрагируемости целевых компонентов [1,2].

Использование экстрагент-содержащих микроэмульсий позволяет осуществлять извлечение металлов не только из растворов, но также из частиц твёрдой фазы (микроэмульсионное выщелачивание). Данный метод, разработанный на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. Перспективной системой для извлечения металлов является микроэмульсия на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащая распространённый катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [3].

В данной работе рассматривается влияние Д2ЭГФК на физико-химические свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Из ранее полученных данных известно, что наиболее широкая область существования микроэмульсии по воде соответствует концентрации Д2ЭГФNa 1,6 моль/л в органической фазе [4]. При добавлении Д2ЭГФК в количестве до 6 мольн.% в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК происходит увеличение солубилизационной ёмкости микроэмульсии по воде. Дальнейшее повышение концентрации Д2ЭГФК приводит к уменьшению солубилизационной ёмкости исследуемой микроэмульсии.

Для исследования структуры микроэмульсии была изучена зависимость удельной электропроводности от мольного соотношения воды и ПАВ ($W = n_{H_2O}/n_{D2EGFNa}$). Независимо от концентрации Д2ЭГФК в микроэмульсии наблюдается резкое увеличение электропроводности при повышении W от 4 до 7, что соответствует обратным микроэмульсиям с изолированными каплями, и плавный рост электропроводности при $W > 10$, что соответствует перколированной обратной микроэмульсии. В этом случае перенос заряда облегчается за счёт кратковременного взаимодействия капель с образованием протяженных цепочек (перколяция электропроводности). Методом пересечения касательных получено значение порога объемной перколяции, соответствующего $W \approx 8$. Необходимо отметить, что добавление до 6 мольн.% Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК практически не изменяет электропроводность исследуемой микроэмульсии, однако, при дальнейшем повышении концентрации Д2ЭГФК удельная электропроводность микроэмульсии снижается.

Известно, что вода в каплях микроэмульсии находится в трёх состояниях: связанная (молекулы воды, существующие в виде мономеров и димеров, и находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ), гидратная (молекулы воды, связанные с ионами ПАВ), и объёмная вода. Указанные типы агрегатов могут быть охарактеризованы различными полосами валентных колебаний $\nu(OH)$ на ИК-спектрах, что позволяет проводить их определение методом ИК-Фурье спектроскопии и рассчитывать долю воды каждого типа по методике, предложенной в работе [5]. ИК-спектры микроэмульсий регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Было установлено, что доля воды, связанной с углеводородными радикалами ПАВ, практически не изменяется в зависимости от концентраций Д2ЭГФК и воды, и составляет 6-9 мольн.%. Доля воды, связанной с ионами, уменьшается с ростом W , в то время как доля объёмной воды, наоборот, увеличивается при повышении W . Основной вклад в стабилизацию капель микроэмульсии, предположительно, вносят молекулы воды, связанные с ионами, преимущественно за счёт экзотермического эффекта гидратации ионов. Было обнаружено, что при постоянной величине W значение мольной доли ионосвязанной воды проходит через максимум при концентрации Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК, приблизительно равной 6 мольн.%.

Одной из характеристик микроэмульсии, определяющих её свойства, является диаметр капель. Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) были определены гидродинамические диаметры капель микроэмульсий, содержащих различное количество Д2ЭГФК и воды. Диаметр капель микроэмульсии d в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода линейно возрастает с ростом W . На угловой коэффициент зависимости диаметра капель микроэмульсии от W оказывают влияние концентрация Д2ЭГФК и тип микроэмульсии. При добавлении Д2ЭГФК с концентрацией менее 6 мольн.% в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК угловой коэффициент зависимости $d = f(W)$ уменьшается, в то время как повышение концентрации Д2ЭГФК выше 6 мольн.% приводит к росту углового коэффициента. В микроэмульсиях, содержащих 6 и более мольн.% Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК, угол наклона зависимостей $d = f(W)$ в области перколированной микроэмульсии выше, чем в области до точки перколяции.

На основании рассмотренных данных можно предположить, что Д2ЭГФК в зависимости от концентрации проявляет различное действие в исследуемой микроэмульсии. При небольших концентрациях (до 6 мольн.% в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК) Д2ЭГФК встраивается на межфазную поверхность, и проявляет свойства соПАВ. При дальнейшем увеличении концентрации Д2ЭГФК преобладающим становится её действие как экстрагента, т.к. Д2ЭГФК образует димеры с Д2ЭГФNa, которые распределяются в объёме органической фазы. Таким образом, при разработке составов и прогнозировании свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa необходимо учитывать структурные особенности микроэмульсий и разнонаправленное влияние Д2ЭГФК на эти свойства.

Литература

1. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Структурообразование в экстракционных системах с соединениями металлов / Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость. Сб. научных трудов / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. С.125-137.
2. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. №3(73). с. 46-54.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. с. 479-483.
4. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. Vol.17, No 6. pp. 1249-1258
5. Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions // Chemical Physics. 2008. Vol.345. P. 65-72.

ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

**Попова В.В., Шахгильдян Г.Ю., Липатев А.С., Ветчинников М.П., Лотарев С.В.,
Сигаев В.Н.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
popovavictoria16@gmail.ru

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области естественных наук является исследование малоразмерных объектов – наночастиц и наноматериалов. Возможность формирования наночастиц и нанокластеров благородных металлов (Ag и Au) в оптически прозрачных матрицах, таких как стекло, позволяет получать новые материалы с уникальными свойствами, перспективными для применений в фотонике, интегральной оптике, а также в оптических технологиях хранения данных. Ранее нами демонстрировалась возможность формирования в цинкофосфатных стеклах методом фемтосекундного лазерного модифицирования (ФЛМ) локальных областей микронного размера, обладающих одновременно люминесценцией и двулучепреломлением, что открывает путь к реализации многоуровневой записи информации при кодировании более четырех битов информации в одной точке путем варьирования разных параметров записанных лазером микрообластей [1]. Цель данной работы заключалась в изучении возможности одновременного формирования в цинкофосфатных стеклах методом ФЛМ плазмонных наночастиц и люминесцирующих нанокластеров серебра.

Для проведения исследований была выбрана цинкофосфатная система с оптимизированными для стеклообразования составами с различным количеством оксида серебра: $x\text{Ag}_2\text{O}$; $(100 - x) \cdot [57\text{ZnO}; 43\text{P}_2\text{O}_5]$, где $x = 0, 1, 4, 8, 16$ мол.%. Методическая часть синтеза и лазерного облучения, а также влияние химического состава на структурные особенности и свойства полученных стекол были опубликованы в предыдущих работах [2, 3].

Под действием лазерного пучка в исследуемых стеклах наблюдалось формирование кольцевидных микрообластей, размер которых увеличивался при повышении числа и энергии лазерных импульсов. Снимки, полученные с помощью флуоресцентного микроскопа Olympus BX41 TF в режиме регистрации люминесценции в диапазоне более 420 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{--}385$ нм, показали, что сформированные лазерным пучком микрообласти обладают люминесценцией в видимом диапазоне (рис. 1), что обусловлено формированием нанокластеров серебра. В то же время, при наблюдении сформированных микрообластей в оптический микроскоп, был установлен наличие в них желтой окраски, характерной для плазмонных наночастиц серебра.

Для подтверждения факта формирования методом ФЛМ в стекле именно наночастиц и кластеров серебра были изучены оптические свойства модифицированных лазером областей. В стекле состава PZA-4 с помощью фемтосекундного лазерного излучения была сформирована площадка на глубине 45 мкм, состоящая из канальных структур, в режиме облучения: энергия импульсов – 73 нДж, частота следования импульсов – 100 кГц. Спектральный анализ сформированных областей показал наличие полосы на спектре поглощения с максимумом при 445 нм (рис. 2 а), обусловленной поверхностным плазмонным резонансом наночастиц серебра [1], а также полосы при 458 нм, соответствующей люминесценции кластеров серебра [5] (рис. 2 б). Полученные результаты подтверждают одновременное формирование плазмонных наночастиц и люминесцентных нанокластеров серебра в синтезированных стеклах.

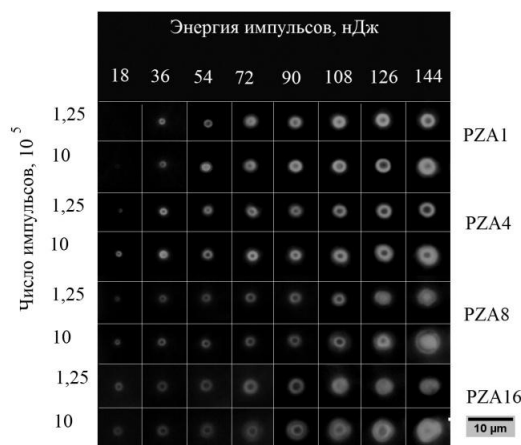


Рис. 1 Изображение с флуоресцентного микроскопа микрообластей, сформированных в синтезированных стеклах;

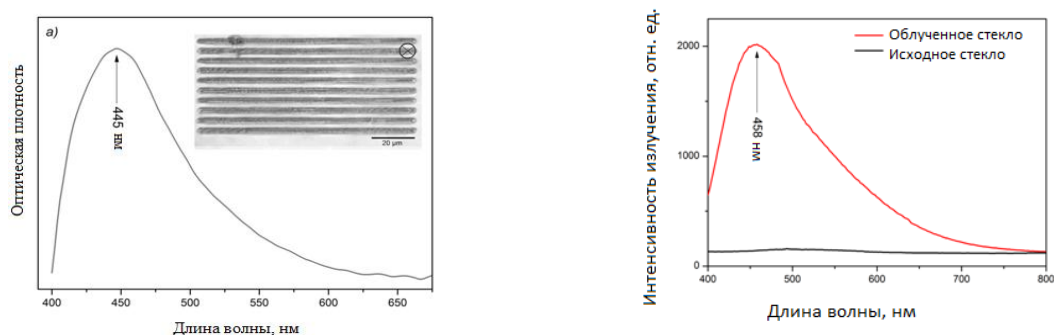


Рис.2 а) Спектр поглощения облученной области в образце стекла PZA-4, вставка – микрофотография области,
б) Спектр люминесценции образца стекла PZA-4 (возбуждение на $\lambda=365$ нм)

Полученные результаты важны для дальнейшего исследования возможности независимого управления свойствами формируемых нанобъектов и реализации кодирования информации в оксидных стеклах.

Литература

1. Липатьев А.С. и др. Формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в фосфатном стекле, содержащем серебро // Стекло и керамика. 2016. №8. С.3-9.
2. Попова В.В. и др. Структура и свойства цинкофосфатных стекол, содержащих серебро // Успехи в химии и химической технологии. 2016. – Т. 30. - №7. – С. 86-88.
3. Шахгильдян Г. Ю. и др. Влияние содержания серебра на формирование лазерным пучком люминесцирующих микрообластей в цинкофосфатных стеклах // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 1 (182).
4. Marquestaut N. et al. Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography // Advanced Functional Materials. – 2014. – Т. 24. – №. 37. – С. 5824-5832.
5. Belharouak I. et al. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the $Ag_2O-ZnO-P_2O_5$ system // Journal of non-crystalline solids. – 1999. – Т. 244. – No. 2. С. 238-249.

СТРУКТУРНАЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК PdCu, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА НАНОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Пресняков М.Ю.¹, Белоногов Е.К.^{2,3}

¹Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
mpresniakov@gmail.com

Ряд наукоемких отраслей и технологий развивается с ростом водородной энергетики, что усиливает интерес к эффективным и мало затратным способам извлечения высокочистого водорода из газовых смесей посредством селективных мембран на основе палладиевых сплавов [1]. Для уменьшения доли драгметалла снижают толщину мембраны, а для обеспечения надежности (механической прочности) используют композиционные пористые (основой служат пористое стекло из SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, керамика, нержавеющая сталь, полученная прессованием порошка) мембранные элементы с тонкой фольгой из сплава палладия в качестве селективного слоя; фольгу палладиевого сплава изготавливают методом холодной прокатки или вакуумными методами [2-9]. А с учетом активно развивающегося сегодня инновационного направления – разработка физико-технологических основ создания матричных гибридных структур (металлические кластеры в нанопорах аморфной матрицы) для сенсоров и спинтроники [10], проблема синтеза тонких пленок палладиевых сплавов на поверхности пористого материала, весьма актуальна.

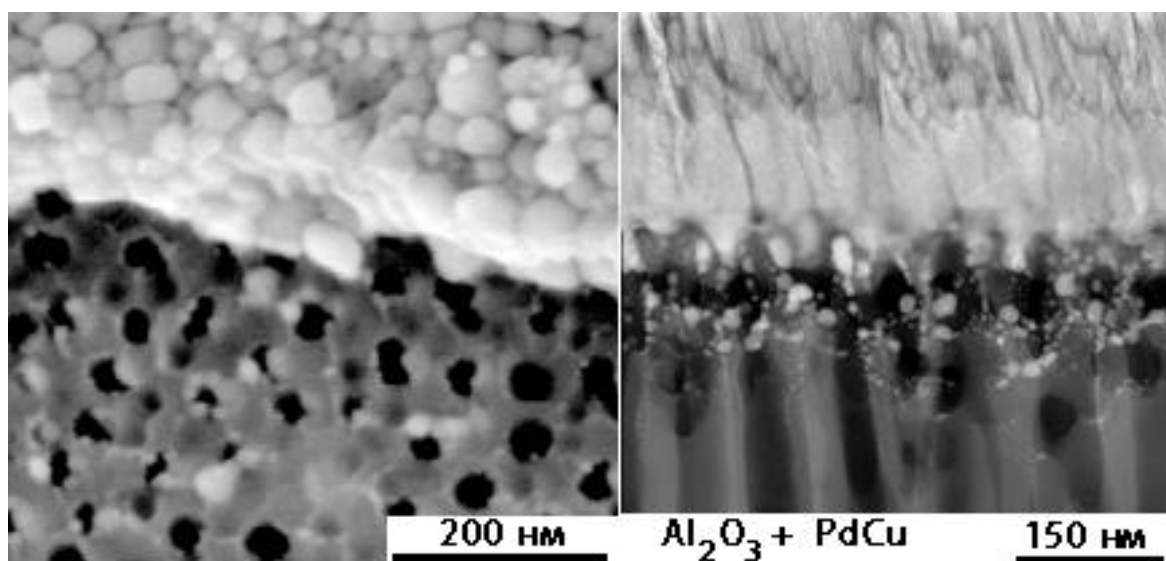


Рис. 1. РЭМ изображение излома пленки PdCu на поверхности пористого оксида алюминия (слева) и ПЭМ изображение (в режиме регистрации Z – контраста) поперечного ФИП среза Al₂O₃/PdCu (справа)

Изображение ФИП среза (рис. 4) свидетельствует о формировании в порах оксида отдельных кластеров сплава PdCu элементного состава (по данным ЭДРМА) близкого к составу распыляемой мишени. Из сравнения излома и среза ионно-плазменного конденсата (рис.4) следует, что с ростом толщины пленки глобулярные кристаллиты объединяются и формируют столбчатую структуру, которая содержит большую долю межкристаллитных границ и сложную пористую систему. Нижний слой пленки (~200 нм) наиболее светлый, что в режиме регистрации Z – контраста означает либо

повышенное содержание тяжелого элемента, либо меньшую пористость по сравнению с остальной пленкой.

Поскольку содержание палладия с толщиной пленки (по данным ЭДРМА) флуктуирует несущественно, остается только предельная компактность (беспористость) нижнего слоя – «подошвы» конденсата по сравнению с верхним слоем. Проникновение конденсируемого материала в поры Al_2O_3 (диаметр 80 нм) подложки не превышает 200 нм, т.е. заполнение открытых пор происходит (в данных условиях) дискретными кластерами (размером от 4 до 25 нм) на глубину 2 - 3 диаметров поры.

Литература

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. Сплавы палладия для водородной энергетики// Российский химический журнал, 2006, т.1, №4, с. 36-40
2. A. Basile, F. Gallucci and S. Tosti, Synthesis. Characterization and Applications of Palladium Membranes// Membrane Science and Technology. V. 13, 2008, p. 255-323
3. Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Донцов А.И., Рудаков К.Е. Структура, механические свойства и водородопроницаемость мембранной фольги сплавов Pd-Cu и Pd-Ru, полученной магнетронным распылением// Металлы, 2012, № 6, С. 92-101
4. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Канныкин С.В., Донцов А.И., Рошан Н.Р. Образование тонкой фольги упорядоченного твердого раствора Pd-Cu с кристаллической решеткой типа CsCl в процессе магнетронного распыления// Доклады Академии наук, 2014, Т. 457, №6, С. 676
5. Ievlev V.M., Maksimenko A.A., Dontsov A.I., Belonogov E.K., Kannykin S.V., Burkhanov G.S., Roshan N.R. Structure and properties of Pd-Ru membrane alloy foil produced in the process of magnetron sputtering// Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Т. 5. № 4. С. 303-306
6. Иевлев В.М., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Сладкопепцев Б.В., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. Ориентированная кристаллизация толстых пленок Pd—Ru в процессе магнетронного распыления мишени// Материаловедение. 2015. № 2. С. 37-40
7. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Канныкин С.В., Синельников А.А., Синецкая Д.А. Стабилизация упорядоченной структуры тонкой конденсированной фольги твердого раствора Pd-Cu в среде водорода// Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 4. С. 422
8. Донцов А.И., Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Копейкина О.С., Максименко А.А., Омороков Д.Б., Прокушева Е.Р. Структура и элементный состав зоны соединения фольги твердого раствора Pd-Cu и нержавеющей стали// Конденсированные среды и межфазные границы 2016, № 4, С. 472-480
9. Иевлев В.М., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Володина М.С., Рошан Н.Р. Структура и механические свойства конденсированной фольги твердого раствора Pd-Cu// Конденсированные среды и межфазные границы 2016, № 4, С. 521-529
10. В. А. Гудков, М.П. Духновский, А.С. Веденеев, А.М. Козлов, В.В. Рыльков, М.П. Темирязева, Ю.Ю. Федоров, А.С. Бугаев. Формирование упорядоченного ансамбля наноцилиндров кобальта в порах анодного оксида алюминия на поверхности GaAs – структур// Радиотехника и электроника, 2013, том 58, № 1, с. 80–82.

МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФИТ, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ И НАНЕСЕННЫЕ НА НИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДАЛАРГИНА С ТРИТИЕМ

Разживина И.А.¹, Бадун Г.А.¹, Чернышева М.Г.¹, Артемкина С.Б.², Ксенофонтов А.Л.³

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

³НИИ Физико-Химической биологии имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия
irina.razjivina@yandex.ru

Углеродные наноматериалы используют в каталитических системах для увеличения селективности реакций, термической устойчивости реагентов или улучшения других физических и физико-химических характеристик. В настоящей работе исследовали графеноподобный углеродный материал - малослойный графит (МСГ), полученный термическим расщеплением фторированного графита, и его композит с платиной – 7% Pt/МСГ. На указанные материалы, а также активированный уголь и катализаторы на его основе (5% Pd/C, 10% Pd/C) наносили олигопептид даларгин (Тур-*D*-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg) и вводили в него тритий методами термической активации и изотопного обмена с газом ³H₂ с целью обнаружения закономерностей, по которым протекает изотопный обмен в этих системах. Пептид очищали от лабильной метки и побочных продуктов, а также проводили его тотальный гидролиз и аминокислотный анализ гидролизатов с измерением радиоактивности.

В методе термической активации трития даларгин наносили на стеклянные стенки реакционного сосуда, напускали газообразный тритий и проводили реакцию кратковременным нагреванием вольфрамовой нити до 1750-1850 К в течение 10 с при температуре мишени T 77 или 298 К. Молярная радиоактивность A_M полученного [³H]даларгина при $T = 298$ К приблизительно в 10 раз превышала величину при $T = 77$ К. При более высокой температуре увеличивалась эффективность не только изотопного обмена, но и протекания побочных реакций, так что препарат требовал очистки ВЭЖХ. До 80 % трития содержалось в алифатических аминокислотах – аланине и лейцине, что соответствует теории радикальных реакций атомарного трития.

В тех же условиях при $T = 77$ К обрабатывали даларгин, нанесенный на активированный уголь или МСГ. При нанесении на уголь A_M снижалась из-за частичного связывания трития с подложкой. 50 % трития находилось в остатках фенилаланина и тирозина. Предполагается, что атомы трития частично адсорбируются на подложке и поляризуются вплоть до образования протона, и механизм изменяется с радикального на электрофильный. На МСГ A_M увеличивалась, а распределение по аминокислотам и механизм изменялись мало, поскольку пептид был нанесен на подложку слоем, близким к плотному монослою.

В другом методе пептид наносили на 7% Pt/МСГ, 5% Pd/C или 10% Pd/C и проводили реакцию нагреванием системы до 335 ± 2 К в атмосфере трития ($6,1 \pm 0,1$ Па) в течение 25 мин. A_M находились в том же диапазоне значений, что при термической активации при $T = 77$ К. В реакции на всех катализаторах основная часть метки (до 80 %) включалась в ароматические остатки: электрофильное замещение облегчалось преобразованием реакционной частицы на подложке в положительно заряженную.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00589).

ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Рахаева М.К., Кишева Ф.А., Карацуква Р.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
madi.rahaeva@yandex.ru

Цель исследования: Электровыделение карбида молибдена из карбонатно - молибдатного расплава.

Карбиды относятся к широкому классу соединений, обладающих рядом ценных свойств, делающих их перспективными материалами для использования в различных областях техники [1]. Карбиды обладают высокими температурами плавления, высокой твердостью, обычно металлической проводимостью, высокой теплопроводностью, устойчивостью против коррозии.

Карбиды переходных металлов – неперенный компонент легированных сталей, основа металлокерамических твердых сплавов для металлообработки и бурения горных пород, многочисленных износостойких и коррозионноустойчивых керметов, а также других типов композиционных материалов [2].

В частности, карбиды молибдена отличаются выраженной коррозионной и жаростойкостью. Также известны каталитические свойства карбидов вольфрама и молибдена. Однако все эти «выгодные» эксплуатационные характеристики проявляются при использовании карбидов с высокой степенью чистоты. Поэтому к методам получения их предъявляются высокие требования. Из всех методов получения карбидов молибдена, вещества с наибольшей чистотой можно получить, используя метод высокотемпературного электрохимического синтеза.

Экспериментальная часть работы.

Для синтеза карбида молибдена нами был выбран карбонатно-молибдатный расплав. В качестве фонового электролита был использован карбонатный расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ (36мас.%-31,50мас. % - 32,5мас. %), а в качестве добавки и источника молибдена взяли Na_2MoO_4 (4,0 мас. %). Для проведения электрохимических исследований мы использовали высокотемпературную электрохимическую ячейку. Она состоит из железного ковша, в который вставлен графитовый тигель. Этот тигель выполняет роль анода. Катодом является вольфрамовая проволока. Конструкция рабочей гальванической ячейки представлена на рис. 1.

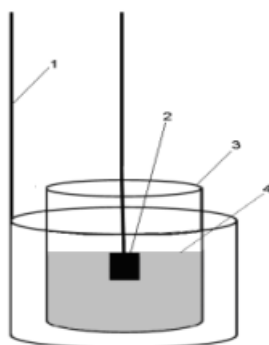


Рис.1 - Схема двухэлектродной ячейки для синтеза карбида молибдена: 1 – стакан – токоподвод (железный ковшик), 2 – катод, 3 – графитовый тигель (анод), 4 – рабочий электролит.

Электрохимический синтез карбида молибдена проводился на вольфрамовом электроде при температуре 700 °С и потенциале -2,5 В.

Полученную катодно-солевую грушу тщательно отмывали дистиллированной водой, до полного растворения электролита. Затем полученный порошок высушивался в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Идентификацию полученных соединений (катодных осадков) проводили с использованием рентгенофазового анализа PhaserD2, лазерного анализатора размеров частиц FritschAnalysette 22.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа, которые подтверждают получение карбидов молибдена.

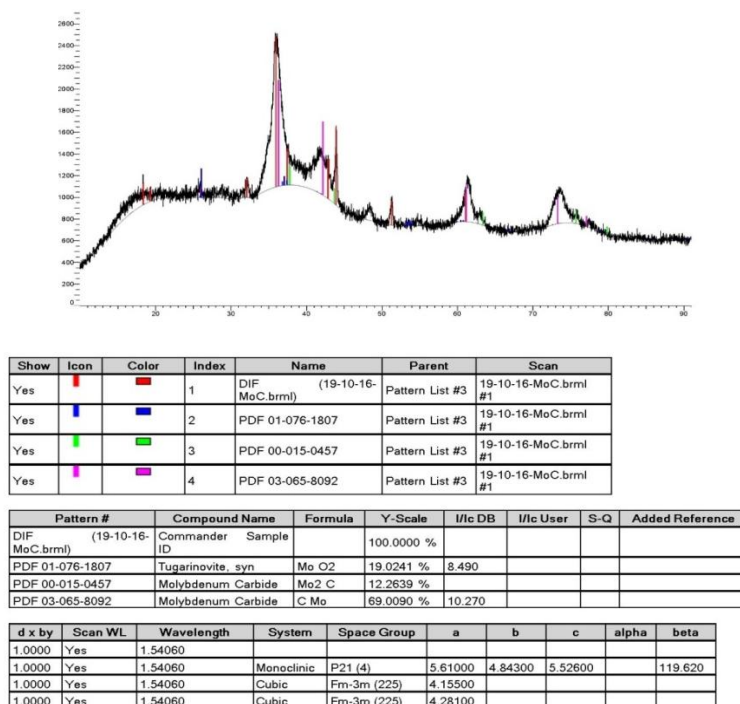


Рис.2 – Результаты рентгенофазового анализа катодного продукта, полученного электролизом расплава $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ (36 мас. % - 31,50 мас. % - 32,5мас. %)- Na_2MoO_4 (4,0 мас. %) при $T = 700$ °С и напряжении на ванне -2,5 В.

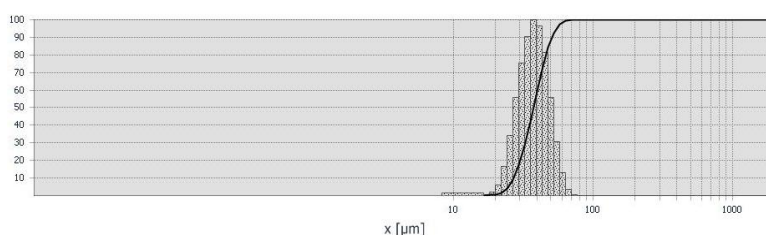


Рис.3 - Результаты гранулометрического анализа размеров частиц порошка, полученного электролизом $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ (36 мас. % - 31,50 мас. % - 32,5мас. %) при $T = 700$ °С и напряжении на ванне -2,8 В.

Из результатов анализа дисперсности частиц порошка видно, что полученный катодный продукт содержит фракцию с размерами частиц от 20 до 70 мкм.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность электрохимического получения карбида молибдена из карбонатно-молибдатного расплава.
2. Методами РФА показано наличие фаз карбидов молибдена MoC, Mo₂C.
3. Показана дисперсность полученного катодного продукта.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов».

Литература

1. Самсонов Г.В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения//Г.В. Самсонов, И. М. Веницкий М.: Металлургия 1976.–559 с.
2. Самсонов Г.В. Физические материаловедения карбидов// Г. В. Самсонов Киев: 1974. – 455 с.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ФЛАВОНОИДА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

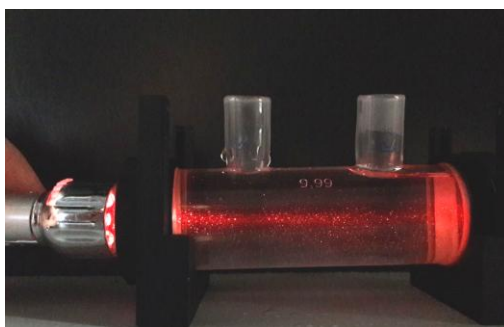
Резник О.О., Телешев А.Т., Полякова А.С., Степанова А.В., Офицеров Е.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва Россия
reznik.olha@mail.ru

Нативные флавоноиды – продукты переработки возобновляемого растительного сырья имеют перспективы широкого использования в медицине, пищевой промышленности, технике. Ярким представителем нативных биофлавоноидов является дигидрокверцетин (ДКВ), получаемый в промышленных масштабах из древесины Сибирской лиственницы и лиственницы Гмелина. Он обладает высокой антиоксидантной, противовоспалительной и капилляропротекторной активностью, в связи, с чем предложено его использование в качестве компонента медикаментозных препаратов и пищевых добавок [1,2].

В основу технологии получения ДКВ нами положен процесс механоакустической обработки растительного сырья в жидкой среде, ведущийся с помощью роторно-пульсационного аппарата (РПА). РПА имеет промышленное значение [3] и позволяет с высокой производительностью одновременно осуществлять диспергирование и экстракцию растительного сырья. В качестве растительного сырья использовались отходы древесины лиственницы [4]. Выделенный и очищенный ДКВ представляет собой аморфный порошок, светло-кремового цвета, без запаха, хорошо растворимый в спирте, диоксане, диметилсульфоксиде (ДМСО). Считается, что при растворении ДКВ в спирте, диоксане, ДМСО образуются истинные растворы, так как при записи и интерпретации спектров ЯМР не возникает осложнений.

Следует отметить низкую растворимость ДКВ в воде. Плохая растворимость ДКВ в воде считается его недостатком, препятствующим его широкому использованию в медицине. Нами при исследовании растворимости ДКВ, с целью ее повышения, неожиданно было обнаружено, что прозрачные водные низкоконцентрированные растворы ДКВ способны рассеивать свет. Иллюстрацией эффекта Тиндаля при прохождении лазерного луча через водный раствор ДКВ служит следующая фотография.



Эффект Тиндаля водного раствора ДКВ

Эффект светорассеяния, наблюдаемый для водных растворов ДКВ свидетельствует о наличии в жидкой среде дисперсной фазы, характеризующейся размером частиц, существенно отличающихся от размера молекулы ДКВ.

Размеры молекулярных ансамблей - $[C_{15}H_7O_2(OH)_5 \times mH_2O]_n$, характерные для водных растворов ДКВ, оценены с помощью метода динамического светорассеивания на приборе Zetasizer Nano «Malvern». Так, для водного раствора ДКВ при 25°C характерны две независимые группы наночастиц со средним гидродинамическим диаметром 200 и 500 нм.

Следует отметить, что под действием ультразвука с частотой 20 кГц наблюдаются изменения дисперсности системы. Так, водный раствор ДКВ после 4-х мин ультразвуковой обработки, становится молекулярно-дисперсным, что подтверждает исчезновение эффекта Тиндаля и данные метода динамического светорассеивания. Молекулярно-дисперсное состояние водного раствора ДКВ является неустойчивым. Возврат в коллоидно-дисперсное состояние для системы наблюдается в течение определенного времени. При этом не достигнуто полное восстановления первоначальной дисперсности. Так, через 2,5 ч обнаруживаются две независимые группы наночастиц со средним гидродинамическим диаметром 25 и 200 нм.

В отличие от водных растворов растворы ДКВ в ДМСО не обнаруживают эффект Тиндаля, а данные метода динамического светорассеивания указывают на отсутствие в системе коллоидных частиц.

При исследовании смешанных растворов ДКВ (ДМСО-Н₂O) получены визуально прозрачные растворы. Однако найдено, что такие растворы псевдогомогенны и для них характерна опалесценция, что свидетельствует о их коллоидно-дисперсном состоянии.

Таким образом, представляется возможным управлять составом и структурой таких наноразмерных образований ДКВ, которые, согласно [5] по-видимому, и реагируют с биообъектами.

Следует заметить, что представление о существовании в растворах сложных сольватированных полимолекулярных форм растворенного вещества не является новым. Однако, лигандное окружение биологически активного вещества, часто игнорируется. Вместе с тем вариацией лигандного окружения можно добиться изменения активности, селективности и стабильности лекарственного препарата.

Литература

1. Plotnikov M.B., Tiukavkina N.A., Plotnikova T.M. Lekarstvennye preparaty na osnove dikvertina. [Medications based on Diquertin.]. Tomsk, 2005. 228 p. (in Russ.).
2. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н., Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Bookvika, Москва, 2013, С. 43-46.
3. Кесель Б.А., Федоров А.Д., Гимушин И.Ф., Волков Г.А., Гатауллин Р.Ш., Воскобойников Д.В., Весельев Д.А. // Патент РФ №2166986. 2006.
4. Телешев А.Т., Казиев Г.З., Коротеев М.П., Кухарева Т.С., Коротеев А.М., Мишина Е.Н., Мишина В.Ю., Нифантьев Э.Е. Способ комплексной переработки древесины лиственницы // Патент РФ № 2547107. 2015.
5. Коновалов А.И., Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах. Вестник РАН, 2013, т. 83, №12, С. 1076-1082.

СИНТЕЗ СИСТЕМЫ C-CU-ZN ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИК-ПИРОЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ Рогушин.К.Б.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
kirill.rogushin@gmail.com

В настоящее время в связи с истощением разрабатываемых ресурсов традиционной нефти, а также ужесточением требований к экологическим характеристикам, все больше внимания уделяют развитию технологий производства синтетических жидких углеводородов. Одной из стадий синтеза является процесс Фишера-Тропша. Данный процесс протекает в присутствии катализатора, который и вносит основной вклад в конечный продукт реакции, а именно: оказывает влияние на стехиометрию углеводорода [1, 2].

В последнее время все чаще в виде катализаторов находят применение материалы в наноразмерной форме, в связи с чем целью данной работы было получение металл-углеродной системы с наноразмерными частицами Cu-Zn и изучение их свойств в зависимости от исходных веществ, а также от температуры отжига. Исходными реагентами выступали оксиды, а также соли Cu и Zn – нитраты, хлориды, ацетилацетонаты. Отжиг проводился при температурах 300 – 900 °С.

Просвечивающая электронная микроскопия позволила исследовать морфологию образцов, а также установить их дисперсность. На рисунке 1 видна углеродная матрица, в которой находятся металлические включения.

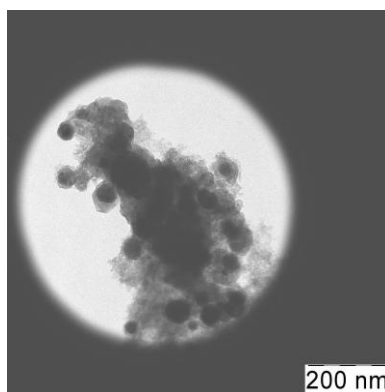


Рис. 1. Микрофотография образца, синтезированного из оксидов при $T = 400$ °С

Рентгеновская дифрактометрия установила для образцов наличие графитоподобной структуры, а также фаз Cu и Zn. Для образцов, синтезированных из оксидов установлено наличие фазы ZnO для температур 300 – 500 °С, это связано с тем, что восстановление ZnO водородом происходит при более высокой температуре.

Таблица 1. Результаты исследований образцов систем C-Cu-Zn

<i>Исходные вещества</i>	<i>Температура отжига, °С</i>	<i>Средний размер частиц, нм</i>	<i>Фазовый анализ</i>
<i>Нитраты</i>	<i>600</i>	<i>39</i>	<i>C, Cu(Zn)</i>
<i>Ацетилацетонаты</i>	<i>600</i>	<i>12</i>	<i>C, Cu(Zn)</i>
<i>Хлориды</i>	<i>600</i>	<i>26</i>	<i>C, Cu(Zn)</i>
<i>Оксиды</i>	<i>600</i>	<i>15</i>	<i>C, Cu, ZnO</i>

В результате проведенных исследований, были синтезированы системы С-Cu-Zn при 300 °С для всех исходных веществ для проведения исследований на каталитическую активность.

Литература

1. Ozkana S. Zh, Dzidzigury E. L, Karpacheva G. P., Bondarenko G. N. 2011 J. Nanotechnologies in Russia 6. 750.
2. Bagdasarova K. A., Perov N. S., Karpacheva G. P., Pile S. E., Dzidziguri E. L., 2011. J. Advanced Materials. 168. 349

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ Рожкова Е.П.^{1,2}, Венедиктов Е.А.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
eav@isc-ras.ru

Одним из способов получения эпоксидных композитов, содержащих нанометровые и субнанометровые частицы Ag и Au, является взаимодействие эпоксидных олигомеров различной природы с AgNO₃ и H₂AuCl₄·3H₂O [1, 2].

В настоящей работе рассмотрены реакции восстановления прекурсоров Ag и Au, лежащие в основе синтеза металлических частиц в эпоксидных средах.

Эпоксидные олигомеры способны инициировать процессы термического восстановления AgNO₃ и H₂AuCl₄·3H₂O. Особенно сильно этот эффект проявляется в реакции термического разложения AgNO₃. В этом случае температура начала реакции понижается с 450 до 200 °С.

Восстановление AgNO₃ и H₂AuCl₄·3H₂O до металлов имеет место также при комнатной температуре. Однако в этом случае реакция не связана с внутримолекулярным восстановлением. Она не объясняется и окислительно-восстановительными свойствами эпоксидных олигомеров. Вместе с тем восстановление прекурсоров металлов связано с химическим превращением олигомеров. Это проявляется в появлении новых колебательных полос поглощения в области 1632 – 1637 см⁻¹, несвойственных колебаниям связей и функциональных групп исходных реагентов. Отнесение этих колебаний к колебаниям ионизированных карбоксильных групп, связанных с металлами, позволило заключить, что восстанавливающие свойства эпоксидных олигомеров обусловлены альдегидными группами, образование которых возможно вследствие каталитической изомеризации эпоксидных групп.

Рассмотрена возможность инициированного восстановления AgNO₃ по реакции диспропорционирования катиона металла. Однако парамагнетизма серебросодержащих композитов, обусловленного образованием в них соединений Ag²⁺, обнаружено не было. Вместе с тем, косвенно указывает на возможность такой реакции легко протекающая в этих условиях реакция образования Ag²⁺-тетра(4-*tret*-бутил)фталоцианина при синтезе наночастиц металла в присутствии безметалльного фталоцианина. Качественно подобная реакция предложена для объяснения происхождения металлического золота в системе H₂AuCl₄·3H₂O – эпоксидный олигомер. При этом источником Au⁺ могут выступать реакции восстановления H₂AuCl₄·3H₂O альдегидами и/или термического распада интермедиатов хлорирования олигомеров с участием прекурсора металла.

Литература

1. Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П. Образование наночастиц золота в системе золотохлористоводородная кислота – эпоксидный олигомер ЭД-20 // Журн. прикладной химии. 2012. Т. 85. С. 1388–1390.
2. Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П. Кинетические закономерности металлизации эпоксидной смолы восстановлением нитрата серебра *in situ* // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. С. 987–991.

СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Рощин Д. Е., Балянов Г. А., Осипенко Н. Н., Мячина М. А., Гаврилова Н. Н.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
roschin.d.e@mail.ru

Углекислотная конверсия метана – перспективная реакция, которую можно использовать для получения синтез-газа заданного состава. Актуальной задачей является поиск каталитических систем, активность и селективность которых не уступала бы активности металлов платиновой группы, была бы устойчива к закоксуванию и не была бы настолько дорогостоящей, как катализаторы на основе благородных металлов.

В последние годы в качестве перспективных катализаторов высокотемпературных превращений углеводородов рассматриваются карбиды переходных металлов, в частности, карбиды молибдена, отличительной особенностью которых является высокая каталитическая активность, термостойкость и относительная дешевизна. Однако при всех вышеуказанных достоинствах они имеют свойство окисляться к ходе реакции. Для решения этой проблемы в качестве носителей могут быть использованы оксиды церия или циркония, которые препятствуют окислению карбида молибдена. Известно, что твердые растворы $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ обладают более высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки, и в ряде случаев более эффективны, чем индивидуальные оксиды.

Целью данной работы был синтез каталитических систем $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ золь-гель методом. В качестве носителей катализатора использовались $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, которые получали сушкой и термообработкой ксерогелей $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Молибденовая синь использовалась для пропитки ксерогелей $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Содержание Mo_2C варьировали путем изменения концентрации молибденовых синей, используемых для пропитки. Термообработка нанесенных катализаторов проводилась в инертной атмосфере при 900 °С. Таким образом были получены образцы нанесенных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с содержанием карбида молибдена от 0,1 до 10,7 %.

Для синтезированных образцов катализаторов были проведены морфологические исследования (сканирующий микроскоп Jeol JSM-6510), был определен фазовый состав катализатора (дифрактометр Rigaku D/MAX2500), а также рассчитаны характеристики пористой структуры на основании данных по низкотемпературной адсорбции (анализатор удельной поверхности и пористости Gemini VII Micromeritics).

В результате проведенных исследований было установлено, что бинарные оксиды церия и циркония представляют собой твердый раствор кубической модификации. Образцы представляют собой агрегаты из первичных частиц (рис. 1, б), удельная поверхность которых составляет 15 м²/г. Пористая структура характеризуется наличием мезопор с широким распределением пор по размерам с преобладающим диаметром 28 нм (рис. 1, д).

При нанесении Mo_2C на $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ происходит увеличение удельной поверхности образцов (до $85 \text{ м}^2/\text{г}$ для 10,7 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) и уменьшение преобладающего диаметра пор от 28 до 4 нм (рис. 1, е). Морфология образцов при этом меняется незначительно.

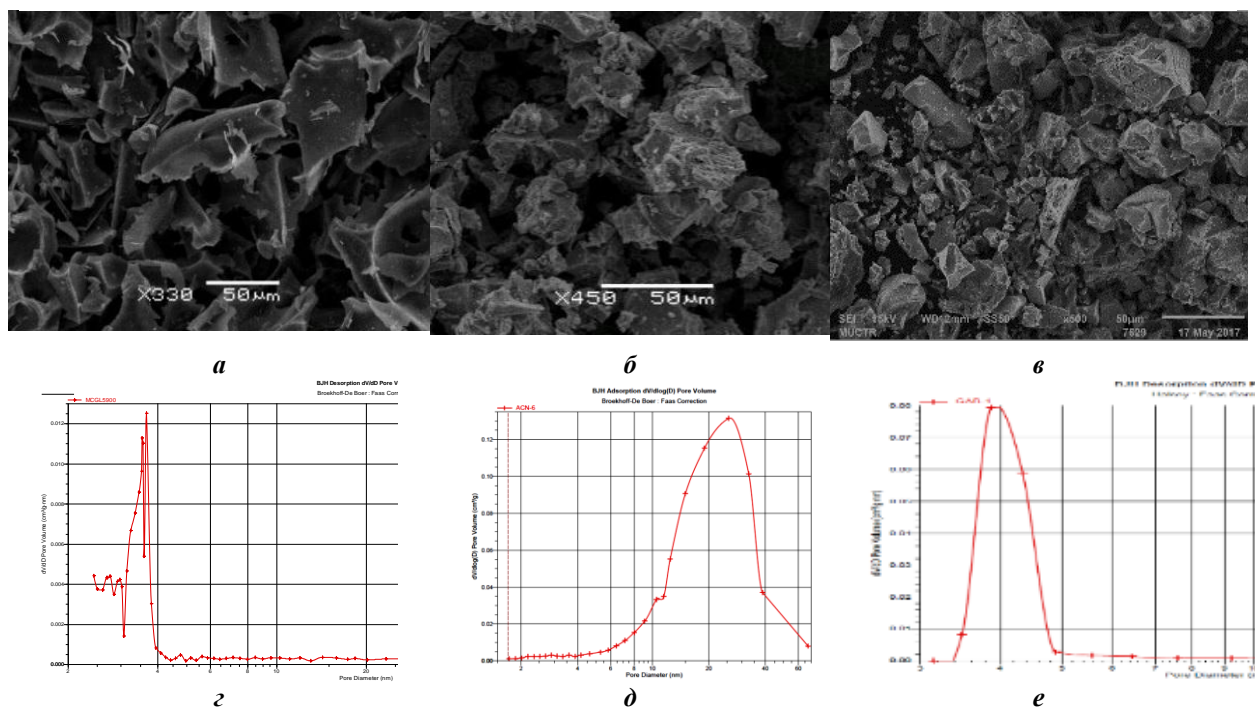


Рис. 1. Микрофотографии и распределение пор по размерам для образцов: Mo_2C (а), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (б), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 10,7% Mo_2C . (в)

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в реакции углекислотной конверсии метана. Реакция проводилась в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 800-900 $^{\circ}\text{C}$. В качестве примера в таблице 1 приведены результаты каталитической активности при температуре 900 $^{\circ}\text{C}$. Исследования показали, что катализаторы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ более эффективны, чем индивидуальные Mo_2C и $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Также было показано, что нанесение Mo_2C на $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ препятствует дезактивации карбида молибдена в условиях проведения реакции.

Таблица 1. Каталитическая активность катализаторов в реакции УКМ

Катализатор/Свойство	Mo_2C	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	10,7% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$
Удельная каталитическая активность (k_s)	$0,050 \text{ с}^{-1}/\text{м}^2$	$0,095 \text{ с}^{-1}/\text{м}^2$	$0,092 \text{ с}^{-1}/\text{м}^2$
Степень превращения метана	19,3%	38,3%	29,4%
Степень превращения CO_2	29,3%	56,7%	47,5%
Концентрация побочных продуктов (кокс, вода)	13,7%	29,2%	10,8%
Соотношение продуктов ($\text{H}_2:\text{CO}$)	0,17	0,26	0,32

Таким образом, синтезированные системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ можно рассматривать как перспективные катализаторы углекислотной конверсии метана.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ СО НА КАТАЛИЗАТОРЕ Au/MeOx, ГДЕ Me-Ce, Sn.

Рябова О.С., Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
olga.ryabova17@gmail.com

Многие годы золото считалось инертным материалом в каталитических процессах. Благодаря исследованиям Харуты и др. [1,2,3], была обнаружена высокая активность и селективность наноразмерного золота во многих окислительно-восстановительных реакциях. Факторами, определяющим каталитическую активность, являются размер частиц, природа носителя и образование катионных форм интерфейсного взаимодействия.

Наибольший интерес в качестве носителя представляет диоксид церия, т.к. благодаря уникальной структуре и свойственной ей нестехиометричности, в кристаллической решетке CeO₂ образуется большое число кислородных вакансий, которые увеличивают мобильность кислорода и повышают кислородонакопительную способность [4,5]. Диоксид олова применяется в основном в качестве газочувствительного сенсора. Кристаллическая структура диоксида олова является дефектной, что может говорить о наличии кислородных вакансий и высокой активности в реакции окисления СО.

В данной работе были синтезированы катализаторы низкотемпературной конверсии монооксида углерода Au/CeO₂, Au/SnO₂* (II), Au/SnO₂* (IV).

Au/SnO₂ (II)- синтез носителя проведен из хлорида олова (II);

Au/SnO₂ (IV) - синтез носителя проведен из хлорида олова (IV).

Метод получения катализаторов

В качестве носителей рассматриваемых катализаторов гидроксидным методом были синтезированы CeO₂ и SnO₂. Исходными растворами являлись водный раствор Ce(NO₃)₃·6H₂O и растворы SnCl₂ и SnCl₄ в водно-этанольной среде.

Золото наносили на образцы методом DP. Водный раствор золотохлористоводородной кислоты H[AuCl₄] по каплям приливали к носителю, помещенному в раствор NH₄HCO₃. Процесс вели в течении 1 ч при T=75 °C. Затем осадок отфильтровывали, промывали от хлорид-ионов, высушивали и прокаливали при T=200 °C.

Методы исследования образцов

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D2 PHASER с монохроматическим CuK α -излучением. Для идентификации фаз использовали картотеку JCPDC. Исследования дисперсных свойств синтезированных образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения LEO912 AB OMEGA. Величина удельной поверхности (S_{уд}) и общий объем пор образцов (V_{пор}^Σ) были рассчитаны на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на газоанализаторе Quantachrome NOVA 1200e. Методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) было определено процентное содержание золота на каждом синтезированном носителе. Процентное содержание металлического золота в катализаторе получено с помощью квадрупольного масс-спектрометра ICP-MS XSeries 2.

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО исследовали проточным методом с помощью газового хроматографа Chrom-5.

Исходная газовая смесь имела следующий состав (об. %): CO-1,5; O₂-10,0; N₂-остаток. Газовую смесь состава CO, N₂, O₂ пропускали через реактор, содержащий синтезированный катализатор, и колонку хроматографа со скоростью 60 мл/мин.

Результаты и обсуждение

По данным, полученным с помощью рентгенофазового анализа было обнаружено, что набор межплоскостных расстояний соответствует структуре диоксида церия и диоксида олова. Рефлексы, характерные для металлического золота не обнаружены. Это может быть связано с ограниченными возможностями метода в определении рефлексов компонентов, содержание которых в исследуемых образцах <1 %.

Метод ICP заключается в выщелачивании золота из катализатора путем помещения его в царскую водку и элементным анализом получившегося раствора с помощью масс-спектрометра. Процентное содержание металлического золота в катализаторе представлено в таблице 1.

Таблица 1. Массовые доли Au в образцах, полученные методом ICP-MS

Состав катализаторов		Содержание Au, масс. %
1. Au/CeO ₂	(1% Au)	0,996
2. Au/SnO ₂ (II)	(1% Au)	0,988
3. Au/SnO ₂ (IV)	(1% Au)	0,990

Результаты адсорбционного исследования, полученные с помощью газоанализатора Quantachrome NOVA 1200e, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Текстуальные характеристики синтезированных образцов

Наименование образца	S _{уд} , м ² /г	Общий объем V _Σ , см ³ /г
1. Au/SnO ₂ (II)	13	0,087
3. Au/SnO ₂ (IV)	14	0,09
5. Au/CeO ₂	64	0,110

Наименьшей S_{уд} обладают образцы, носителем которых является диоксид олова: Au/SnO₂ (II) и Au/SnO₂ (IV). Наибольшей удельной поверхностью обладает катализатор Au/CeO₂. На основании полученных изотерм адсорбции можно сказать, что все синтезированные катализаторы имеют мезопористую структуру.

Из данных просвечивающей электронной микроскопии следует, что образцы Au/SnO₂ (II), Au/SnO₂ (IV) имеют средний размер частиц 14-18 нм. На поверхности SnO₂ были обнаружены золотые частицы размером от 1 до 7 нм. Образец Au/CeO₂ является самым высокодисперсным из синтезированных катализаторов. Средний размер частиц 10 нм. Размер частиц золота на поверхности носителя 3-7 нм.

О каталитической активности синтезированных образцов судили по температуре полной конверсии монооксида углерода. На рис.1 изображена зависимость степени конверсии CO% от температуры для трех катализаторов. Температуры 100% конверсии: Au/SnO₂(II)=97°C, Au/SnO₂(IV)=94°C, Au/CeO₂=68°C. Температуры 50% конверсии: Au/SnO₂(II)=68°C, Au/SnO₂(IV)=75°C, Au/CeO₂=49°C. Причиной высокой каталитической активности последнего образца служит уникальная кристаллическая структура и OSC-способность диоксида церия, высокое значение удельной поверхности катализатора и более равномерное распределение частиц золота по поверхности носителя.

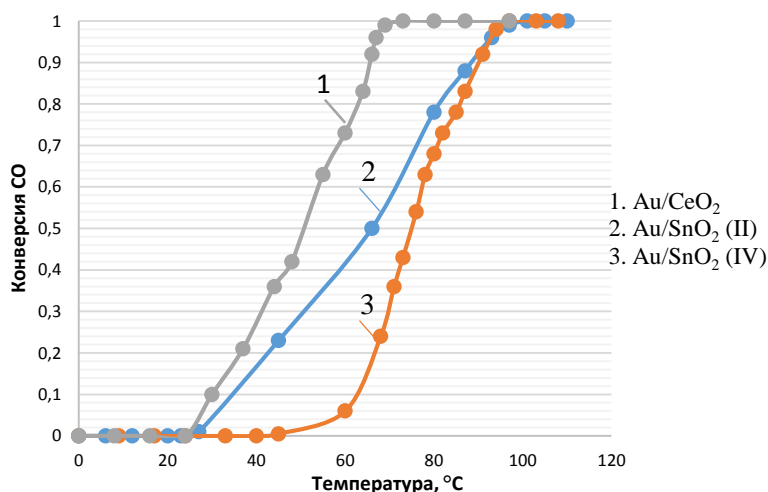


Рис. 6. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов Au/SnO₂ (II), Au/SnO₂ (IV) и Au/CeO₂

Показано влияние природы носителя на каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления CO. Применение в качестве носителя CeO₂ способствует формированию более активной каталитической системы за счет повышенного содержания поверхностного кислорода по сравнению с SnO₂. Показано, что наибольшей активностью обладают образцы Au/CeO₂, в которых размер частиц золота составляет от 3 до 7 нм.

Литература

1. Бритт Волбек, Тон Джансенс, Бьорн Клаусен, Ханне Фальсиг, Клаус Кристенсен. Базовая химия и нефтехимия. Каталитические свойства и активность наночастиц золота. 2006.
2. А.А. Одинцов, М.О. Сергеев, А.А. Ревина, О.А. Боева. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота// РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химической технологии. 2014. Т. 28, № 6. –с. 118.
3. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. Под редакцией Виноградов А.П. – М: Наука, 1973. – 263с.
4. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // Кинетика и катализ. 2009. т.50. №6. С. 831 – 849
5. Загайнов И.В. Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO₂ // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Институт металлургии и материаловедения. Москва.2013.
6. Jarzebski Z.M. Physical properties of SnO₂ materials: 1. Preparation and defect structure // Journal of the Electrochemical Society 123, 7, 1976 – pp. 199 - 205.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ С МАГНИЕМ Савченков С.А. Бажин В.Ю.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия
savchenkov.tlc@bk.ru

Способы синтеза магниевых лигатур, упрочненных тугоплавкими частицами иттрия нанометрических размеров, можно осуществлять путем вакуумного металлотермического восстановления соединений иттрия, а также инъекцией с

помощью плазмотрона твердых металлических частиц в матричный расплав, имеющий заданный химический состав и соответствующую температуру. В результате химического взаимодействия в расплаве при определенных технологических параметрах образуются частицы наноразмерных интерметаллидных фаз. Получение и синтез наноструктур способом высокотемпературных обменных процессов в матрице жидкого магния, изучение размерно-зависимых свойств наноструктур интерметаллических соединений типа $Mg_{24}Y_5$, Mg_2Y и MgY в жидком сплаве является наиболее перспективными темами исследований для разработки новых технологических решений [1].

На сегодняшний день существующие способы получения магниевых лигатур с иттрием характеризуются высокими температурами процесса, повышенным угаром иттрия, тяжелыми условиями труда и высоким уровнем загрязнения сплавов [2]. Актуальность проведения данной работы определяется необходимостью изучения процессов взаимодействия магния с соединениями иттрия при проведении синтеза лигатур магний-иттрий в хлоридно-фторидных расплавах.

На технологические показатели процесса получения лигатур магний-иттрий, влияние оказывают агрегатное состояние и термическая стабильность, используемых при восстановлении, иттрийсодержащих расплавов. В частности, выход металла, однородность лигатуры, их микроструктура и размер интерметаллидов зависят от температуры плавления фторидов и хлоридов и наличия образования сложных соединений в системе.

Для выявления закономерностей магниетермического восстановления иттрия из фторидно-хлоридных расплавов были проведены термические и термографические исследования систем фторид иттрия - фторид натрия - хлорид калия и магний - фторид иттрия - фторид натрия - хлорид калия. Комплексный термический анализ проводился на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием держателя тиглей типа «TG+DTA» с термопарами типа «S» (Pt-PtRh10) в алундовых тиглях с крышками в потоке воздуха при расходе 50 мл в минуту при скоростях нагрева и охлаждения 20°C в минуту. При этом одновременно получались кривые изменения массы – TG в «%» от исходной навески и кривые изменения энтальпии – DTA в « $\mu\text{V}/\text{mg}$ ».

Получены кривые T, TG и DTA при нагревании 30 мг порошкообразной пробы соли $\text{NaF} + \text{YF}_3$ в интервале от 40 до 720°C и охлаждении до 500°C со скоростью 10°C в минуту в динамическом потоке воздуха. При первом нагревании наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 646°C , а при первом охлаждении есть единственный эндотермический эффект с максимумом при 601°C . При втором нагревании наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 642°C , а при втором охлаждении виден эндотермический эффект с максимумом при 600°C . На кривых изменения массы значимых изменений массы не наблюдалось.

Плавление смеси солей $\text{NaF} + \text{YF}_3 + \text{KCl}$ при первом нагревании показало двойной эндотермический эффект с максимумами при 569, 574 и 649°C , это говорит о плавлении смеси трех солей, которые при кристаллизации на стадии первого охлаждения дают два экзотермических пика кристаллизации при 639 и 534°C , что полностью согласуется с логикой происходящих при этом процессов. На этапе второго нагревания отмечаются два эндотермических пика плавления с максимумами при 567, 574 и 648°C , что практически совпадает с первым нагреванием. При охлаждении регистрируются два экзотермических пика кристаллизации при 639 и 534°C , что также совпадает с первым охлаждением. Схожесть пиков плавления при первом и втором нагревании говорит о том, что расплавы трех солей не смешиваются и не меняются

после проплавления до жидкого состояния. На это же указывает схожесть пиков кристаллизации при первом и втором охлаждении.

Изучение обменных взаимодействий на границе твердой и жидкой фаз необходимо для последующего регулирования температурного режима при синтезе лигатур магний-иттрий. Солевой плав предложенного состава отвечает следующим требованиям:

1) компоненты, входящие в его состав, не взаимодействуют ни с магнием, ни с иттрием;

2) плав имеет низкую температуру плавления, не превышающую температуру плавления магния;

3) плав имеет низкую вязкость;

4) образующиеся в результате реакции соединения легко удалятся из расплава.

В случае взаимодействия иттриевой солевой смеси с магнием четко наблюдаются два эндоэффекта (445 и 562⁰С). При 615⁰С начинается плавление соли КСl и иттриевых соединений (NaYF₄). Температура 629⁰С соответствует началу экзотермического эффекта взаимодействия магния с соединениями иттрия, которое протекает после плавления последних (экзоэффект 643⁰С). При кристаллизации лигатуры наблюдаются эффекты затвердевания при 647, 637 и 623⁰С, что связано образованием интерметаллидов иттрия с магнием.

На основе данных термических исследований, подтвержденных данными химических экспериментов и рентгенофазового анализа, можно сделать вывод о принципиальной возможности магниетермического восстановления иттрия из солевой смеси.

Работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм и предприятий, договор № 10829ГУ/2016 от 29.12.16.

Литература

1. Savchenkov S.A., Kosov Ya.I. Bazhin V.Yu. Prospects of nanometalurgy application in the preparation of master alloys and composite materials // Smart Nanocomposites, 2015, Nova Science Publishers, Inc (USA). Volume 6, Issue 2, p. 203-205.
2. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002, 376 с.
3. J. F. Smith. Thermodynamics of formation of yttrium-magnesium intermediate phases // Acta Metallurgica, vol. 13, pp. 889-895, 1965.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Mn:CdS

**Сагдеев Д.О.¹, Шамилов Р. Р.¹, Воронкова В.К.², Суханов А.А.²,
Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}**

¹Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, Россия

²Казанский Физико-Технический Институт КазНЦ РАН, Казань, Россия
demsagdi@yandex.ru

На протяжении последних десятилетий проводятся различные исследования по внедрению в КТ различных примесных ионов [1]. Одной из самых интересных тем для изучения является внедрение в них парамагнитных ионов, наиболее характерным из которых является ион Mn²⁺ [2]. В нанокристаллах парамагнитных квантовых точек существуют обменные процессы между ионами-носителями и примесными парамагнитными ионами, которые позволяют целенаправленно управлять их свойствами [3].

При синтезе парамагнитных квантовых точек проблемой является диффузия ионов марганца из объёма нанокристаллов в направлении поверхности (эффект

самоочистки) [4]. Для анализа характера внедрения парамагнитных ионов в квантовые точки можно применять метод электронного парамагнитного резонанса [5], однако он используется недостаточно широко.

В настоящей работе парамагнитные квантовые точки Mn:CdS были получены коллоидным методом, что позволило легко контролировать их размерные и оптические свойства путём изменения температуры и времени синтеза [6].

Особенности внедрения ионов Mn^{2+} в квантовые точки были изучены с помощью ЭПР-спектроскопии (рис. 1а). Наблюдаемый спектр можно разложить на три типа: 1 – характерные относительно узкие шесть линий, обусловленные ионами марганца в решетке CdS; 2 – более широкие линии, обусловленные ионами марганца на поверхности квантовых точек; 3 – широкая линия, обусловленная ионами марганца, находящимися в агрегированном состоянии с сильным обменным взаимодействием друг с другом. Более подробно, с разложением на три составляющих, приведен спектр ЭПР для образца, отобранного при достижении температуры 200 °С (рис. 1б).

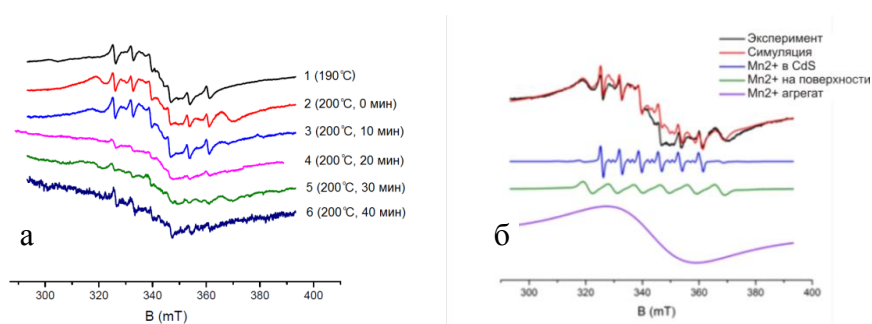


Рис. 1. а - Спектры ЭПР исследуемых квантовых точек Mn:CdS, б – Разложение спектра для образца 2 (200 °С, 0 мин).

Спектры поглощения полученных образцов ПКТ (рис. 2а) проявляют пик экситонного поглощения характерный наночастицам CdS, в диапазоне 409-412 нм, который с течением времени синтеза смещается незначительно. Это указывает на небольшое изменение ширины запрещенной зоны в полученных образцах.

На рис.2б приведены изменения спектров фотолюминесценции квантовых точек Mn:CdS в зависимости от времени синтеза. В спектрах излучения для всех образцов можно выделить интенсивную полосу в диапазоне 500-800 нм, соответствующую $4T_1 \rightarrow 6A_1$ электронным переходам в ионах Mn^{2+} и дефектам кристаллической решетки CdS.

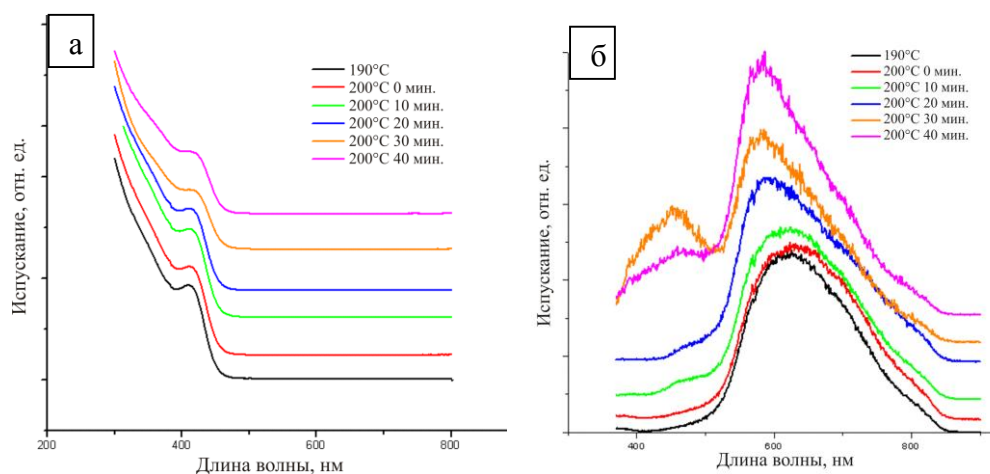


Рис. 2. а – Спектры поглощения исследуемых квантовых точек Mn:CdS, б - спектры фотолюминесценции квантовых точек Mn:CdS при длине волны возбуждения 350 нм.

Таким образом, нами были синтезированы парамагнитные квантовые точки Mn:CdS в среде органического растворителя. Определены оптимальные параметры синтеза ПКТ в октаэдрене. Впервые с помощью метода электронного парамагнитного резонанса охарактеризована диффузия ионов марганца из объема нанокристаллов при температурах масляной бани более 200 °С. Проведены исследования оптических спектров поглощения и фотолюминесценции, прослежена корреляция с данными ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00258-А.

Литература

1. Archer, P. I., Santangelo, S. A., Gamelin, D. R. Direct Observation of sp-d Exchange Interactions in Colloidal Mn²⁺- and Co²⁺-Doped CdSe Quantum Dots // Nano Letters, 2007, Vol. 4 (7), P. 1037-1043.
2. Beaulac, R., Archer, P. I., Ochsenein, S. T., Gamelin, D. R. Mn²⁺-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics // Advanced Functional Materials, 2008, Vol. 18, P. 3873–3891.
3. Nelson, H. D., Bradshaw, L. R., Barrows, C. J., Vlaskin, V. A., Gamelin, D. R. Picosecond Dynamics of Excitonic Magnetic Polarons in Colloidal Diffusion-Doped Cd_{1-x}Mn_xSe Quantum Dots // ACS Nano, 2015, Vol. 9 (11), P. 11177–11191.
4. Zeng, R., Shen, R. Monitoring of Mn ion ejection from CdSe host lattice // Chemical Physics Letters, 2013, Vol. 559, P. 50-55.
5. Nistor, S. V., Stefan, M., Nistor, L. C., Kuncser, V., Ghica, D., Vlaicu, I. D. Aggregates of Mn²⁺ Ions in Mesoporous Self-Assembled Cubic ZnS:Mn Quantum Dots: Composition, Localization, Structure, and Magnetic Properties // Journal of Physical Chemistry C. 2016, Vol. 120 (26), P. 14454–14466.
6. Галяметдинов Ю. Г., Шамилов Р. Р., Нуждин В. И., Валеов В. Ф., Степанов А. Л. Люминесценция квантовых точек CdSe вблизи слоя наночастиц серебра, ионно-синтезированных в сапфире // ПЖТФ. 2016, Т. 42, № 21. С. 15-22.

ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СОСТАВА La_{1,94-x}Gd_xEu_{0.06}Hf₂O₇

Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
saharoff05@mail.ru

В последние десятилетия, начиная с выхода фундаментального обзора [1], наблюдается повышенный интерес к соединениям вида Ln₂B₂O₇ (Ln = La-Lu, B = Hf⁴⁺), в частности, к гафнату лантана La₂Zr₂O₇ и гафнату гадолия Gd₂Hf₂O₇ в связи с такими их перспективными применениями, как разработка материалов для антиокислительных и термобарьерных покрытий [2–7]. Структура пирохлора способна включать катионы со сходными с лантаном и цирконием ионными радиусами без изменения фазового состава (изоморфное замещение) [8]. Появление большого числа дефектов в решетке вызывает способность легированного цирконата лантана к люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях излучения [9], что позволит создавать новые люминофоры на его основе. Потенциальными областями применения люминофоров на основе оксидов РЗЭ, циркония и гафния является детектирование

ионизирующего излучения и томография. При этом для возникновения люминесценции в подавляющем большинстве случаев в решётку оксида вводится небольшое количество европия.

Таким образом, целью работы было изучение процесса гликоль-цитратного синтеза нанокристаллических оксидов состава $\text{La}_{1,94-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0,06}\text{Hf}_2\text{O}_7$

Серия оксидов состава $\text{La}_{1,94-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0,06}\text{Hf}_2\text{O}_7$ была получена гликоль-цитратным методом. Навески $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в стехиометрических соотношениях, растворялись при перемешивании и нагревании в концентрированной азотной кислоте для удаления хлорид-ионов и превращения оксида европия в нитрат. Затем к раствору добавлялся 5% раствор гидрата аммиака для повышения pH и связывания всех нитрат-ионов при дальнейшем упаривании раствора. Далее прибавлялись лимонная кислота, выполняющая роль восстановителя и комплексообразователя, и этиленгликоль для подавления процессов отдельной кристаллизации компонентов. Полученная смесь упаривалась до вязкого состояния и последующего воспламенения. Полученный незначительно вспененный продукт далее прокаливался на воздухе в течение 2 часов при температуре 700°C для удаления остаточных углеродсодержащих компонентов. Процесс синтеза оксидов контролировался методами ИК-спектроскопии, РФА и ТГА/ДСК. Показано, что полученные порошки обладают люминесцентными свойствами при их облучении в ультрафиолетовом диапазоне.

Литература

1. Subramanian M. a., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores — A review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15, № 2. P. 55–143.
2. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24, № 1. P. 1–10.
3. Vassen R. et al. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 83, № 8. P. 2023–2028.
4. Bansal N.P., Zhu D. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 459, № 1–2. P. 192–195.
5. Xu Z. et al. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ deposited by electron beam-physical vapor deposition // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 473, № 1–2. P. 509–515.
6. Yugeswaran S. et al. In-flight behavior of lanthanum zirconate ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) particles in gas tunnel type plasma jet and its coating properties // *Vacuum.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 88, № 1. P. 139–143.
7. Mauer G., Du L., Vaßen R. Atmospheric Plasma Spraying of Single Phase Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings with Optimized Porosity // *Coatings.* 2016. Vol. 6, № 4. P. 49.
8. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // *Pure Appl. Chem.* 2007. Vol. 79, № 10. P. 1731–1753.
9. Zhang A. et al. Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE=La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization // *Solid State Sci.* 2008. Vol. 10, № 1. P. 74–81.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Севостьянов М.А., Сударчикова М.А., Федюк И.М., Якубов А.Д., Колмакова А.А.,
Каплан М.А., Насакина Е.О., Байкин А.С., Сергиенко К.В., Конушкин С.В.,
Леонова Ю.О., Колмаков А.Г.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
nacakina@mail.ru

Поликристаллический TiNi является одним из наиболее интересных материалов при использовании в имплантологии, т.к. обладает механическими свойствами, подобными поведению живых тканей, что при эксплуатации и установке изделий в организме обеспечивает меньшие разрушения самого имплантата и повреждение тканей [1]. Особенно он интересен при создании изделий типа «стент» и КАВА-фильтр [2], т.к. наличие у него эффекта памяти формы (ЭПФ) обеспечивает «самораскрывание» изделия, способствуя меньшим габаритам имплантатов в состоянии доставки, устранению необходимости в дополнительных средствах их развертывания и замедлению этого процесса, что в конечном счете приводит к менее травматическому эффекту операций. Но в состав этого материала входит токсичный никель, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в физиологические среды в результате коррозии, что ведет к разрушению изделия, и к поражению организма [3-4]. Формирование наноструктурированных материалов позволяет задавать строго контролируемый комплекс свойств, измельчение зерен TiNi способствует повышению его коррозионной стойкости и механических свойств [5-7]. Также возможна разработка безникелевых сплавов с ЭПФ и сверхэластичностью и создание на основе этих материалов слоистых композитов с высоко коррозионностойкой и/или биосовместимой поверхностью. Введение в состав композиционного материала оболочки из биodeградируемого биополимерного материала обеспечит медицинским изделиям возможность локального терапевтического воздействия за счет контролируемого выделения лекарственных средств в течение заданного времени.

В данной работе рассматривается формирование и исследование слоистых композитов с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, оксида и нитрида титана или биodeградируемых полимеров на подложках наноструктурного никелида титана и сплава памяти TiNbTaZr.

Метод магнетронного напыления позволяет достаточно быстро, легко и в то же время эффективно получать металлические и керамические поверхностные слои и покрытия высокого качества из самых разнообразных веществ и соединений на подложке любой природы. Магнетрон работал в газовой среде аргона при рабочем давлении ~ 0,4 Па при дистанции напыления порядка 40 – 200 мм на постоянном токе варьируемого в зависимости от задаваемой мощности значения (~ 400 – 1100 мА) при напряжении ~ 400 В при различном времени распыления (5-120 мин) на условную сторону, при отсутствии или наличии напряжения смещения (0 – 1000 В) и предварительного ионного травления подложки.

Защитные биосовместимые слои оксидов и нитридов титана можно получить путем азотирования и отжига титановых сплавов. Использовали печи горячего прессования и отжиговые для работы на воздухе, в вакууме и в среде азота.

Методом отливки из раствора полимера можно эффективно получать биорезорбируемые слои, в т.ч. с лекарственным наполнителем. При этом в каждом случае требуется подбирать оптимальные технологические параметры из широкого диапазона. В качестве материала биodeградируемого поверхностного слоя

биосовместимых композитов использовался хитозан, полилактид и поли-D,L-лактид-ко-гликолид.

Химический и фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, СЭМ и ЭОС. Для исследования коррозионной стойкости были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с рН 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, 0,9 масс % NaCl, а также искусственные плазма и слюна. Испытания проводили при 21 и 37 °С. Было исследовано влияние проволочных металлических образцов в 20 мМ фосфатном буфере (рН 6,8) на образование H₂O₂ и гидроксильных радикалов. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуры миофибробластов периферических сосудов человека и мезенхимальных стромальных клеток костного мозга человека. Проводили испытания микротвердости, статических и усталостных механических свойств.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Литература

1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ. 2006. 296 с.
2. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций // Интеграл. 2013. № 4 (72). С. 42-45.
3. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы. 2014. №9. С. 19–33.
5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение. 2014. №8. С.40–46.
7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение. 2014. №9. С.30-37.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ НАНОЧАСТИЦ. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Седенков П.Н.¹, Курьяков В.Н.², Сафонов А.В.³

¹Московский государственный педагогический университет, Институт биологии и химии, Москва, Россия

²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия
pavel.sedenkov@yandex.ru

Метод анализа траекторий наночастиц позволяет наблюдать в обычный оптический микроскоп за движением субмикронных объектов и наночастиц за счет использования оптической схемы ультрамикроскопа [1]. В методе ультрамикроскопии в поле зрения видны не сами частицы, а небольшие светлые пятна - это рассеянный на объектах свет лазерного излучения [2], поэтому ограничений, связанных с дифракционным пределом здесь нет. Нано- и субмикронные частицы в жидкости совершают броуновское движение. Из анализа броуновского движения таких объектов можно оценить их гидродинамический радиус, используя формулу Эйнштейна-Стокса. Некоторые субмикронные биологические объекты обладают способностью совершать направленное движение и, тем самым, принципиально отличаются от других субмикронных объектов, не обладающих способностью двигаться самостоятельно. Метод НТА позволяет дифференцировать такие частицы от объектов, совершающих только броуновское движение и охарактеризовать их такими параметрами, как средняя скорость, траектория движения и концентрация.

В работе представлена разработанная авторами лабораторная установка, позволяющая проводить измерения методом НТА. Также представлены результаты измерения размеров эталонных образцов наночастиц, измеренных и другими экспериментальными методами. Для нескольких образцов биологических объектов, обладающих способностью двигаться в жидкости, получены такие параметры, как средняя скорость движения и концентрация.

Литература

1. Электронная энциклопедия Википедия [Электронный ресурс] // Ultramicroscope: URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultramicroscope>
2. Сайт компании Malvern [Электронный ресурс] // Nanoparticle Tracking Analysis: URL: <https://www.malvern.com/en/products/technology/nanoparticle-tracking-analysis>

ДЕТОКСИКАЦИЯ СО НА КАТАЛИЗАТОРЕ Au/CuO/CeO₂-MnO_x

Семенов А.Ф., Рябова О.С., Либерман Е.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
artem_cemenov2012@mail.ru

В настоящее время все большее внимание уделяется охране окружающей среды. Наиболее актуальным направлением в защите планеты является снижение выбросов или полное обезвреживание токсичных газов в атмосфере. Более распространенным способом в обезвреживании окиси углерода является каталитическое окисление, поскольку оно протекает при довольно низких температурах и не происходит значительного образования оксидов азота. Особый интерес в качестве катализатора конверсии монооксида углерода уделяется каталитической системе церий-марганец, которая проявляет свойства носителя [1, 2].

В данной работе были синтезированы и исследованы свойства Au/CuO/CeO₂-MnO_x катализаторов с разным мольным соотношением Ce:Mn. Носители Ce-Mn были синтезированы гидроксидным методом. Нанесение оксида меди на синтезированные носители проводили методом пропитки по влагоемкости. Нанесение золота на образцы CuO/CeO₂-MnO_x проводили методом нанесения-осаждением (DP).

Рентгенофлуоресцентный анализ, характеризующий элементный состав синтезированных катализаторов, показал, что качественный и количественный состав соответствует условиям эксперимента.

Рентгенофазовый анализ образцов CeO₂-MnO_x на дифрактометре марки Bruker D2 PHASER с монохроматическим CuK_α-излучением показал следующее. На рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие флюоритной структуре диоксида церия. По-видимому, оксиды марганца находятся в рентгеноаморфном состоянии и на дифрактограммах не идентифицируются.

В ходе проведения хроматографического метода исследования синтезированных катализаторов на газовом хроматографе CHROM-5 было установлено, что образцы проявляют весьма высокую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Наиболее активным оказался катализатор, имеющий мольный состав Ce:Mn–80:20. Температура 50%-ной конверсии на этом катализаторе составляет 68 °С. А полное окисление монооксида углерода происходит при 86 °С (рис.1). Сравнительный анализ каталитической активности непрокаленного и прокаленного образца Au/CuO/CeO₂-MnO_x, имеющие мольный состав Ce:Mn – 70:30 показал, что непрокаленный катализатор обладает наиболее активными каталитическими свойствами по сравнению с прокаленным образцам. Однако, проведенный опыт по выяснению стабильности непрокаленного образца показал, что этот катализатор является нестабильным, и быстро теряет свою каталитическую активность.

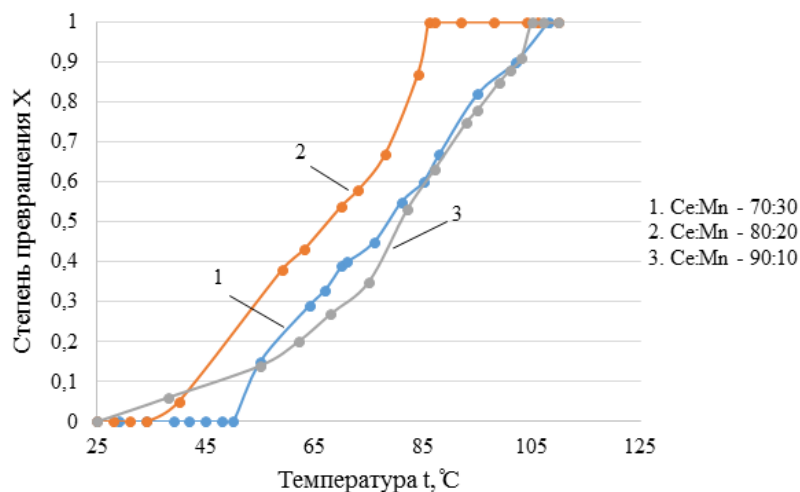


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов Au/CuO/CeO₂-MnO_x при разном соотношении Ce:Mn.

В результате проведения низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе марки Quantachrome NOVA 1200e было установлено, что катализатор Au/CuO/CeO₂-MnO_x с мольным отношением Ce:Mn-80:20, проявляющий в ходе хроматографического исследования самую высокую каталитическую активность, обладает наименьшей удельной поверхностью (Табл. 1). Это явление можно объяснить образованием твердого раствора замещения CeO₂-Mn₂O₃. В нем увеличивается доля слабосвязанного кислорода, который способен свободно двигаться по поверхности катализатора, меняя

его пористость. Подтверждением формирования твердого раствора является рентгенофазовый анализ, который, к сожалению, не был проведен для образца данного состава. При увеличении содержания марганца происходит увеличение удельной поверхности образцов. Это явление можно объяснить развитием пористости катализаторов. Однако при нанесении меди на образцы $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ наблюдается уменьшение удельной поверхности. Это связано с тем, что при нанесении более 5%, медь блокирует поры носителя, и является помехой для образования крепкой связи между подложкой и активными наночастицами золота.

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных образцов.

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г
$\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-70:30)	52	0,072
$\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-80:20)	25	0,055
$\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-90:10)	54	0,075
$\text{CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-70:30)	48	0,063
$\text{CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-80:20)	21,5	0,04
$\text{CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-90:10)	51	0,068
$\text{Au/CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-70:30)	35	0,123
$\text{Au/CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-80:20)	25	0,066
$\text{Au/CuO/CeO}_2\text{-MnO}_x$ (Ce:Mn-90:10)	50	0,083

Была проведена просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 AB OMEGA. Полученные катализаторы обладают агломерированной структурой. При этом можно различить несколько разных по форме и размерам фаз. Частицы $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ имеют округлую форму и средний размер агломерата 90-100 нм. Наночастицы золота имеют сферическую форму и средний размер 3-5 нм. Однако наблюдаются и более крупные размером 16 нм, что обусловлено сильной неоднородностью поверхности $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ и наличие как высокоактивных адсорбционных центров, на которых происходит образование кластеров, так и менее активных адсорбционных центров, на которых происходит формирование наночастиц. При этом слишком крупные частицы (> 10 нм) малоактивны, так как по своим свойствам близки к массивному металлу.

Литература

1. Загайнов И.В. Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO_2 . // Институт металлургии и материаловедения. Москва 2013.
2. Клеусов Б.С., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Каталитические свойства твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ в реакции окисления монооксида углерода. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. – Т.24, № 9. – с. 74-77.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Серебренникова К.В.^{1,2}, Самсонова Ж.В.^{1,2}, Осипов А.П.^{1,2}

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
ksenijasereb@mail.ru

Несмотря на достижения современной медицины, одной из актуальных проблем в области здравоохранения остается сепсис. Одним из наиболее перспективных индикаторов бактериальных инфекций и сепсиса является белок прокальцитонин (ПКт). Контроль уровня ПКт позволяет проводить дифференциальную диагностику бактериального и небактериального воспаления, а также оценить тяжесть состояния больного и эффективность проводимого лечения [1].

Уровень ПКт резко возрастает через 6-12 часов при системном воспалении бактериальной этиологии. При локальной бактериальной инфекции уровень ПКт возрастает незначительно (0,2-0,5 нг/мл). Значения концентраций ПКт от 0,5 до 2 нг/мл указывают на наличие системной инфекции, но не подтверждают диагноз «сепсис». ПКт в диапазоне 2-10 нг/мл с высокой вероятностью свидетельствует об инфекционном процессе с системным воспалением, приводящем к сепсису. Концентрация ПКт более 10 нг/мл (максимально до 1000 нг/мл) наблюдается исключительно у пациентов с тяжелым сепсисом или септическим шоком. Мониторинг уровня концентрации ПКт дает информацию о течении заболевания и позволяет прогнозировать исход сепсиса. Повышенное содержание ПКт в течение продолжительного времени свидетельствует о неблагоприятном течении заболевания.

Одним из наиболее распространенных быстрых методов определения диагностически важных биологически активных соединений является латеральный проточный иммуноанализ (ЛПИА). Основными преимуществами ЛПИА являются: быстрота и простота проведения анализа; низкая стоимость; удобный для пользователей формат анализа; высокая специфичность; стабильность. Однако, в некоторых случаях возникает проблема недостаточной чувствительности данного метода для детекции низких концентраций аналитов. Кроме того, рост применения быстрых тестов в медицинской диагностике требует преобразования визуальной оценки результатов по принципу «да-нет» в количественный анализ.

В рамках данной работы проведено сравнение влияния формы и размера золотых наночастиц как метки в ЛПИА на чувствительность метода для определения ПКт. Были получены и охарактеризованы образцы сферических наночастиц золота различных размеров (20, 35,50, 70, 100 нм), наночастицы в форме звезд (64 нм) и попкорна (100 нм). По сравнению с большими сферическими наночастицами, наночастицы золота в форме звезд и попкорна более стабильны благодаря своей сложной трехмерной структуре. Кроме того, сфероподобная структура нанопопкорна обеспечивает более высокое содержание иммобилизованных антител на поверхности частиц [2].

Для каждого типа меток были подобраны оптимальные условия проведения ЛПИА ПКт. На рис. 1 представлены калибровочные графики ЛПИА с использованием различных типов меток. Результаты ЛПИА с использованием сферических наночастиц золота размером 70 и 100 нм невозможно интерпретировать из-за бледной окраски тестовой линии на полоске. Напротив, наночастицы золота в форме попкорна того же размера имеют контрастную окраску, которая легко детектируется визуально.

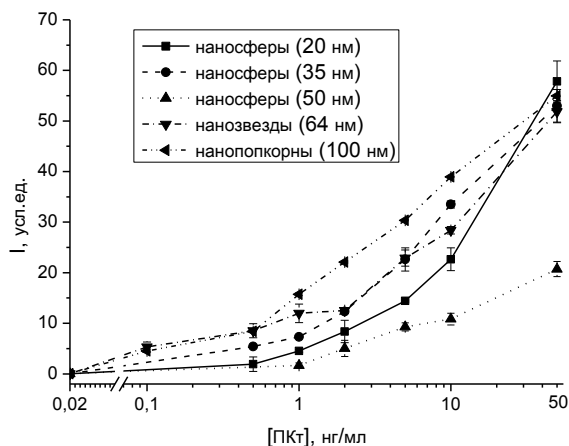


Рис. 1. Калибровочные графики ЛПИИ с использованием в качестве метки наночастиц золота сферической формы, нанозвезд и нанопопкорнов.

Установлено, что применение наночастиц в форме попкорна в качестве метки позволяет повысить чувствительность анализа в пять раз по сравнению с ЛПИИ на основе традиционно используемых сферических наночастиц золота размером 20 нм, что существенно для регистрации низких концентраций ПКТ в образцах для раннего выявления бактериальной инфекции или сепсиса.

Литература

1. Brunkhorst F.M., Wegscheider K. et al. Procalcitonin for early diagnosis and differentiation of SIRS, sepsis, severe sepsis, and septic shock. // Intensive Care Med. 2000. Vol. 26. p. 148-152.
2. P. Truong, B. Kima and S. Sim. Rational Aspect Ratio and Suitable Antibody Coverage of Gold Nanorod for Ultra-Sensitive Detection of a Cancer Biomarker. // Lab Chip. 2012. Vol. 12. p. 1102-1109.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ Серикбекова З.К.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
zarina_lg5@mail.ru

В настоящее время в мировом научном сообществе общепризнанным критерием наноматериала, или наноустройства является критерий «<100 нм», когда, по крайней мере, один из размеров объекта не превышает 100 нм. В тоже время в промышленности этот критерий имеет более широкий диапазон и достигает 300 нм, а порой и 500 нм, что в научной среде классифицируется уже как субмикронный диапазон. Электроформование (ЭФ) – это процесс, который приводит к формированию НВ в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. Используя процесс ЭФ полимеров можно получить неорганические нановолокна. Можно выделить два главных метода получения неорганических нановолокон: 1) в прядильный раствор (т.е. раствор полимера) вводят неорганические наночастицы, например, углеродные нанотрубки, 2) в формовочный раствор вводят раствор неорганического материала. После получения ЭФ волокон из таких растворов проводят их термохимическую обработку, в результате

которой из волокон удаляется органическая составляющая и остается неорганическая. Затем, при необходимости, проводят высокотемпературную кристаллизацию полученных неорганических нановолокон [3].

Широкие возможности процесса ЭФ позволяют получать волокнистые материалы с заданными физико-химическими свойствами, что подчеркивает неразрывную связь в цепочке «прядильный раствор – условия процесса ЭФ – микроструктура волокон и материалов – макрохарактеристики ЭФ-материалов».

Литература

1. Burger C, Hsiao BS, Chu B. Nanofibrous materials and their applications. // Annu. Rev. Mater. Res., 2006, 36:336-368.
2. Teo WE., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. // Nanotechnology, 2006, 17:89–106.
3. Sigmund W, Yuh J, Park H, Maneeratana V, Pyrgiotakis G, Daga A, et al. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. // J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89:395–407.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ НАНОРАЗМЕРНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПЛЕНОК

Силявка.Е.С.¹, Ладикан О.В.¹, Кельциева О.А.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
lenasil1@mail.ru

Интерес исследователей к электронным свойствам тонких плёнок, содержащих атомы металлов [1,2], не уменьшается в последние годы. Присутствие магнитных центров в наноразмерных объектах может приводить к наличию целого комплекса различных физико-химических свойств у подобных структур. Отдельный интерес вызывают наноразмерные плёночные структуры, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт на основе солей лантаноидов и жирных кислот (рис.1).

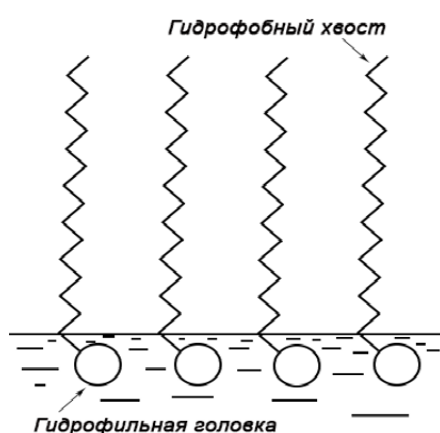


Рис. 1. Расположение амфифильных молекул на границе раздела фаз «вода-воздух».

Для построения химической модели взаимодействий в таких структурах следует чётко представлять строение таких объектов. Для решения этой задачи в рамках данной работы было проведено комплексное масс-спектрометрическое исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе стеаратов лантаноидов.

Пленки на основе стеаратов лантаноидов были получены методом Ленгмюра-Блоджетт при нанесении раствора стеариновой кислоты в гексане на поверхность водного раствора соли лантаноида. Эксперимент был проведен с использованием ванны Ленгмюра. Данные плёнки были коллапсированы, а затем диспергированы в ацетонитриле в ультразвуковой ванне и нанесены на мишень.

Образование моно- и дистеаратов лантаноидов, в зависимости от металла, входящего в состав пленки, было доказано методом LDI-МС.

Литература

1. Christos D. Dimitrakopoulos, Patrick R. L. Malenfant, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics // Adv. Mater. 2002, 14, No. 2, P. 99-117.
2. Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Nature Nanotechnology 7, 699–712 (2012)

НАНОДИСПЕРСНЫЙ КАТАЛИЗАТОР M/CeO_2-MnO_x ГДЕ $M - Pd$, ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Конева Е.А., Малышева Т.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
katerinasimakina@mail.ru

Одной из главных экологических проблем является снижение токсичности и полной нейтрализации автомобильных выхлопов. Продуктом неполного сгорания топлива является оксид углерода (II), который содержится в выхлопных газах автотранспорта, образуется при регенерации катализаторов крекинга нефти и др. Наиболее активными катализаторами в окислении монооксида углерода являются системы на основе металлов платиновой группы. Например, нанесение 1% платины или палладия на эффективный носитель приводит к повышению активности образца и понижению температуры конверсии CO . Ограниченные запасы, высокая стоимость, тенденция к спеканию благородных металлов привели к поиску новых альтернативных систем, активных в реакции окисления CO .

Системы на основе нанодисперсного твердого раствора MnO_x-CeO_2 , проявляющие активность в реакциях низкотемпературного окисления CO , дожигания дизельной сажи, каталитического восстановления NO аммиаком при низких температурах и в ряде других реакций, получили широкое применение в низкотемпературном катализе. Эффективность таких катализаторов обусловлена наличием высокоразвитой поверхности и большого количества анионных вакансий, способствующих активации и транспорту поверхностного кислорода.

Нанодисперсный носитель MnO_x-CeO_2 синтезировали методом соосаждения малорастворимых солей соответствующих металлов. Исходный раствор готовили смешиванием 0,5-молярных растворов нитратов церия (III) и хлорида марганца (II) в различном соотношении. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония. Соосаждение соединений церия и марганца проводили при температуре $40^\circ C$, при $pH = 9-10$. В процессе синтеза добавляли раствор пероксида водорода (35 масс.%) в мольном соотношении $H_2O_2/(Mn+Ce) = 1$. Вышеуказанные условия синтеза соответствуют полному осаждению ионов церия и марганца. Полученные осадки выдерживали под слоем маточного раствора для старения в течение 1 часа при комнатной температуре. После осадки отфильтровывали, промывали до отрицательной реакции на нитрат-ионы,

сушили при 100°C в течение 20 часов, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов (скорость подъема составляла 5°C/мин).

С целью нанесения 1% Pd на полученный носитель, навеску ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ массой 0,031 г растворили в хлористом метиле и смешали с $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$. Полученный раствор поставили на водяную баню (при постоянном перемешивании) до полного упаривания растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 300°C в течение 2 ч.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 AB OMEGA (разрешение – 0,2-0,34 нм).

Исследования элементного состава катализатора показало, что соотношение компонентов Pd, Ce, Mn соответствует заданным условиям эксперимента.

Синтезированный катализатор относится к мезопористым материалам. Удельная поверхность образцов составляет 58 м²/г. Объем пор, рассчитанный по методу ВЖН, составляет 0,088 см³/г. Для материала характерно узкое распределение пор по размерам. При этом диаметр пор \approx 4 нм.

По данным ПЭМ синтезированные катализаторы обладают агломерированной структурой, что свойственно материалам, полученным соосаждением в водных средах. Размер агломератов составляет 50 нм – 1 мкм. Частицы $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ имеют округлую форму и средний размер около 3-5 нм. На электроннограмме отмечается только присутствие рефлексов, соответствующих кристаллической структуре диоксида церия, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

Для исследования каталитической активности использовали хроматографический метод. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси (производство ОАО "Линде Газ Рус") на основе газов квалификации «осч», имели следующий состав (об.%): CO – 1,1; O₂ – 9,0; N₂ – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) и кислорода определяли на хроматографе CHROM-5 с использованием насадочной колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 3мм, заполненной сорбентом NaX, при 80 °C.

Для носителя $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ характерно проявление высокой каталитической активности в реакции окисления CO. Так, при различных соотношениях Ce:Mn (90:10, 80:20, 50:50, 60:40), температура 100%-ной конверсии монооксида углерода составила 218°C, 231°C, 261°C и 307°C соответственно (рисунок 1). Наиболее активным оказался образец с содержанием Ce:Mn = 90:10. Таким образом, для получения нанесенного катализатора был выбран выше упомянутый носитель.

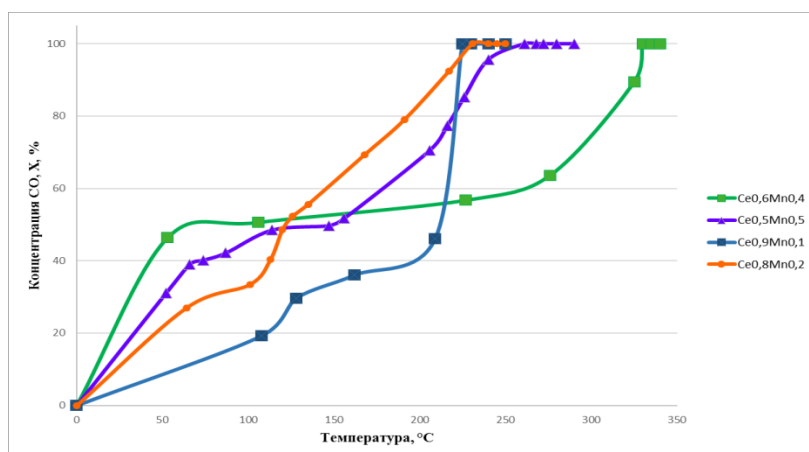


Рисунок 1. Каталитическая активность носителей $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

Температура полного окисления CO для полученного катализатора Pd/CeO₂-MnO_x составила 116 °С. Такая высокая активность является следствием внедрения в структуру высокодефектного носителя CeO₂-MnO_x частиц палладия. При понижении температуры процесса наблюдался температурный гистерезис «против часовой стрелки», обусловленный локальным перегревом активных центров в результате выделения избыточного тепла в протекающем окислительном процессе. Ширина температурного гистерезиса составляет 25-30 °С.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности эксплуатации катализаторов Pd /MnO_x-CeO₂ в низкотемпературной области.

**АДСОРБЦИЯ МИРАМИСТИНА НА ГИБРИДНОМ МАТЕРИАЛЕ
ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**
**Синолиц А.В.¹, Чернышева М.Г.¹, Бадун Г.А.¹, Попов А.Г.¹, Егоров А.В.¹,
Егорова Т.Б.¹, Возняковский А.А.², Кидалов С.В.², Кольцова Т.С.³**

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
masha.chernysheva@gmail.com

Детонационные наноалмазы (DND) имеют широкую сферу применения благодаря выдающимся механическим и оптическим свойствам, и их взаимодействию с биологическими объектами [1]. Гибридные углеродные материалы такие как детонационные наноалмазы-углеродные нанотрубки представляют научный и практический интерес поскольку сочетают уникальные физико-химические свойства обеих аллотропных модификаций углерода [2-4]. Цель данной работы заключалась в определении влияния нанотрубок в составе гибридного материала на адсорбцию мирамистина.

В работе использовали DND производства ФГУП СТКБ Технолог (Санкт-Петербург), а также гибридный материал детонационные наноалмазы – углеродные нанотрубки (ND@CNT), полученные по методике, приведенной в работе [5]. Размер первичных частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Готовили водные суспензии DND и ND@CNT по методике, приведенной в работе [6]. С помощью динамического рассеяния света и капиллярного электрофореза, проведенного в диапазоне рН от 3 до 12 было показано, что образцы наноалмазов характеризуются значениями изоэлектрической точки 10 и 9 для DND и ND@CNT соответственно. Значения электрокинетического потенциала DND и ND@CNT в водной суспензии составили 27 мВ.

Адсорбцию поверхностно-активного вещества изучали на примере адсорбции бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммонийхлорида моногидрата (мирамистин) из водного раствора. Эксперимент проводили в диапазоне концентраций вещества от 0,02 до 5,8 ммоль/л. Для определения адсорбции использовали меченный тритием мирамистин, полученный с помощью метода термической активации трития [6]. К суспензии наноалмазов добавляли раствор мирамистина с известной концентрацией и удельной радиоактивностью, суспензии термостатировали в течение 2 суток при 25°С, затем осаждали наноалмазы центрифугированием и измеряли радиоактивность надосадочного раствора для определения равновесной концентрации мирамистина в растворе. После этого отбирали раствор над наноалмазом, промывали

осадок водой и измеряли его радиоактивность для определения адсорбции мирамистина.

Показано, что для обоих препаратов наноалмаза адсорбция мирамистина в исследуемой области концентраций может быть описана уравнением, аналогичным уравнению Лэнгмюра [6], параметры уравнения для препаратов DND и ND@CNT приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры адсорбции мирамистина на наноалмазах

Шифр препарата	Максимальная адсорбция, мг/г	Константа, мл/мг	Коэффициент корреляции
DND	63,2	0,8	0,96
ND@CNT	92,4	2,5	0,93

Препараты наноалмазов с адсорбированным мирамистином, соответствующим области плато на изотерме, были проанализированы с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектре препарата DND с нанесенным мирамистином не наблюдалось появления полос, отличающих его от исходного наноалмаза. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для наноалмаза, произведенного компанией Синта (Беларусь) [6]. Параметры адсорбции мирамистина на DND оказались близки к результатам цитируемой работы. Напротив, в ИК-спектре ND@CNT с адсорбированным мирамистином наблюдалось увеличение интенсивности полос 2930 и 2856 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям СН-связей на поверхности наноалмаза, а также появление полос, отсутствующих в спектре наноалмаза, но характерных для мирамистина 1653 и 1540 см^{-1} , соответствующих колебаниям СО и NH-групп мирамистина.

Таким образом, в работе на примере мирамистина показано, что гибридный материал наноалмазы-углеродные нанотрубки проявляет более высокую сорбционную способность по отношению к поверхностно-активным веществам по сравнению с немодифицированным наноалмазом. Обнаружена более высокая седиментационная устойчивость водных суспензий гибридного материала с нанесенным мирамистином по сравнению с исходным наноалмазом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-03-00985).

Литература

1. Shenderova O.A., McGuire G.E. Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review) // *Biointerfaces*. 2015. Vol. 10. P. 030802.
2. Muniz A.R., Singh T., Aydil E.S., Maroudas D. Analysis of diamond nanocrystal formation from multiwalled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. P. 144105.
3. Piazza F., Morell G., Beltran-Huarac J., Paredes G., Ahmadi M., Guinel M. Carbon nanotubes coated with diamond nanocrystals and silicon carbide by hot-filament chemical vapor deposition below 200°C substrate temperature // *Carbon* 2014. Vol. 75. P. 113 – 123.
4. Shankar N., Glumac N.G., Yu M.-F., Vanka S.P. Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition // *Diamond Related Materials* 2008. Vol. 17. P. 79–83
5. Voznyakovskii A.A., Koltsova T.S., Kidalov S.V., Voznyakovskii A.P. New hybrid material DND/CNT – synthesis and characterization. *Abstr. Int. Conf. Advanced carbon nanostructures. (ACNS'2017). July 3-7, 2017. St. Petersburg, Russia. P. 175.*

6. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A. Myramistin adsorption on detonation nanodiamonds in the development of drug delivery platforms // *Diamond Related Materials* 2015. Vol. 55. P. 45–51.

РЕГЕНЕРАЦИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНЕУГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА НА БАЗЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ
Си Тху Аунг, Со Вин Мьинг, Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 klouch@muctr.ru

В результате выполненных в РХТУ им. Д.И. Менделеева исследований переработки крупнотоннажных отходов пищевых производств Республики Союз Мьянма в виде рисовой шелухи (РШ) путем использования технологии ее пиролиза и активации водяным паром результирующего пиролиз карбонизата получен кремнеуглеродный сорбент (КУС), ряд технических показателей которого представлен в таблице. Более подробная информация о РШ и пористой структуре КУС изложена в работах [1, 2].

Таблица 1. Некоторые технические характеристики кремнеуглеродного сорбента

Показатель и его размерность	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_s H_2O , $\text{см}^3/\text{г}$	V_s CCl_4 , $\text{см}^3/\text{г}$	V_s C_6H_6 , $\text{см}^3/\text{г}$	J_2 , мг/г	МГ, мг/г	Выход*, %
Значение показателя	1,27	0,13	0,08	0,155	78,80	535	91,1

* по отношению к карбонизату

Одним из важнейших эксплуатационных показателей адсорбентов является возможность их длительного циклического использования. Эта характеристика полученного КУС оценена в работе на примере последовательных операций его насыщения парами C_6H_6 в эксикаторе и регенерации насыщенного поглотителя в течение 45 минут в проточном реакторе водяным паром при 150°C с последующей обработкой в сушильном шкафу при 110°C до постоянной массы (рис. 1).

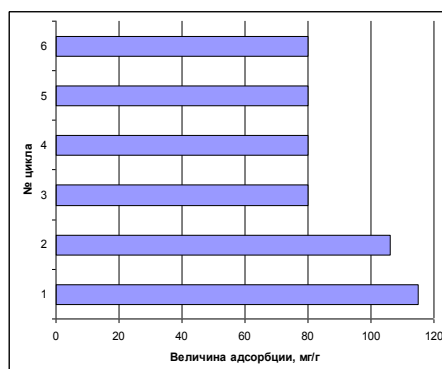


Рис. 1. Зависимость предельной поглотительной способности КУС по парам бензола при 20°C от числа циклов его использования

Как следует из данных рисунка, КУС теряет ~30 % от начальной емкости по C_6H_6 в первых двух циклах адсорбции-регенерации, демонстрируя стабильность работы в последующих циклах, что свойственно многим углеродным и углеродсодержащим адсорбентам.

Литература

1. Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике Мьянма как сырья для производства активных углей. Химическая промышленность сегодня, 2016, № 2, с. 20-25.
2. Тху Аунг Си, Вин Мьинт Со, Клушин В.Н., Нистратов А.В., Киреев С.Г., Мухин В.М. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи. Сорбционные и хроматографические процессы, 2017, т. 17, № 1, с. 916-923.

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ УПАКОВОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ **Скарюкин А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
alvinist@yandex.ru

Среди многих областей применения синтетических полимеров ведущее место (38 %) занимает упаковка. При этом ежегодный масштаб образования полимерных отходов оценивается минимум в 700 тыс. т, 34 % которых приходятся на полиэтилен (ПЭ) и 7 % на полипропилен (ПП) (по данным НИЦПУРО). Несмотря на возможности многократного механического рецикла данных термопластичных материалов в России это направление не развито, а «львиную долю» их по-прежнему удаляют на полигоны с целью захоронения.

Возможность получения композиционных адсорбентов из органических соединений обеспечивает метод ГФХО – пиролиз полимера, сопровождающийся «газофазным физико-химическим осаждением» и карбонизацией его продуктов (пиролитического углерода) на минеральных носителях – силикагелях, глинах, цеолитах [1]. Продуктом такого превращения могут являться гранулированные углеродминеральные адсорбенты (УМА), получаемые согласно [2, 3].

Источником пироуглерода в настоящей работе служили фрагменты плёнок ПЭ и ПП, а в качестве носителя выбран крупный силикагель крупнопористый КСКГ, хорошо зарекомендовавший себя как термостойкий материал (табл. 1). Образцы УМА получали, помещая предварительно высушенный носитель в трубчатый реактор над слоем полимера в установленном ранее оптимальном отношении полимер : носитель = 1 : 0,5 и проводя пиролиз (нагревание со скоростью 5 и 10 °С /мин) до 700 °С с последующей изотермической выдержкой в 1 час. При этом УМА (рис. 1) образовывался путём отложения пироуглерода на гранулах КСКГ при температурах в их слое 400 и 500 °С в восходящем потоке продуктов разложения полимерных отходов.

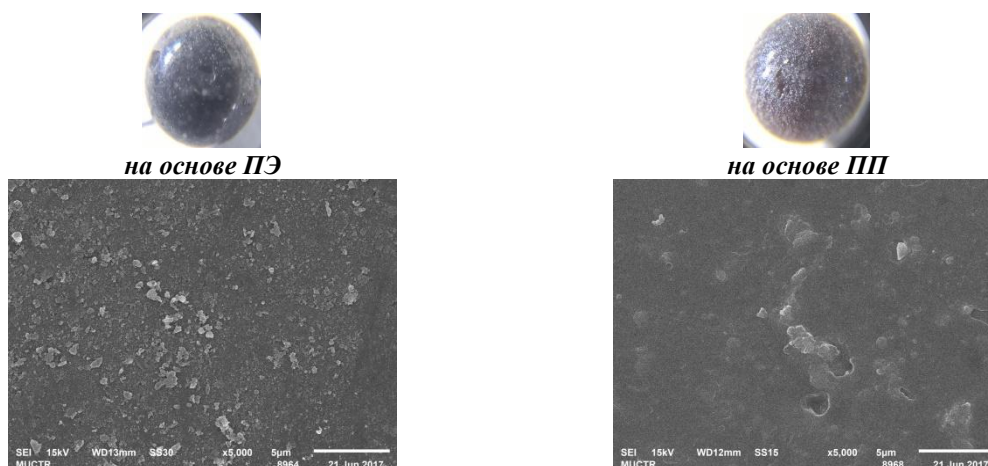


Рис. 1. Фотографии гранул УМА при увеличении в 60 раз (сверху) и в 5000 раз (снизу)

Для оценки пористой структуры полученных УМА (табл. 1) использованы величины суммарного объема пор и объемов сорбирующих пор (микро- и мезопор), характеризующих способность к адсорбции водяного пара и паров растворителей. Прочность их гранул при истирании составляет 93-100 %.

Таблица 1. Показатели пористой структуры композиционных адсорбентов

Адсорбент	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем сорбирующих пор, см ³ /г		
		C ₆ H ₆	CCl ₄	H ₂ O
КСКГ	1,09	0,947	0,928	0,476
КСКГ (400 °С)	1,03	0,615	0,901	0,668
КСКГ + ПЭ (400 °С)	0,97	0,935	0,966	0,577
КСКГ + ПЭ (5 °С/мин, 400 °С)	0,97	0,827	0,897	0,581
КСКГ + ПП (400 °С)	1,05	0,897	0,83	0,65
КСКГ + ПП (5 °С/мин, 400 °С)	1,04	0,886	0,867	0,707
КСКГ + ПП (5 °С/мин, 500 °С)	0,94	0,822	0,918	0,587

Оценки пористой структуры полученных адсорбентов по сравнению с таковой прокаленного при 400 °С силикагеля выявляют заметный рост объема сорбирующих пор по бензолу, т.е. развитие преимущественно микропор, малое изменение этого же показателя по тетрахлорметану и воде. Аналогичные показатели УМА, полученных в одинаковых условиях с использованием ПЭ и ПП, близки. Понижение скорости нагрева и повышение конечной температуры пиролиза, как следует из табл. 1, приводят к некоторому сужению микропор и формированию дополнительных мезопор.

Сочетание способности УМА поглощать пары органических соединений и воды делает рациональным их испытания в рекуперации, например, бензола из сухих и влажных смесей его паров в статических условиях (табл. 2).

Таблица 2. Показатели адсорбции насыщенных паров из смешанных сред силикагелем и композиционными адсорбентами (20±2 °С)

Образец	Среда	Величина адсорбции, г/г
КСК	бензол + вода / только бензол	0,789 / 0,833
КСКГ (400 °С)		0,826 / 0,541
КСКГ + ПЭ (400 °С)		0,756 / 0,823
КСКГ + ПП (400 °С)		0,786 / 0,789

Полученные с использованием ПЭ и ПП УМА несколько уступают по адсорбционной ёмкости по бензолу из влажной смеси исходному и прокалённому силикагелям, но превосходят по бензолоёмкости большинство промышленных активных углей.

Таким образом, совместная переработка силикагеля КСКГ и полиэтиленовых или полипропиленовых отходов методом ГФХО позволяет получать композиционные наноматериалы с развитой пористой структурой, сочетающие свойства минеральных и углеродных адсорбентов.

Литература

1. Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокомпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы. Дисс. к.х.н. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2009. 115 с.
2. Скарюкин А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Калинина Д.Д. Получение и свойства углеродминеральных адсорбентов на основе силикагеля и полимерных отходов. Успехи в химии и химической технологии. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. XXXI. № 9. С. 47-49.
3. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Сухов С.Д. Характеристика композиционных наноматериалов на основе минеральных носителей и полиуретановых отходов. Сборник трудов Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27.11.2015. С. 153-154.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНОВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Скичко Е.А., Кольцова Э.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kolts@muctr.ru

В настоящее время каталитический пиролиз углеводородов является наиболее распространенным методом получения углеродных нанотрубок (УНТ). Пиролиз метана позволяет получить многослойные углеродные нанотрубки, пиролиз пропан-бутановых смесей приводит к образованию углеродных нановолокон, для получения однослойных нанотрубок проводят пиролиз метановодородной смеси, содержащей 50-90% водорода. Ранее авторами было проведено экспериментальное исследование каталитического пиролиза метана и метановодородных газовых смесей переменного состава (катализатор $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$) [1]. Полученная зависимость выхода УНТ от содержания водорода в исходной газовой атмосфере является экстремальной, с наибольшим выходом продукта при 40%-ном содержании водорода в газовой смеси (18,5 г/гКт, что почти в 3 раза больше, чем при пиролизе чистого метана).

Для описания полученных экспериментально кинетических кривых разработана математическая модель, в которой изменения концентрации компонентов газовой фазы описаны дифференциальными уравнениями в частных производных параболического типа с учетом продольной и поперечной диффузии; для описания изменения концентрации компонентов дисперсной фазы использованы обыкновенные дифференциальные уравнения первого порядка. Показано, что использованная

изначально кинетическая схема [2] не позволяет смоделировать экстремальную зависимость выхода УНТ от содержания водорода в исходной газовой атмосфере.

Эксперимент показал, что разбавление метана водородом приводит к увеличению начальной скорости процесса и увеличивает выход УНТ до 3 раз. Литературные источники [3,4] подтверждают положительное влияние водорода на выход и качество УНТ, которое объясняется гидрогазификацией аморфного углерода, закрывающего активные центры катализатора, с образованием метана. Опираясь на данный вывод, в кинетическую схему из [2] добавлена стадия удаления аморфного углерода с активных центров катализатора (стадия 7 в Табл. 1).

Таблица 1. Кинетическая схема синтеза углеродных нанотрубок

№ стадии	Уравнение стадии
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3-Kt] + H$
2	$[CH_3-Kt] + H \rightarrow [CH_2-Kt] + H_2$
3	$[CH_2-Kt] + H \rightarrow [CH-Kt] + H_2$
4	$[CH-Kt] + H \rightarrow [C-Kt] + H_2$
5	$[C-Kt] \rightarrow C_{НТ} + Kt$
6	$[C-Kt] \rightarrow [C_A-Kt]$
7	$[C_A-Kt] + 2H_2 \rightarrow Kt + CH_4$
8	$Kt + H_2 \rightarrow [H-Kt] + H$
9	$[H-Kt] + H \rightarrow Kt + H_2$

Таким образом, новая кинетическая схема изучаемого процесса (Табл. 1) состоит из 9 стадий. При записи уравнений кинетической схемы процесса были использованы следующие обозначения: Kt – один активный центр катализатора; $C_{НТ}$ – углерод в форме УНТ; $[C_A-Kt]$ – аморфный углерод, блокирующий активные центры катализатора; $[CH_3-Kt]$, $[CH_2-Kt]$, $[CH-Kt]$, $[C-Kt]$ – промежуточные комплексы; $[H-Kt]$ – адсорбированный на активном центре катализатора атом водорода; H – атомарный водород, присутствующий лишь в окрестности катализатора.

Данная кинетическая схема позволила смоделировать кинетические кривые, полученные при пиролизе метановодородных смесей (Рис. 1).

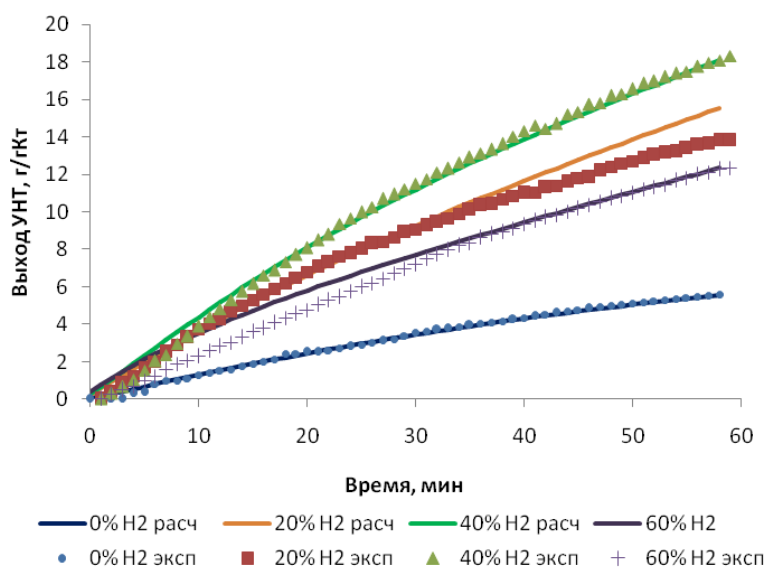


Рис. 1. Кинетические кривые роста УНТ при пиролизе метановодородных смесей, 700°C

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Литература

1. Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование синтеза углеродных нанотрубок на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 1. С. 76-80.
2. Ненаглядкин И.С. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон)//дисс.....к.т.н., Москва, 2004, 147 с.
3. Nishiyama Y., Tamai Y. Effect of hydrogen on carbon deposition catalyzed by copper-nickel alloys // Journal of Catalysis. 1976. V. 45. P. 1-5.
4. Villacampa J.I., Royo C., Romeo E., Montoya J.A., Del Angel P., Monzon A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 252. P. 363-383.

СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ЗЕРКАЛЬНОЙ ГОЛОГРАФИИ ОСНОВАННОЙ НА COFFEE-RING EFFECT

Слабов В.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
slabov@scamt.ru

Основа scratch holography - 3д структура созданная на поверхности субстрата [1]. В случае классического подхода это царапина заданного сечения, вызывающая ряд оптических эффектов воспроизводящих закодированное изображение. Дифракционные эффекты составляют основу такой голографии и предполагают использование материалов с высоким коэффициентом преломления [2]. Одним из важных факторов действия scratch hologram является ширина царапины ~20-30 μm, размер которой позволяет создавать более яркую и четкую картинку, закодированную в данной структуре. Поскольку scratch hologram имеет ряд недостатков в виде ограниченности выбора субстрата, возможности нанесения царапин на различные материалы и самой технологии нанесения, нами был полностью изменен подход к созданию такого эффекта. По новой технологии создание 3д микроструктуры схожей с царапиной производилось посредством создания рельефа на поверхности подложки материалом с высоким показателем преломления, а не по средствам удаления участков субстрата. Такие материалы должны обладать высокой адгезией, прозрачностью и наноситься с высокой скоростью с изначально заданным рисунком и иметь возможность масштабироваться. Предлагаемый в этой работе подход – струйная печать чернил, основанных на наночастицах диоксида титана, обладающих необходимыми оптическими свойствами.

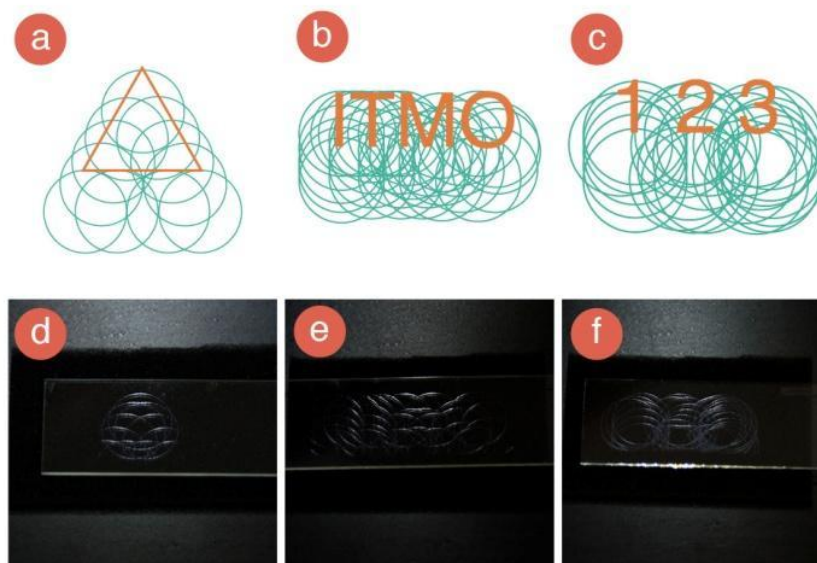


Рис. 1. Напечатанные структуры, образующие закодированное изображение посредством источника света. a, b, c – паттерны, при помощи которых создавалось печатаемое изображение (красным цветом обозначены кодируемые изображения и точки формирования бликов); d, e, c – фотографии готовых напечатанных структур на предметных стеклах.

Литература

1. T. Duke, «Drawing Light-fields: Hand-drawn Approaches to Abrasion Holography», J. Phys. Conf. Ser., т. 415, с. 012033, фев. 2013.
2. M. Brand, «Specular holography», Appl. Opt., т. 50, вып. 25, с. 5042, сен. 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Смирнова О.А., Худеев И.И., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
smirnova.basic@gmail.com

Объект исследования в данной работе – аэрогели на основе оксидов металлов. Данные материалы отличаются низкой плотностью (30-300 кг/м³), развитой удельной поверхностью (до 1800 м²/г), малым диаметром пор (10-20 нм) и высокой пористостью (до 99 %). Благодаря указанным свойствам, аэрогели на основе оксидов металлов могут быть использованы как сорбенты и катализаторы [1]. Чаще всего в качестве оксида металла из которого состоит структура такого аэрогеля используется оксид алюминия. Он отличается температурной стойкостью вплоть до 800 °С [2] и сравнительной простотой изготовления, что позволяет расширить возможности его применения.

Аэрогели на основе оксида алюминия (III) получают с помощью двухстадийного золь-гель процесса. Для проведения первой стадии хлорид алюминия (III) шестиводный смешивается с этанолом и дистиллированной водой, в смеси проходит реакция гидролиза, в ходе которой образуются аква- и гидроксо-комплексы хлорида алюминия. Далее для проведения процесса гелеобразования к полученной смеси постепенно добавляется эпихлоргидрин (ЭХГ), что приводит к медленному и равномерному увеличению рН и образованию трехмерной разветвленной структуры оксида алюминия. Сформированный алкогель на 24 часа помещается в этанол для завершения реакций. Затем производится замена оставшегося внутри пор растворителя на

изопропиловый спирт (ИПС). Заключительным этапом является сверхкритическая сушка (СКС) алкогелей. Процесс СКС проводится в течении 6 часов при давлении 120 бар, температуре 40 °С, расходе диоксида углерода 100 н. л/ч. Установка СКС и методика проведения процесса СКС представлены в работе [3]. Используемое в ходе исследования мольное соотношение хлорид алюминия (III) шестиводный/ЭХГ оставалось постоянным 1/10, варьировалось соотношение хлорид алюминия (III) шестиводный/этанол/дистиллированная вода.

Описанный выше метод позволяет получать аэрогели оксида алюминия (III), характеризующиеся высокой пористостью (97.1-98.6 %), развитой удельной поверхностью (481-551 м²/г), низкой плотностью (43.8-91.8 кг/м³), объемом пор от 2.34 до 7.91 см³/г и средним диаметром пор от 17 до 20 нм. Для образца с мольным соотношением хлорид алюминия (III) шестиводный/ЭХГ/этанол/дистиллированная вода=1/10/23.6/12.3 пористость 97.1 %, площадь удельной поверхности 551 м²/г, плотность 91.8 кг/м³, объем пор 7.91 см³/г, средний диаметр пор 20 нм. Увеличение объема дистиллированной воды приводит к уменьшению плотности, диаметра пор и увеличению пористости аэрогеля.

Литература

1. Juhl S. J. et al. Epoxide-assisted alumina aerogels by rapid supercritical extraction //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 426. – P. 141-149.
2. Poco J.F., Satcher Jr J.H., Hrubesh L.W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. Vol. 285. P. 57–63
3. Lebedev A. E., Katalevich A. M., Menshutina N. V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying //The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 106. – P. 122-132.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ Со Вин Мьинг¹, Си Тху Аунг¹, Курилкин А.А.², Мухин В.М.², Клушин В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
²АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Московская область, Россия
akurilkin85@gmail.com

Одной из насущных задач, ориентированных на решение многочисленных проблем защиты окружающей среды, в частности, в аграрной индустрии, является разработка эффективных технологий утилизации крупнотоннажных отходов соломы различных сельскохозяйственных культур и использование их для получения качественных углеродных адсорбентов. Такой подход позволяет одновременное триединое решение важнейших проблем вовлечения указанных отходов в материальное производство с получением достаточно дорогостоящей продукции, повышения с использованием последней урожайности и экологической чистоты выращиваемых злаков и овощей и сопряженного с ними существенного снижения затрат на технологическое сырьё.

Как известно, активные угли вследствие их уникальных сорбционных свойств являются универсальными сорбционными материалами, широко применяемыми в различных отраслях экономики: в настоящее время трудно назвать область деятельности человека, в которой они не находят использования [1].

На территории России ежегодно образуется огромное количество возобновляемых растительных отходов и продуктов переработки углеродсодержащего сырья, в том числе в виде остатков переработки древесины и соломы сельскохозяйственных культур, исчисляемое сотнями миллионов тонн в год [2, 3]. Это обстоятельство потенциально представляет серьезный сырьевой источник как для разработки технологии и организации производства активных углей, обладающих специфичными свойствами, так и для углеадсорбционных технологий на основе использования этих адсорбентов.

На кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева в содружестве с лабораторией активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «ЭНПО «Неорганика» исследована технология производства (с использованием пиролиза и последующей активации его целевых продуктов водяным паром) углеродных наноматериалов (активных углей) на базе растительных отходов с целью их последующего применения при решении проблем детоксикации почв и ряда смежных задач. Сырьём для получения таких адсорбентов служила солома рапса, пшеницы и ржи, образцы которой были предоставлены авторам главным научным сотрудником ФГБНУ «ВНИИ рапса», д.х.н., профессором Н.Л. Воропаевой. Следует подчеркнуть, что посевы этих сельскохозяйственных культур в России ежегодно существенно увеличиваются, что обеспечивает значительный рост сырьевых перспектив для получения новых функциональных наноматериалов различного назначения с названными свойствами.

Методика получения активных углей заключалась в осуществлении следующих операций.

Солому измельчали, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой, снабженной штуцерами, и помещали в электропечь. В реторту подавали азот для создания инертной атмосферы и нагревали ее с интенсивностью подъема температуры 5-7 °С/мин до 450-500 °С, выдерживая при конечной температуре пиролиза в течение 30-60 мин. По завершении процесса карбонизации и охлаждения изолированного от доступа воздуха содержимого реторты до комнатной температуры полученный карбонизат выгружали, определяли выход продукта (он находился в пределах 15-30 % по массе для сырья с влажностью 15-30 %) и проводили его исследование.

Затем карбонизат вновь загружали в установленную в печи реторту и осуществляли процесс его активации. С этой целью реторту нагревали до 820-850 °С, непрерывно подавая в нее водяной пар с расходом 3-5 кг на 1 кг карбонизированного продукта в течение не более 30 мин. По завершении активации и остывании до комнатной температуры реторты, изолированной от поступления воздуха и извлеченной из печи, из нее выгружали полученный активный уголь и определяли его выход, адсорбционную способность и ряд других физико-химических показателей и технических характеристик, ряд которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика активных углей, полученных из соломы сельскохозяйственных культур

Образец соломы	Суммарный объём пор, см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³	Адсорбционная способность по:		Зола общая, %
			йоду, %	метиленовому голубому, мг/г	
1. Рапс	4,14	135	39	87	16,5
2. Пшеница	3,61	66,5	64	52	12,2
3. Рожь	3,42	70,0	52	49	14,7

Выход активных углей составил 3-22 % от массы карбонизата, влажность – 1-8 %, выход летучих веществ – 8-21 %.

Как следует из приведённых в таблице данных, полученные активные угли из соломы различных сельскохозяйственных культур обладают достаточно хорошими адсорбционными свойствами. Анализ изотерм адсорбции азота на данных активных углях показал, что они имеют близкие размеры микропор – 1,15-1,18 нм. Исходя из полученных результатов и большого количества отходов рапсовой соломы, можно предложить её утилизацию с названной целью и использование её целевых продуктов в различных агротехнологиях. Полученные углеродные адсорбенты обладают высокой адсорбционной способностью по полифенолам, что позволяет рекомендовать их к применению для детоксикации почв и комбикормов путем адсорбционного извлечения из этих объектов различных остаточных комплексов пестицидов и опасных ксенобиотиков, а также в качестве носителей разнообразных физиологически активных веществ.

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
3. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Гурьянов В.В., Карпачёв В.В., Лексюкова К.В. Получение активных углей из первичных отходов сельскохозяйственных культур и перспективы их применения // Успехи в химии и химической технологии. Сб. научных трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 24-27 ноября 2015 г. 2015, Т. XXIX, № 8, с. 96-98.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛЕИЛАМИНОМ, В СИСТЕМЕ ВОДА/ОКТАН И В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА Соболева О.А., Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
Oxana_Soboleva@mail.ru

Наноалмазы детонационного синтеза (НА) используются в качестве наполнителей полимерных композиционных пленок для увеличения прочности материала. Модификация поверхности частиц наполнителя может привести к изменению как механических, так и поверхностных свойств нанокомпозита. Цель работы заключалась в установлении влияния модифицирования НА адсорбционными слоями олеиламина (ОЛА) на распределение НА в модельной двухфазной системе вода/октан и в полимерной пленке на основе поливинилового спирта (ПВС). Для решения поставленных задач был использован метод радиоактивных индикаторов с мечеными тритием НА и ОЛА, ИК спектроскопия, оптическая микроскопия, тензиометрия, титрование, смачивание, измерение ζ -потенциала и рН.

В эксперименте использовали НА производства НПО «Технолог» (Санкт-Петербург); НА окисляли кислородом воздуха при 420°C в течение двух часов. Введение тритиевой метки в НА и ОЛА проводили методом термической активации трития. Меченный тритием ОЛА использовали для изучения его адсорбции на НА по убыви концентрации ПАВ в растворе. Коэффициент распределения НА в системе вода/октан находили из измерений радиоактивности аликвот находящихся в равновесии водной и органической фаз; из уравнений материального баланса рассчитывали содержание НА в поверхностном слое вблизи границы вода/октан.

Получено, что концентрационная зависимость адсорбции ОЛА на НА имеет тип изотермы Лэнгмюра; около 87% ПАВ адсорбируется необратимо вследствие образования ионных пар между аминными группами ОЛА и карбоксильными группами на поверхности НА.

Установлено, что в системе гидрозоль НА/октан коэффициент распределения $D=C_o/C_w$ составляет 0,016, поверхностного концентрирования наночастиц не происходит (C_o и C_w – концентрация НА в органической и водной фазах). Добавки ОЛА в органическую фазу приводят к росту величины D до 0.041, около 30 вес.% частиц концентрируются у поверхности. Первоначальное диспергирование НА в растворе ОЛА в октане, с последующим приведением полученной дисперсии в контакт с водой, приводит к увеличению коэффициента распределения на 2 порядка, а содержание НА вблизи поверхности вода/октан возрастает до 70 вес.%.

Композиционные пленки на основе ПВС и НА получали из водных растворов, содержание НА в поверхностном слое определяли методом автордиографии. Установлено, что окисленные НА равномерно распределяются по объему пленки, а НА, модифицированные ОЛА, концентрируются на поверхности пленка/воздух. Полученные результаты демонстрируют возможность управления поверхностными свойствами нанокомпозитов за счет модификации частиц наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-08-00780.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА САМОСБОРКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ-ЖЕЛАТИНА» Соколан Н.И., Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Кучина Ю.А.

ФГБОУ ВО «Мурманский государственный технический университет», Мурманск, Россия
super_sheldon@mail.ru

Одним из приоритетов современной науки в области гликановых растворов является изучение образования полиэлектrolитных комплексов, созданных полисахаридами и белками. Такие комплексы используются для получения широкого спектра новых наноматериалов, применяемых в биотехнологии, биомедицине, фармацевтике и пищевой промышленности. Целью исследования было исследование особенностей межмолекулярного взаимодействия в водной фазе между желатином и анионным полисахаридным альгинатом натрия, полученным из красных водорослей. Использовались следующие экспериментальные методы: ИК-спектроскопия, УФ-спектрометрия, измерение спектра мутности, сканирующая электронная микроскопия, а также реологические методы - капиллярная вискозиметрия и динамический механический анализ.

Экспериментальные данные обсуждались в терминах различных видов межмолекулярных взаимодействий, ответственных за образование полисахарид-желатиновых комплексов. Показано, что гидрофобные взаимодействия вносят значительный вклад в стабилизацию комплексов при высоких температурах, а электростатические взаимодействия и водородные связи играют определяющую роль в температурном интервале, соответствующем конформационному переходу в желатине при более низких температурах [1].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-00076.

Литература

1. Svetlana R. Derkach, Nikolay G. Voron'ko, Nina I. Sokolan, Formation of Polyelectrolyte Complexes Between Ionic Polysaccharides and Gelatin in Aqueous Medium, // Achievements in the Life Sciences. 2016. Vol. 10. p. S9.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

Сокурова З.А., Балкизова А.Ю., Соблирова А.А., Малухова С.М., Кочкаров Ж.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик.
zaly90@mail.ru

Расчетно-экспериментальным методом, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и РФА впервые изучена фазовая диаграмма четырехкомпонентной взаимной системы Na, K, Pb | Cl, WO₄, выявлены характер химического взаимодействия компонентов, химические реакции взаимного обмена и комплексообразования и координаты двойных, тройных и четверных невариантных точек. На основе выявленных химических реакций проведен синтез нанопорошков вольфрамата свинца и показано возможность выращивания его монокристалла.

Целью работы является выявление характера химического взаимодействия компонентов, химических реакций взаимного обмена и комплексообразования, координат невариантных точек и синтез вольфрамата свинца в расплавах системы Na, K, Pb | Cl, WO₄.

Выбор объекта исследования связано с актуальностью разработки технологии выращивания монокристалла вольфрамата свинца, используемого в качестве сцинтиллятора в электромагнитном калориметре (ECAL) проекта компактный мюонный соленоид (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN и ECAL-эксперимента BTeV в Национальной лаборатории им. Ферми (США). Именно поэтому разработка оптимальной технологии синтеза вольфрамата свинца и выращивания его монокристаллов в расплавах многокомпонентных взаимных систем представляют большой теоретический и практический интерес.

ВЫВОДЫ

Таким образом, расчетно-экспериментальным методом и методами ДТА впервые изучена трехкомпонентная взаимная система Na, K, Pb | Cl, WO₄.

Проведена триангуляция фазовой диаграммы системы Na, K, Pb | Cl, WO₄, определены координаты двойных, тройных и четверных невариантных точек. Показано, что расчетные данные по координатам тройных невариантных точек удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

С использованием реакции взаимного обмена проведен синтез вольфрамата свинца в расплавах четырехкомпонентной взаимной системы Na, K, Pb | Cl, WO₄.

Полученные данные по координатам невариантных точек, кристаллизующимся в них фазам и результаты химического синтеза подтверждены РФА.

В соответствии с выявленным уравнением реакции исходные компоненты, взятые в эквивалентных количествах, смешивали и тщательно перетирали в ступке, загружали в платиновый тигель и опускали в шахтную печь, температуру в которой поднимали постепенно до 780 °С и выдерживали 1 час. Расплав выливали на стальную подложку и после охлаждения тщательно перетирали в ступке и отмывали PbWO₄ от шлака (NaCl) в горячей воде в течение 20 минут, затем отфильтровывали промывая водой. Полученный порошок PbWO₄ просушивали при 300 °С, а затем прокаливали при 500 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов показал, что они не содержат примесей. Выход составил 98 %.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Сокурова З.А., Балкизова А.Ю., Соблирова А.А., Малухова С.М., Кочкаров Ж.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
zaly90@mail.ru

Расчетно-экспериментальным методом, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и РФА впервые изучена фазовая диаграмма четырехкомпонентной взаимной системы Na, K, Pb | Cl, MoO₄, выявлены характер химического взаимодействия компонентов, химические реакции взаимного обмена и комплексообразования и координаты двойных, тройных и четверных неинвариантных точек. На основе выявленных химических реакций проведен синтез нанопорошков вольфрамата свинца и показано возможность выращивания его монокристалла.

Целью работы является выявление характера химического взаимодействия компонентов, химических реакций взаимного обмена и комплексообразования, координат неинвариантных точек и синтез молибдата свинца в расплавах системы Na, K, Pb | Cl, MoO₄.

Выбор объекта исследования связано с актуальностью разработки технологии выращивания монокристалла вольфрамата свинца, используемого в качестве сцинтиллятора в электромагнитном калориметре (ECAL) проекта компактный мюонный соленоид (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN и ECAL-эксперимента BTeV в Национальной лаборатории им. Ферми (США).

Именно поэтому разработка оптимальной технологии синтеза молибдата свинца и выращивания его монокристаллов в расплавах многокомпонентных взаимных систем представляют большой теоретический и практический интерес.

В соответствии с выявленным уравнением реакции исходные компоненты, взятые в эквивалентных количествах, смешивали и тщательно перетирали в ступке, загружали в платиновый тигель и опускали в шахтную печь, температуру в которой поднимали постепенно до 780 °С и выдерживали 1 час. Расплав выливали на стальную подложку и после охлаждения тщательно перетирали в ступке и отмывали PbMoO₄ от шлака (NaCl) в горячей воде в течение 20 минут, затем отфильтровывали промывая водой. Полученный порошок PbMoO₄ просушивали при 300 °С, а затем прокаливали при 500 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов показал, что они не содержат примесей. Выход составил 98 %.

ВЫВОДЫ

Расчетно-экспериментальным методом, методами ДТА и РФА впервые изучена трехкомпонентная необратимо взаимная система Na,Pb | Cl, MoO₄ диагонально-адиагонального типа. ДТА выявлены триангулирующие систему сечения (диагональ и адиагональ) и стабильные симплексы (фазовые единичные блоки). ДТА определены координаты эвтектик (состав и температура) каждого симплекса и их энтальпии плавления.

На основе триангулирующих сечений выявлены химические реакции взаимного обмена и комплексообразования, в соответствие с которыми в расплаве синтезирован молибдат свинца, идентифицированный РФА.

Количественным ДТА определены теплоты плавления эвтектических составов. Показано, что низкоплавкие эвтектические составы обладают высокими теплотами

плавления и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА И ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ СВИНЦА В РАСПЛАВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Сокурова З.А., Балкизова А.Ю., Соблирова А.А., Малухова С.М., Кочкаров Ж.А.

**Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик.
zaly90@mail.ru**

Работа посвящена разработке технологии химического синтеза вольфрамата и оксидных вольфрамовых «бронз» свинца в эвтектических ионных расплавах четырехкомпонентных $\text{Li, Na, Pb // Cl, WO}_4$; $\text{Li, K, Pb // Cl, WO}_4$ и $\text{Na, K, Pb // Cl, WO}_4$ взаимных систем. Предлагаемый способ синтеза вольфрамата свинца обеспечивает процесс при низких температурах (600-650 °C), в отличие от существующих способов.

Одним из достижений современной науки стала постройка Большого Адронного Коллайдера для изучения микрочастиц и проникновения в строение вещества. Микрочастицы можно лишь зафиксировать точнейшей аппаратурой - фотонным спектрометром, в котором используются сцинтилляторы, способные регистрировать ионизирующие излучения - гамма кванты. В настоящее время в качестве такого сцинтиллятора используют монокристаллы вольфрамата свинца PbWO_4 . Фотонный спектрометр-это электромагнитный калориметр, сделанный из 18 тысяч тяжелых сцинтилляционных кристаллов вольфрамата свинца для измерения энергии фотонов.

Кристаллы вольфрамата свинца привлекают внимание уже многие годы, так как по сравнению с другими сцинтилляторами этот кристалл имеет самую высокую плотность (8,28 г/см³), обладает большими световыходом и радиационной стойкостью, что отвечает основным требованиям, предъявляемым к сцинтилляторам. Стабильность этих основных свойств сцинтилляционного материала в жестких радиационных условиях делает вольфрамат свинца перспективным материалом прецизионных электромагнитных калориметров.

Оксидные вольфрамовые бронзы являются перспективными материалами для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, полупроводниковых диодов и датчиков давления, в качестве пигментов типографских красок и катализаторов в органическом синтезе и т.д.

Цель работы - разработка комплексной технологии химического синтеза вольфрамата и оксидных вольфрамовых бронз свинца в ионных расплавах четырехкомпонентных ($\text{Li, Na, Pb // Cl, WO}_4$; $\text{Li, K, Pb // Cl, WO}_4$ и $\text{Na, K, Pb // Cl, WO}_4$) взаимных систем.

Задачами исследований являются:

Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li, Na, Pb // Cl, WO}_4$; $\text{Li, K, Pb // Cl, WO}_4$ и $\text{Na, K, Pb // Cl, WO}_4$;

Химический синтез вольфрамата свинца в ионных расплавах четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Li, Na, Pb // Cl, WO}_4$; $\text{Li, K, Pb // Cl, WO}_4$ и $\text{Na, K, Pb // Cl, WO}_4$;

Разработка оптимальной технологии синтеза вольфрамата свинца в ионных расплавах четырехкомпонентных систем: $\text{Li, Na, Pb // Cl, WO}_4$; $\text{Li, K, Pb // Cl, WO}_4$ и $\text{Na, K, Pb // Cl, WO}_4$;

Разработка оптимальной технологии синтеза оксидных вольфрамовых бронз свинца в ионных расплавах четырехкомпонентных взаимных систем: Li, Na, Pb // Cl, WO₄; Li, K, Pb // Cl, WO₄ и Na, K, Pb // Cl, WO₄.

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛАНТАНА (3+)

Сосновских А.И., Оськина К.А., Баян Е.М.

ФГОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
alina4086@mail.ru

Наноразмерные функциональные материалы на основе диоксида титана нашли широкое применение в качестве фотокатализаторов для очистки воздуха и сточных вод. Одним из главных недостатков чистого диоксида титана является то, что он поглощает излучение только в УФ области спектра, что препятствует использованию солнечного света для фотокатализа. Одним из способов смещения спектра поглощения TiO₂ в видимую область является допирование неметаллами, металлами. Однако введение посторонних примесей в TiO₂ может как положительно, так и отрицательно повлиять на фотокаталитическую (ФК) активность, поэтому необходимо экспериментально исследовать влияние различных добавок на ФК и другие свойства диоксида титана.

В данной работе представлены результаты исследования свойств синтезированных наноматериалов диоксида титана, модифицированного La³⁺.

В качестве исходного соединения титана использовали титан четыреххлористый (х.ч.). Синтез проводили по ранее опробованной методике [1]. Ионы La³⁺ в количестве 0,5 и 1 мол. % вводили в раствор до осаждения оксо-, гидроксосоединений титана. Образцы материалов подвергались термической обработке при 500, 600 °С.

Синтезированные материалы были изучены рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ARLX"TRA, Thermo ARL (Швейцария), термогравиметрическим (ТГ) и дифференциально-термическим (ДТА) методами анализа (прибор синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449⁰C/4 G JupiterJupted), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп ТЕМ Tecnai G2 Spirit Bio TWIN. ФК активность полученных образцов была изучена по ранее описанной методике [2] на модельной реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего в водных суспензиях TiO₂ под действием УФ-излучения (более 380 нм) и в видимой части спектра. В качестве образца сравнения использовали коммерческий катализатор Degussa P25, который представляет собой смесь двух фаз TiO₂: анатаза (86%) и рутила (14%).

ТГ-ДТА установлено, при 80-110 °С наблюдается эндотермический пик и происходит уменьшение массы вещества за счет удаления адсорбированной воды. Дальнейшее уменьшение массы происходит до 400 °С за счет разложения оксо-, гидроксосоединений Ti⁴⁺ и La³⁺, после чего масса вещества стабилизируется.

Образцы до термической обработки были рентгеноаморфны. Установлено, что для всех материалов характерна анатазная модификация. Пики других кристаллических фаз отсутствуют, что указывает на высокую чистоту полученных продуктов. При увеличении температуры термической обработки материалов содержание анатазной кристаллической модификации увеличивается (рис. 1).

Судя по исследованию ПЭМ (рис. 2), частицы синтезированных материалов имеют склонность к агрегации, образуя конгломераты размером несколько сотен нм, что может снижать их каталитическую активность. Отдельные частицы этих конгломератов имеют

размеры порядка 10-20 нм в зависимости от условий получения материала, а также хорошо очерченные границы и форму, близкую к сферической.

Все синтезированные материалы, допированные La^{3+} , обладают высокой ФК активностью при воздействии излучения как УФ-, так и видимой области спектра.

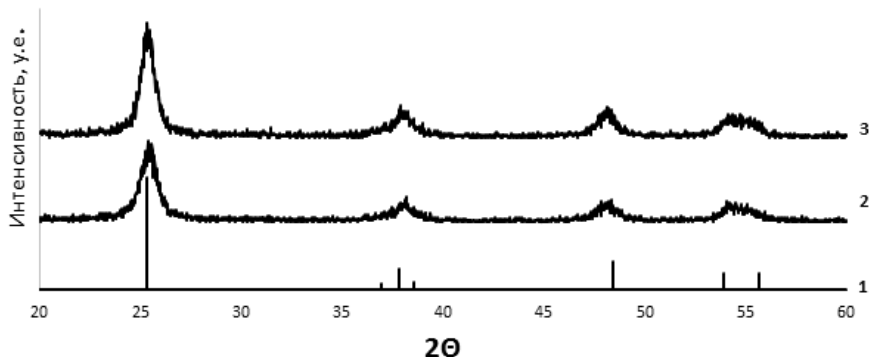


Рис. 1. Рентгенограммы анатаза из базы данных (1) и синтезированных образцов с концентрацией 0,5% La^{3+} , прокаленных при 500 °С (2) и 600 °С (3).

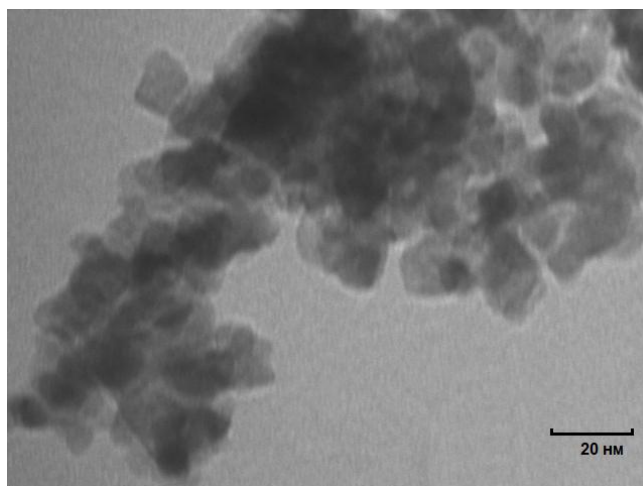


Рис. 2. Изображение ПЭМ образца диоксида титана, модифицированного 0,5 мол.% ионов La^{3+} , прокаленного при 600 °С.

Из изученных материалов наибольшую ФК активность в УФ диапазоне показал материал, модифицированный 0,5 % La^{3+} и прокаленный при 600 °С. При этом все материалы проявляют фотокаталитическую активность выше, чем у коммерческого катализатора Degussa P25.

Простым и экономичным методом синтеза из неорганических прекурсоров получены наноразмерные, однофазные материалы анатазной модификации диоксида титана, модифицированного La^{3+} , с высокими каталитическими свойствами.

Литература

1. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Федоренко А.Г. Зависимость фотокаталитической активности наноматериалов диоксида титана от условий синтеза // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. №. 5–6. С. 269–275.
2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Княщук А.А., Федоренко А.Г. Синтез, фазообразование и свойства наноматериалов на основе бинарной системы

диоксид титана – оксид железа (III) // Химическая физика. 2017, Т. 36, № 7, С. 68–74.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СВЧ-РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНОГО УГЛЯ АГ-3, НАСЫЩЕННОГО ЛЕТУЧИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Старостин К. Г., Клушин В. Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kirill@anabot.ru

Широкое применение активных углей обуславливает необходимость сокращения затрат на регенерацию насыщенных адсорбентов. Многообещающие результаты дают исследования их регенерации с использованием СВЧ-технологий [1], что подтверждают выполненные ранее работы [2-4] с использованием летучих растворителей квалификации «хч». Их итоги требовали установления чистоты десорбированных продуктов [3]. В этой связи в циклических процессах адсорбции-регенерации полярных (2-пропанол, ацетон, н-бутанол) и неполярных (бензол, гексан, четыреххлористый углерод) растворителей с использованием хроматографа ЦВЕТ-800 с катарометром исследованы продукты их десорбции, хроматограммы которых представлены на рис. 1. Фиксированный выход (в % масс.) близок 90, 85, 80, 55, 50 и 45 для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, CH_3COCH_3 , CCl_4 , C_6H_{14} и C_6H_6 соответственно.

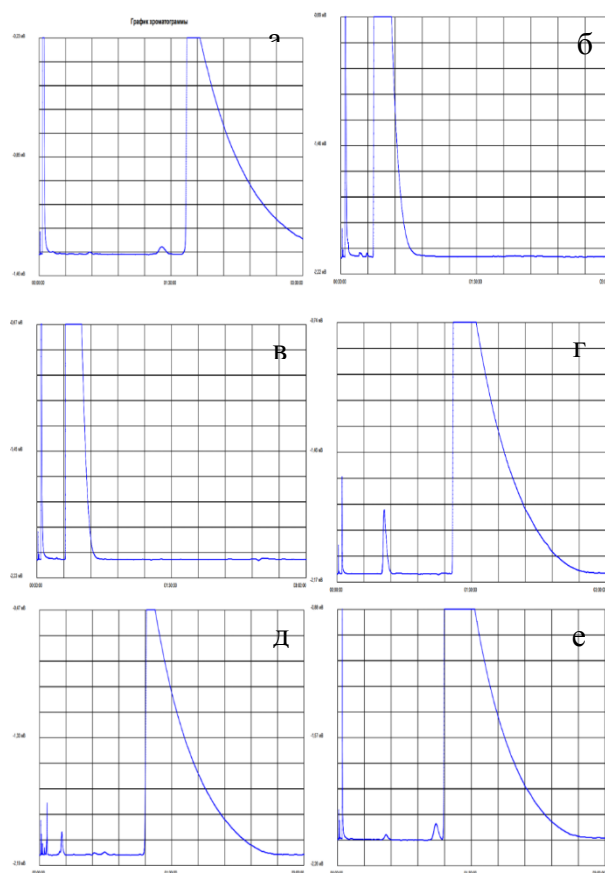


Рис. 1. Хроматограммы выхода н-бутанола (а), 2-пропанола (б), ацетона (в), бензола (г), гексана (д) и четыреххлористого углерода (е)

Анализируя хроматограммы, следует отметить, что первый (узкий и невысокий) пик соответствует воздуху, далее следует пик воды, после которого следуют пики продуктов разложения растворителя и, наконец, самый широкий пик основного продукта регенерации (исходного растворителя). Очевидно, что полярные растворители, характеризующиеся в 1,5-2 раза большим выходом при СВЧ-регенерации по сравнению с неполярными, меньше подвержены разложению: целевой продукт является более чистым (особенно ярко это видно на примере ацетона: на его хроматограмме фиксированы пики только воздуха, воды и самого растворителя).

Таким образом, чистота конечного продукта регенерации зависит от природы растворителя. Ввиду хорошей повторяемости охарактеризованных результатов, можно предположить, что процессы частичного разложения растворителей носят не случайный характер, обусловленный, возможно, каталитическим эффектом в порах активного угля АГ-3.

Наряду с этим образование новых веществ в процессах СВЧ-регенерации, с одной стороны, может понижать выход и чистоту целевого продукта (регенерированного растворителя), с другой же определяющую роль может играть ценность образующихся побочных продуктов, которая по ряду предположений может быть достаточно высока. В этой связи необходимы дополнительные исследования, связанные, в частности, со спектральным анализом продуктов разложения растворителей.

Литература

1. Foo K.Y., Nameed B.N. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation // J. Chemical Engineering, 2012, № 192, pp. 404-409.
2. Семенищева Е.Л., Старостин К.Г., Клушин В.Н. К анализу эффективности десорбции бутанола из активного угля с использованием СВЧ-излучения // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, т. XXVIII, № 5, с. 66-69.
3. Старостин К.Г., Клушин В.Н. СВЧ-регенерация наноструктурированных адсорбентов // Химическая технология функциональных наноматериалов / Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27 ноября 2015 года) / под ред. чл.-корр. РАН Е.В. Юртова. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, с. 197.
4. Старостин К.Г., Клушин В.Н. Исследование СВЧ-регенерации активного угля, насыщенного н-бутанолом // Химическая промышленность сегодня. – 2017, № 3, с. 40-45.

ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ, ГЕРМАНИЕВЫХ И КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ НА АМОРФНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Строгова А.С., Ковалевский А.А., Воронец Я.С.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь
strogova@bsuir.by

Актуальность и важность исследований в области динамики образования нанокластеров кремния и других материалов, широко обсуждаемых и быстро развивающихся тем в химии и физике [1–3] бесспорны. В свете этого нами исследованы закономерности формирования наноразмерных кластеров на поверхности со слабой энергией связи на межфазной границе в зависимости от времени осаждения при различных давлениях моносилана и моногермана (рис. 1).

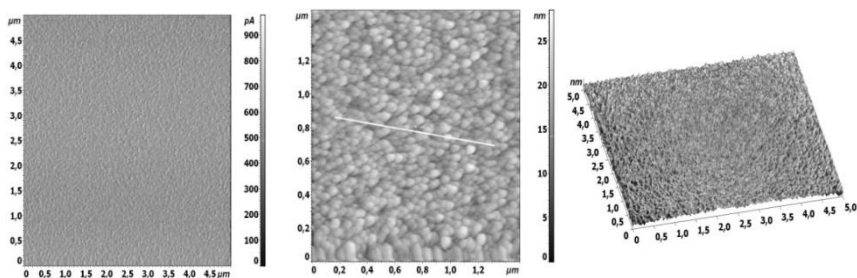
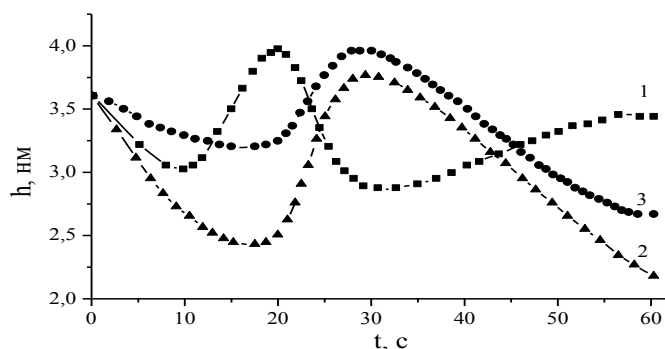


Рис. 1. Топография нанокластеров на различных рельефах поверхности

Результаты зондовых измерений величин наноразмерных выступов до и после осаждения кремния при пониженном давлении интерпретированы как «заращивание» кремниевым конденсатом углублений исходного рельефа подложки. Установлено, что образующиеся наноразмерные островки кремния обладают миграционной способностью. Движущей силой процесса является стремление системы к минимуму свободной энергии, основными слагаемыми которой являются поверхностная энергия и энергия упругих деформаций. Когда островки возникают, то сразу же становятся источниками упругих полей, которые начинают взаимодействовать с полями упругих напряжений в подложке, что способствует их миграции по поверхности в поисках минимума потенциального рельефа поверхности.

С увеличением температуры подложки увеличиваются коэффициент диффузии адатомов и размер зон захвата. В результате этого уменьшается частота зародышеобразования и сразу же после образования критический зародыш начинает расти, присоединяя к себе атомы, мигрирующие по поверхности подложки в поисках области с сильной связью (Рис. 2). Вследствие этого скорость заращивания углублений рельефа увеличивается. Спонтанное образование nanoостровков твердого раствора кремний-германий в начале процесса осаждения увеличивает концентрацию микровыступов на подложке. Однако быстрый последующий латеральный рост nanoостровков за счет интенсивной поверхностной диффузии вызывает их коалесценцию и уменьшение концентрации. Таким образом, для уменьшения разброса в размерах нанокристаллитов в результате неконтролируемого латерального их роста и коалесценции процесс должен проводиться как можно при более низкой температуре подложки.



1 – $P = 10$ Па; 2 – $P = 15$ Па; 3 – $P = 30$ Па

Рис. 2. Зависимости среднего размера микровыступов кремния от времени осаждения при различных давлениях моносилана

При осаждении кремний-германиевых островков на кремниевую пленку заращивания углублений рельефа поверхности кремниевой пленки не происходит. В

данном случае, как и следовало ожидать, реализуется механизм, подобный механизму Франка и Ван дер Мерве на монокристаллической подложке, характерный для гетерогенной кристаллизации пленки на подложке с сильной связью на межфазной границе. Микротопография такой эпитаксиальной пленки определяется структурой и микротопографией исходной поверхности подложки.

При осаждении кремния, легированного германием, на поверхность пленки нитрида кремния, размер нановыступов и характер их зависимостей от времени зависят как от стехиометрического состава пленки, так и от рассогласования параметров кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки, так и от температуры получения материала подложки. Чем больше различие параметров кристаллических решеток и ниже температура получения материала подложки, т.е. чем выше уровень упругих напряжений на границе раздела, тем больше максимальный размер образующихся нанокластеров кремния и тем ближе механизм их формирования к самоорганизации через заращивание углублений потенциального рельефа поверхности. На поверхности пленок нитрида кремния и оксида диспрозия, полученных в более термодинамически равновесных условиях и имеющих минимальные рассогласования параметров кристаллических решеток, с материалом осаждаемых нанокристаллитов, размер формирующихся нанокристаллитов меньше и находится на уровне средней высоты нановыступов этой пленки. Таким образом, решающим для самоорганизации наноразмерных кластеров являются величины упругих напряжений в пленке и подложке.

Литература

1. Kovalevskii A.A., Strogova A.S. Komar O.M. Formation of Nanostructured Films of Polycrystalline Silicon Doped with Germanium // Polycrystalline Films: Characteristics, Applications and Research, Book. 2017. Chapter 3. P. 59-74.
2. Wilson P.R.J., Roschuk T., Dunn K., Normand E.N., Chelomentsev E., Zalloum O.H.Y., Wojcik J., Mascher P. Effect of thermal treatment on the growth, structure and luminescence of nitride-passivated silicon nanoclusters // Nanoscale Res. Lett. 2011. Vol. 6. No. 1. P. 168.
3. Adamczyk A.J., Reyniers M.F., Marin G.B., Broadbelt L.J. Kinetics of substituted silylene addition and elimination in silicon nanocluster growth captured by group additivity // Chem. Phys. Chem. 2010. Vol. 11 No. 9. P. 1978-1994.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ МАРГАНЦА

Суровая В.Э.

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия
sur.vik@mail.ru

Марганец и системы на его основе привлекают исследователей различного профиля. Его соединения используются в природе для окисления воды, являются дешевыми и экологически чистыми. Наноразмерные соединения марганца могут быть хорошими структурными и функциональными материалами для кластеров. Как и в других наноразмерных синтетических материалах, большинство активных центров марганца находятся на поверхности, такие наноразмерные системы марганца могут быть более эффективными катализаторами, чем макроскопические частицы [1]. Однако в атмосферных условиях, при контакте с окружающей средой, марганец подвергается атмосферной коррозии.

В работе представлены результаты исследований процесса превращения наноразмерной пленки марганца толщиной ($d = 4 - 108$ нм) в оксид марганца (II), в результате взаимодействия с кислородом окружающей среды при $T = 473$ К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($4 - 108$ нм) пленок марганца на подложки из стекла (ГОСТ 9284-59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [2 – 4]. Толщину пленок марганца и оксида марганца (II) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0,1$ мм) после нанесения на нее пленки марганца. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см². Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ($T = 673$ К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 - 120$ минут в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок марганца разной толщины до, в процессе и после термической обработки ($T = 473$ К) в атмосферных условиях при $T = 298$ К, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок марганца до термообработки существенно зависят от их толщины.

При термической обработке пленок марганца разной толщины при $T = 473$ К в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Установлено, что в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн наряду с уменьшением значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 480$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 2,57$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида марганца (II) [5]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок марганца основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид марганца (II).

На рисунке 1 представлены спектры поглощения наноразмерных пленок марганца в результате термообработки при $T=473$ К.

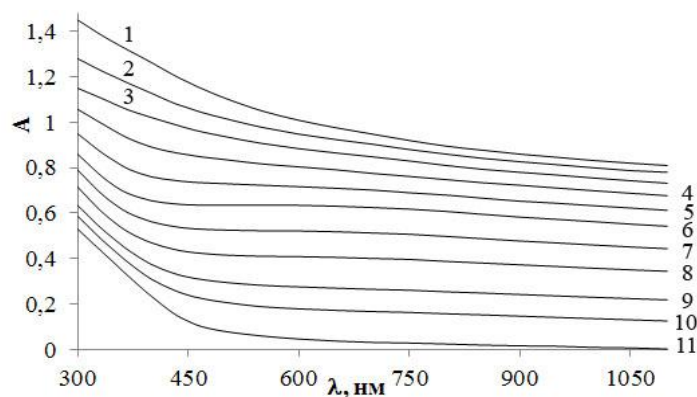


Рис. 1. Спектры поглощения пленки Mn толщиной ($d = 34$ нм) до (1) и после предварительной термической обработки при $T = 473$ К: 2 – 30 с, 3 – 1,5 мин, 4 – 3 мин, 5 – 5 мин, 6 – 10 мин, 7 – 15 мин, 8 – 25 мин, 9 – 50 мин, 10 – 80 мин, 11 – 140 мин.

По мере увеличения толщины пленок марганца (вплоть до 108 нм) при постоянной температуре термической обработки (473 К), наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия пленок марганца с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). Степень термического превращения пленок марганца зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки. Установлено, что с уменьшением толщины пленок марганца наблюдается увеличение степени термического превращения.

Литература

1. Mohammad Mahdi Najafpour, Fahimeh Rahimi, Eva-Mari Aro, Choon-Hwan Lee, Suleyman I. Allakhverdiev. Nano-sized manganese oxides as biomimetic catalysts for water oxidation in artificial photosynthesis: a review // JR Soc Interface. 2012 Oct 7, V. 9(75), P. 2383–2395.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.
3. Суrowой Э.П., Бин С.В., Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 85 – 91.
4. Суrowая В.Э., Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. № 7/2. – С. 173 – 178.
5. Лазарев, В.Б., Соболев, В.В., Шаплыгин, И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

ГИБРИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТАНТАЛА ДЛЯ РАДИОТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ

Таракова О.В.¹, Лукьяненко К.С.¹, Афремов Л.Л.¹, Плотникова О.С.²,
Апанасевич В.И.², Лукьянов П.А.³, Медков М.А.⁴.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тихоокеанский государственный медицинский университет» Министрства здравоохранения Российской
Федерации, Владивосток, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Тихоокеанский институт
биоорганической химии им. Г.Б. Елякова» Дальневосточного отделения Российской академии
наук, Владивосток, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии» Дальневосточного
отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
tarakovaolga@gmail.com

Интерес к магнитным наночастицам в биомедицине связан с возможностью неинвазивного влияния на движение этих частиц внутри организма человека посредством внешнего магнитного поля. Такой подход является очень удобным для адресной доставки лекарств, либо для доставки магнитных наночастиц в раковые опухоли [1 - 4] с целью реализации процесса гипертермии или для усиления эффекта радиационной терапии за счет рассеяния излучения на внедряемых частицах путем инъекции, точного

позиционирования нанопластырей, закрывающих послеоперационные разрезы или иные повреждения тканей и сосудов в организме человека [4,5], лечения нейродегенеративных заболеваний [6], кардиозаболеваний [7]. Кроме всего, магнитные наночастицы используются как контрастные вещества в МРТ и КТ [8] и при разработке биосенсоров и биочипов [9].

При столь широком диапазоне и активном применении магнитных наночастиц в различных биомедицинских приложениях задачам визуализации зоны облучения злокачественной опухоли и повышению концентрации ионизирующего излучения при лучевой терапии с помощью таких частиц уделяется значительно меньше внимания.

Целью работы является исследование возможности использования в качестве радиомодификатора магнитных core-shell наночастиц Fe₃O₄/Ta₂O₅ [10], полученных нами по методике [11].

Нами синтезированы наночастицы, ядро которых состоит из оксида железа, а оболочка

из оксида тантала. Средний размер частиц составил 43 нм. Оболочка из оксида тантала позволяет увеличить эффект поглощения (излучения) энергии при воздействии высокоэнергичным гамма-излучением; визуализировать core-shell наночастицы на рентгеновском аппарате или компьютерном томографе; защитить ткани, расположенные за зоной облучения, так как препарат, обладая рентгенконтрастностью, экранирует часть излучения; предотвратить окисление магнитного ядра.

Для проверки возможности управления распределением наночастиц магнитным полем было исследовано влияние неоднородности поля на характер распределения наночастиц в растворе. Показано, что относительная концентрация распределения наночастиц возрастает в области максимальной неоднородности магнитного поля при его увеличении. С ростом магнитного поля время выхода на насыщение уменьшается, а также установлено, что характер распределения наночастиц практически не зависит от их начальной концентрации. Для данных наночастиц были определены основные параметры магнитного поля для управления их распределением представленном в объеме.

Исследование возможности использования магнитных наночастиц Fe₃O₄/Ta₂O в качестве радиомодификатора в лучевой терапии показало, что с увеличением концентрации наночастиц: растет количество гамма-квантов с энергией 511 кэВ, что соответствует аннигиляции позитрона после образования электрон-позитронных пар; увеличивается поглощение гамма-квантов с энергией 20-200 кэВ.

Таким образом, описанное выше взаимодействие гамма-излучения с наночастицами Fe₃O₄/Ta₂O приводит к образованию низкоэнергетичных вторичных гамма-квантов, которые, не повреждая здоровые, могут способствовать разрушению опухолевых клеток.

Литература

1. Zhuang, J., Kuo, C. H., Chou, L. Y., Liu, D. Y., Weerapana, E., & Tsung, C. K. Optimized metal-organic-framework nanospheres for drug delivery: evaluation of small-molecule encapsulation // ACS nano, 8(3).2014. P. 2812-2819.
2. Adair, J. H., Parette, M. P., Altinoglu, E. I., & Kester, M. Nanoparticulate alternatives for drug delivery // Acs Nano, 4(9). 2010. P. 4967-4970.
3. Mandal, B., Bhattacharjee, H., Mittal, N., Sah, H., Balabathula, P., Thoma, L. A., & Wood, G. C. Core-shell-type lipid-polymer hybrid nanoparticles as a drug delivery platform // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 9(4). 2013. P.474-491.
4. Murthy, S. K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges

5. // International journal of nanomedicine, 2(2). 2007. P. 129.
6. Plouffe, B. D., Nagesha, D. K., DiPietro, R. S., Sridhar, S., Heiman, D., Murthy, S. K., & Lewis, L. H. Thermomagnetic determination of Fe₃O₄ magnetic nanoparticle diameters for biomedical applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323(17). 2011. P. 2310-2317.
7. Sinibaldi, E., Pensabene, V., Taccola, S., Palagi, S., Menciassi, A., Dario, P., & Mattoli, V. Magnetic nanofilms for biomedical applications // Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine, 1(2) 021008. 2010.
8. Ventrelli, L., Ricotti, L., Menciassi, A., Mazzolai, B., & Mattoli, V. Nanoscaffolds for guided cardiac repair: the new therapeutic challenge of regenerative medicine // Journal of Nanomaterials. 2013. P. 39.
9. Lei, F., Yan, B., Chen, H. H., Zhang, Q., & Zhao, J. T. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis, physical characterization, and photoluminescence of PbWO₄ // Crystal Growth and Design, 9(8). 2009. P. 3730-3736.
10. Harini, D., Rajaram, A., & Rajaram, R. Ultrasonic mediated synthesis of monodispersed lanthanum hydroxide nanorods for possible bioimplant application // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 26(1). 2015. P. 1-11.
11. Apanasevich, V., Lukyanenko, K., Afremov, L. Usage of the magnetic nanoparticles coated with tantalum oxide in radiotherapy // Material research bulletin (в печати).
12. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Лукьяненко К.С., Апанасевич В.И., Лукьянов П.А., Лагурева А.В., Плотникова О.С., Кустов В.Н. Заявка на патент РФ №2016132930 от 9.08.2016 (приоритет). Способ получения магнито-активного рентгенконтрастного средства.

ВОЗМОЖНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Тарасова Н.В., Балабанович П.С.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
tarnv82@mail.ru

Гальванические цинковые покрытия предназначены прежде всего для защиты стальных конструкций от коррозии и считаются самыми распространенными функциональными покрытиями [1]. Переход в нанокристаллическое состояние приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик покрытия. Одним из методов получения мелкодисперсного состояния является импульсный режим электрохимического осаждения [2-4]. Дополнительным способом уменьшения размера кристаллита формируемого покрытия является модифицирование рабочего электролита путем введения поверхностно-активных веществ [5], что должно способствовать увеличению скорости зародышеобразования, являющейся решающим фактором, контролирующим размер зерна, структуру и как следствие функциональные свойства материала. Поэтому цель данной работы – исследование процесса электроосаждения и структуры цинковых покрытий в условиях импульсного электролиза в растворах, содержащих ПАВ.

В качестве объекта исследования использовалось цинковое покрытие, сформированное в условиях импульсной катодной поляризации на стальную основу 08Ю из сульфатного электролита, содержащего 250 г/л ZnSO₄·7H₂O + 40г/л Al₂(SO₄)₃·18H₂O + 75 г/л Na₂SO₄·10H₂O в присутствии тиомочевины (1,5, 3 и 6,5 г/л), додецилсульфат натрия (0,01, 0,10, 0,25 и 0,50 г/л) и цетилтриметиламмоний бромид (0,01, 0,10, 0,25 и 0,50 г/л).

Процесс электроосаждения покрытия проводили с использованием электрохимической рабочей станции ZIVE SP2 в импульсном режиме с продолжительностью импульса и паузой между импульсами 1с при плотности тока в импульсе 0,07 А/см². Исследование состояния поверхности и определение размера кристаллита покрытия осуществляли методами оптической и атомно-силовой микроскопии.

Проведенные ранее исследования [6] показали, что использование указанных параметров импульсного режима без введения ПАВ в раствор цинкования позволяет уменьшить размер кристаллита от 4 мкм в условиях стационарного электролиза до 600нм. По результатам потенциодинамической вольтамперометрии установлено, что при введении в рабочий электролит добавок тиомочевины и ПАВ, в области потенциалов менее -1 В на вольтамперных зависимостях наблюдается появление максимума тока, что обусловлено дофазовым осаждением цинка. При этом наибольшая плотность тока при потенциале -0,9 В соответствует электролиту с добавлением додецилсульфат натрия, а при потенциалах -1,2 и -1,5 В – электролиту с добавлением тиомочевины.

Исследование состояния поверхности покрытия выявило, что использование модифицированных растворов цинкования приводит к формированию покрытия с различной степенью однородности. Наиболее однородное покрытие в условиях импульсной поляризации наблюдается при введении тиомочевины с концентрацией не более 3 г/л и ПАВ с концентрацией не более 0,25 г/л. Это также подтверждается результатами определения параметров шероховатости покрытия S_z и S_a , имеющих наименьшие значения для электролитов рассматриваемого состава. Таким образом, природа и концентрация вводимой добавки в значительной степени определяет соотношение скоростей зародышеобразования и роста кристаллита формируемого покрытия.

По результатам АСМ-исследования установлено, что введение тиомочевины в раствор цинкования приводит к изменению формы кристаллита и не способствует уменьшению его размера. В то время как добавление ПАВ приводит к уменьшению размера кристаллита до 300-450 нм в зависимости от природы и концентрации модифицирующей добавки. Полученные результаты АСМ-исследования коррелируют с результатами потенциодинамической вольтамперометрии и оценкой скорости осаждения цинка при потенциалах -0,9, -1,2 и -1,5 В. Таким образом, учитывая модель последовательных стадий процесса электроосаждения [7], можно сделать вывод о том, что присутствие додецилсульфат натрия увеличивает скорость формирования активных центров зародышеобразования по сравнению со скоростью роста зерна, тем самым способствуя формированию однородного покрытия и уменьшению размера кристаллита от 600 нм при отсутствии ПАВ до \approx 300-350 нм в присутствии 0,25 г/л додецилсульфат натрия.

Таким образом, электроосаждение нанокристаллических цинковых покрытий из электролита состава 250г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 40г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ + 75г/л $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ на поверхности стали 08Ю возможно с использованием импульсной катодной поляризации с продолжительностью импульса и паузой между импульсами не более 1 с при плотности тока в импульсе 0,07 А/см² и введением в электролит цинкования додецилсульфат натрия (0,25 г/л), увеличивающей скорость зародышеобразования.

Литература

1. Асталюхина А.С., Пикалов Е.С. Характеристика современных методов нанесения защитных цинковых покрытий // Успехи современного естествознания. 2015. № 11. С. 11-14.

2. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е., Красинский В.А., Баскевич А.С., Квон С., Ли Д. Электроосаждение нанокристаллических хромовых покрытий из электролита на основе Cr(III) с использованием импульсного тока // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. №5. С. 494-501.
3. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О., Баскевич А.С., Артемчук В.В. Электроосаждение нанокристаллических хром-углеродных сплавов из электролита на основе сульфата трехвалентного хрома с использованием импульсного тока // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. №3. С. 280-285.
4. Ван Д.Л., Ву Ю.К., Жон Ч.Ю., Жан В.К., Ли М.Ч., Шен Ж.Н. Влияние параметров импульса на нанокристаллические цинковые покрытия, электроосажденные из сульфатного электролита // Электрохимия. 2009. Т. 45. №3. С. 310-314.
5. Минин И.В., Соловьева Н.Д., Чадина В.В., Лазарева И.В. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита с добавками ПАВ // Нанотехнологии: наука и производство. 2011. №3(12). С. 61.
6. Тарасова Н.В., Силина Д.Г., Салтыков С.Н. Электроосаждение нанокристаллических цинковых покрытий в условиях импульсного электролиза / / Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии: сборник материалов III Международной научной конференции. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого. 2016. С. 146-150.
7. Плит В. Модель последовательных процессов при электроосаждении // Электрохимия. 2010. Т. 46. №10. С. 1195-1201.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА
МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ
Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Костишин В.Г., Мезенцева М.П.**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
andtim2011@gmail.com

На сегодняшний день наноматериалы и способы их получения вызывают огромный интерес у исследователей со всего мира [1]. Не обделены вниманием и гексаферриты М-типа, получившие широкую известность и распространение более чем полвека назад [2]. Данные магнитные материалы обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, которая обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материала. В настоящее время гексагональные ферриты переживают новое рождение благодаря новым способам получения. Наноматериалы на основе гексаферритов типа М найдут применение в области медицины, в носителях информации высокой плотности, в высокочастотных приборах и в создании перспективных устройств [3, 4].

Технология получения образцов состоит в следующем. В дистиллированной воде и в растворе глицерина с дистиллированной водой растворяли навески исходных реактивов нитрата бария и нитрата железа (III), соответственно. Приготовленные растворы смешивались при атомарном соотношении Ba к Fe как 1:10. Затем смесь непрерывно грели и перемешивали при 55 °С в течение 1 ч. После чего добавляли водный аммиак и полиэтиленгликоль. Образованный коллоидный раствор непрерывно нагревали и перемешивали при 85 °С в течение 7 ч. Следующей операцией проводили центрифугирование коллоидной дисперсии при 11000 об/мин для удаления воды и органических растворителей. Полученный осадок прокачивали в печи при 450 °С в

течение 1,5 ч с целью удаления оставшихся органических примесей. Далее порошки измельчали и отжигали на воздухе при 1000 °С в течение 3 ч. По окончании отжига образцы естественно охлаждались до комнатной температуры. По данной технологии было изготовлено пять образцов.

Проведенная идентификация образцов методами рентгенодифракционного анализа и Мессбауэровской спектроскопии показала, что образцы являются однофазными, поликристаллическими и они представляют собой гексаферрит бария. По результатам исследования сканирующей электронной микроскопией средний размер частиц составлял около 95 нм.

Работа выполнена в рамках гранта президента № МК-1041.2017.8.

Литература

1. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург.: Изд-во Урал. Ун-та. 2015. 136 с.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Издательство иностранной литературы. 1962. 504 с.
3. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Progress in Materials Science. 2012. Vol. 57. p. 1191-1334.
4. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС. 2005. 352 с.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kat15ka@mail.ru

Самоорганизующиеся наноструктуры, образованные лецитином и другими фосфолипидами - лецитиновые органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы могут использоваться в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ. В отличие от липосом, эти наноструктуры являются термодинамически стабильными (лиофильными коллоидными системами), они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов и при неизменном составе и температуре могут существовать неограниченно долго [1].

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Характерный размер капель микроэмульсий составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров. Благодаря присутствию водной и органической фаз микроэмульсии являются «универсальными растворителями», способными одновременно включать (солубилизировать) гидрофильные и гидрофобные вещества [2].

Особенно интересны с точки зрения применения в медицине микроэмульсии на основе лецитина. Лецитин и другие фосфолипиды являются природными поверхностно-активным веществом, они не токсичны, являются биосовместимыми, способны ускорять транспорт веществ через кожу

Для образования микроэмульсии в системах лецитин – масло – вода требуется присутствие четвертого компонента – соПАВ. Например, в работах Шиоды с соавторами показано, что микроэмульсии образуются при введении низкомолекулярных алифатических спиртов в трехкомпонентную смесь соевый лецитин – вода – гексадекан [3].

Для получения микроэмульсии на основе лецитина было предложено использовать в качестве соПАВ нетоксичное и биологически совместимое вещество - олеиновую кислоту. Было изучено влияние олеиновой кислоты на верхнюю по воде границу однофазной области (области существования органогеля или микроэмульсии) в системе лецитин - олеиновая кислота - додекан - вода при 25 °С.

Полученные данные позволяют разделить однофазную область на 3 участка:

1. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0 до 0,2. Образцы обладают высокой и средней вязкостью и представляют собой гель.

2. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0,2 до 0,6, в которой наблюдается незначительный рост $W_{кр}$ с повышением концентрации соПАВ. Это переходная область между областями 1 и 3.

3. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0,6 до 1,2, где значения $W_{кр}$ для изученных образцов больше 15. Образцы обладают низкой вязкостью, характерной для микроэмульсий.

Все исследованные образцы представляют собой неньютоновские жидкости, их вязкость снижается с увеличением скорости сдвига. В зависимости от содержания олеиновой кислоты значения вязкости исследованных образцов изменяются на несколько порядков - от десятков Па*с для органогеля без олеиновой кислоты до сотых и тысячных долей Па*с для микроэмульсии.

Установлено оптимальное мольное соотношение [олеиновая кислота]/[лецитин], равное 0,9, при котором наблюдается максимальная солюбилизация воды в изученной системе – 8,4% при $W_{кр}=38$. Наличие наноструктуры и размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) с помощью анализатора размера частиц ZetasizerNano ZS (Malvern, Великобритания). Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии лецитин – додекан – олеиновая кислота – вода при соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин] = 0,9 составляет 5,2 нм. Такой размер капель является характерным для микроэмульсий, в то время как для обратных сферических мицелл гидродинамический диаметр не превышает 1-2 нм.

На основе полученных данных для медицинского применения была предложена новая микроэмульсионная система, содержащая лецитин, вазелиновое масло, натуральное жирное растительное масло, натуральное эфирное масло и олеиновую кислоту в качестве соПАВ [4].

Одной из важнейших биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы является высвобождение лекарственного вещества. Для определения кинетики высвобождения водорастворимых лекарственных веществ применили модельную систему с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. Размер диализного мешка составлял 4,6×5 см, масса образца, помещенного в диализный мешок, была равна 5 г, объем дистиллированной воды, в которую переносили краситель – 500 мл, концентрация красителя в микроэмульсии – 0,2 мас. %. Для сравнения скорости высвобождения лекарственного вещества использовали жидкий кристалл в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева - вода [5].

Согласно полученным данным, скорость высвобождения Родамина С из жидкого кристалла в первый час сопоставима со скоростью высвобождения Родамина С из микроэмульсии, разница в значениях оптической плотности составила около 15%. Далее скорость высвобождения родамина С из жидкого кристалла становится существенно ниже. Это можно объяснить различием в коэффициенте диффузии

Родамина С в объеме жидкого кристалла по сравнению с микроэмульсией, что связано с различной вязкостью систем.

Полученные данные позволяют предложить микроэмульсии на основе лецитина для медицины и косметики, предназначенные для быстрого высвобождения лекарственных веществ.

Литература

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015. Т.10. №7-8. С. 5-14
2. Malmsten M. Microemulsions in Pharmaceuticals // Handbook of Microemulsion Science and Technology. Ed. Kumar P., Mittal K.L. - Marcel Dekker Inc., 1999. P. 755-771
3. Shinoda K., Araki M., Sadaghiani A., Khan A., Lindman B., Lecithin – Based Microemulsions: Phase Behavior and Microstructure // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95. – P. 989-993.
4. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина // Патент России № 2620250. 2017. Бюл. № 15.
5. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ // Патент России № 2623210. 2017. Бюл. № 18.

МИКРОЭМУЛЬСИИ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ Тюлягин П.Е., Субчева Е.Н., Полякова А.С., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
sos687www@gmail.com

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, стабилизированные поверхностно-активным веществом. Характерный размер капель микроэмульсий составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров. Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями», способными солюбилизировать гидрофильные и гидрофобные вещества. Одним из наиболее часто используемых поверхностно-активных веществ, образующих обратные микроэмульсии, является бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ). Микроэмульсии на основе АОТ широко применяют в качестве матрицы для синтеза наночастиц [1].

Микроэмульсии могут применяться для экстракционного извлечения и разделения веществ [2]. Было предложено использовать микроэмульсии, образуемые структурным аналогом АОТ – ди-(2-этилгексил)фосфатом натрия (Д2ЭГФNa), для выщелачивания металлов из техногенного сырья [3] и химического полирования поверхности металлов [4]. Целью данной работы является изучение возможности применения в таких процессах микроэмульсий АОТ, содержащих кислоту.

Химическое полирование. Химическое полирование представляет собой процесс сглаживания шероховатостей на поверхности металлов путём их обработки раствором кислот с определенной концентрацией, часто в присутствии ингибиторов травления [5]. Был исследован процесс химического полирования поверхности алюминия обратными микроэмульсиями состава АОТ – керосин – вода, содержащими в водной фазе травящий агент – уксусную или соляную кислоту. Микроэмульсия содержала 1,22

моль/л АОТ и 13,2 моль/л воды. Концентрации кислот изменяли от 0,026 моль/л до 0,1 моль/л для HCl и от 0,026 моль/л до 3,85 моль/л CH₃COOH. Размер капель микроэмульсии, определённый методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), составлял 4-14 нм в зависимости от концентрации кислоты. Химическое полирование осуществляли по следующей методике: образец алюминиевой фольги погружали в подвешенном состоянии в микроэмульсию. Процесс проводили в закрытом сосуде в течение 2 часов при температуре 65 °С и постоянном перемешивании с частотой 1000 об/мин. Затем образец последовательно промывали гексаном, этиловым спиртом и водой для удаления ПАВ, адсорбированного на поверхности. Полученные образцы анализировали методом атомно-силовой спектроскопии на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград). Использовался кантилевер кремниевый с золотым покрытием HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия). Режим работы - полуконтактный. Среднюю шероховатость (Average Roughness, S_a) рассчитывали с помощью программного обеспечения прибора АСМ согласно стандарту ISO 4287/1.

Было исследовано влияние природы и концентрации кислоты, включённой в состав микроэмульсии, на процесс химического полирования поверхности алюминия. Средняя шероховатость необработанной поверхности алюминия составила 13 нм. Значения средней шероховатости поверхности алюминия после обработки приведены в таблице 1. Можно отметить, что существенное снижение шероховатости поверхности алюминия происходит при обработке микроэмульсией, содержащей 0,1 моль/л CH₃COOH. Обработка поверхности алюминия микроэмульсией, содержащей HCl, либо CH₃COOH с концентрацией 3,85 моль/л приводит к повышению шероховатости.

Таблица 1. Средняя шероховатость поверхности алюминиевой фольги после травления микроэмульсией АОТ – керосин – вода, содержащей различные кислоты

Кислота	Концентрация кислоты в микроэмульсии, моль/л	Средняя шероховатость, нм
Уксусная (CH ₃ COOH)	0,026	13
	0,1	8
	3,85	39
Соляная (HCl)	0,026	29
	0,1	63

Выщелачивание. Был исследован процесс выщелачивания меди из твердых частиц оксида меди микроэмульсией АОТ – керосин – вода, содержащей экстрагент – смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты. Микроэмульсия, использованная для выщелачивания, содержала 1,24 моль/л АОТ; 0,145 моль/л ТБФ; 0,07 моль/л CH₃COOH и 12,4 моль/л воды. Соотношение массы твердой фазы и объема микроэмульсии соответствовало 1:50. Выщелачивание проводили в течение 5 часов при температуре 80 °С, при механическом перемешивании с частотой 1000 об/мин и ультразвуковым воздействием.

Установлено, что извлечение меди в микроэмульсию АОТ, содержащую экстрагент ТБФ + CH₃COOH, происходит в течение 1 часа, при этом концентрация меди в микроэмульсии достигает 14 ммоль/л. Дальнейшее проведение процесса не изменяет концентрацию меди в микроэмульсии. В ходе выщелачивания микроэмульсия остается стабильной, в отличие от микроэмульсии АОТ, содержащей экстрагенты трибутилфосфат и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), расслаивание которой наблюдалось через три часа после начала выщелачивания. Следует отметить, что степень извлечения меди микроэмульсией в системе АОТ – ТБФ – CH₃COOH –

керосин – вода составила 5,6 %, что существенно ниже, чем при извлечении меди из вторичного техногенного сырья микроэмульсией Д2ЭГФNa, содержащей Д2ЭГФК [2].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что микроэмульсия на основе АОТ может быть использована для химического полирования поверхности металлов. Для выщелачивания более подходящей системой является микроэмульсия на основе другого поверхностно-активного вещества Д2ЭГФNa.

Литература

1. Fanun M. Microemulsions: properties and applications. Boca Raton. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. 553 p.
2. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. №3(73). с. 46-54.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. с. 479-483.
4. Левчишин С.Ю., Краснова О.Г., Субчева Е.Н., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Изменение шероховатости поверхности никеля под действием микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащей соляную кислоту/ Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2014, Т. XXVIII. № 6, с. 58-60.
5. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕЛАКСОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

**Федоровых В.В.¹, Шихова В.А.¹, Гимадеева Л.В.¹, Чезганов Д.С.¹,
Пелегов Д.В.¹, Шур В.Я.¹, Kholkin A.L.^{1,2}, Ивлева Л.И.³**

¹Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Department of Physics & CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Российская академия наук, Москва, Россия
Vyacheslav.Fedorov@yandex.ru

Физика сегнетоэлектриков является одним из ведущих разделов физики твердого тела. Постоянно растущий интерес к сегнетоэлектрикам связан с большими возможностями их практического применения. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы находят широкое применение в радиотехнических конденсаторах и гидроакустике, в устройствах управления лазерным излучением и в генераторах оптических гармоник, в устройствах акустоэлектроники и оптической обработки информации [1].

Особое место среди сегнетоэлектриков занимают так называемые релаксорные сегнетоэлектрики, одним из ключевых свойств которых является наличие размытого фазового перехода. Данные материалы демонстрируют аномально сильную частотную зависимость диэлектрической проницаемости, и неоднородность химического состава на наномасштабе. Одно из практических применений релаксорных сегнетоэлектриков основано на возможности их использования для преобразования частоты оптического излучения: генерации второй гармоники и оптического параметрического усиления в режиме фазового квазисинхронизма [2]. Для решения таких задач требуется создание кристаллов с определенной доменной структурой, что, в свою очередь, требует

глубокого понимания особенностей кинетики доменов в процессе переключения поляризации.

В работе исследовались монокристаллы одноосного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция состава $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) нелегированные и легированные Ni (0,01 – 1 wt. % Ni_2O_3). Образцы были изготовлены модифицированным методом Степанова в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН [3]. Были исследованы исходные доменные структуры, доменные структуры, образованные после термической деполяризации, и доменные структуры, полученные в результате локального переключения поляризации с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа, для разных состояний кристалла. Образцы представляли собой пластины толщиной 0,5-0,8 мм, вырезанные перпендикулярно полярной (Z) и неполярной оси (X) и отполированные до оптического качества с шероховатостью менее 1 нм. Визуализация доменных структур была произведена с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Локальное переключение поляризации было проведено для кристаллов с разной предысторией 1) исходное состояние после выращивания; 2) после термической поляризации, включающей нагрев выше температуры максимума диэлектрической проницаемости [4] и охлаждение при приложении внешнего электрического поля, 3) после облучения кристаллов электронным пучком сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam (Carl Zeiss), 4) после непрерывного сканирования при приложении внешнего электрического поля противоположного знака с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа.

На рис. 1 (а) показана исходная доменная структура монокристалла SBN61, легированного 0,05% Ni, на полярном срезе. Были определены характерный период и фрактальная размерность исходных доменных структур и доменных структур, образовавшихся после термической деполяризации (с различными скоростями охлаждения), для образцов с разной степенью легирования. Кроме того, на полярных и неполярных поверхностях рис. 1 (б, в) монокристаллов SBN было проведено локальное переключение поляризации с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа и получены зависимости размеров доменных структур от величины прикладываемого напряжения (U_{sw}) и длительности импульса (t_{sw}) для кристаллов, находящихся в различных состояниях.

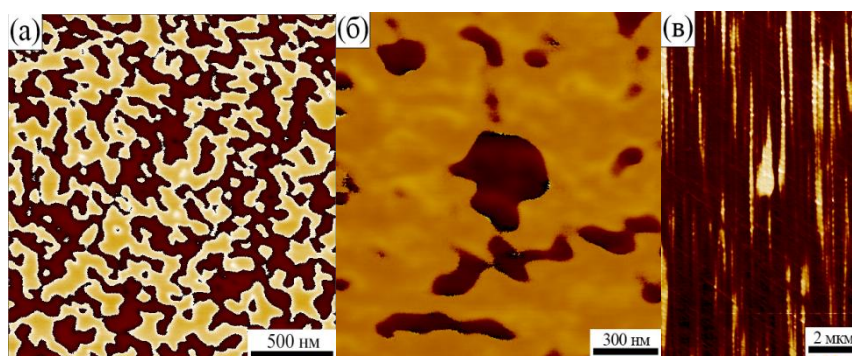


Рис. 1. СМПО изображения (а) - исходной доменной структуры на Z срезе, (б, в) – доменной структуры, сформированной в результате локального переключения поляризации в исходной доменной структуре на Z (б) и X (в) срезах.
(б) $U_{sw} = 18 \text{ В}$, $t_{sw} = 60 \text{ с}$, (в) $U_{sw} = 21 \text{ В}$, $t_{sw} = 60 \text{ с}$. SBN61:0,05Ni. Сигнал фаза.

Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕИМ УрФУ.

Исследование стало возможным благодаря Российскому фонду фундаментальных исследований РФФИ (грант 16-02-00821-а).

Литература

1. Лайнс М.Е., Гласс А.М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 5 с.
2. Romero J.J., Arago C. Spectral and thermal properties of quasiphase-matching second-harmonic-generation in Nd³⁺:Sr_{0.6}Ba_{0.4}(NbO₃)₂ multiself-frequency-converter nonlinear crystals // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. №5. p. 3111-3113.
3. Лысова О.А., Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р., Толстихина А.Л., Ивлева Л.И. Создание микродоменов в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата-бария-стронция методом атомно-силовой микроскопии // Материалы V Международной научно-технической школы-конференции. 2008. №2. с. 133–136.
4. Фурухата Й. Оценка и контроль оптических дефектов в ниобате бария-стронция // Изв. АН СССР: Сер. физ. 1977. Т.41. №3. С. 573-560.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (НА ПРИМЕРЕ КУЛЬТУРЫ AEROMONAS HYDROPHILA)

Фомина Д.А., Скичко А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
olf_1@list.ru

С каждым годом производство наночастиц диоксида титана увеличивается, что связано с их использованием в качестве добавок при производстве средств личной гигиены, фармацевтических препаратов, пластика, бумаги и т.д. Это приводит к росту выбросов данного материала в окружающую среду. Поэтому становится актуальной задача исследования влияния нано-TiO₂ на живые организмы. Это влияние можно рассматривать с двух противоположных точек зрения. С одной стороны, попадая в окружающую среду через отходы жизнедеятельности, наночастицы могут пагубно воздействовать на живые организмы в почве и в водоёмах. Но с другой стороны, если говорить о бактериях, вызывающих различные заболевания, то использование противомикробных свойств наночастиц по отношению к ним может способствовать снижению их негативного влияния на человека и животных.

Гидрофильная аэромонада (*Aeromonas hydrophila*) является одним из таких микроорганизмов, поскольку вызывает аэромоноз у рыб, сопровождающийся их массовой гибелью в весенне-летний период [1]. Эта культура выживает как в аэробной, так и в анаэробной среде; она устойчива к большинству распространённых антибиотиков и низким температурам. Данный вид бактерий очень токсичен. При попадании в организм своей жертвы клетки *Aeromonas hydrophila* через кровоток достигают жизненно-важных органов и могут привести к повреждению тканей. Таким образом, данная культура микроорганизмов является подходящим объектом для изучения антибактериальных свойств различных препаратов.

Одним из современных способов исследования каких-либо процессов является их математическое моделирование, позволяющее обобщить экспериментальный материал с целью возможности прогнозирования поведения изучаемого объекта. В настоящей работе для моделирования использовались экспериментальные исследования, проведённые группой американских учёных [2]. Целью этих исследований являлась

оценка реакции бактерий гидрофильной аэромонады на кратковременное (в течение 1-2 часов) воздействие среды, содержащей наночастицы диоксида титана.

Анализ экспериментальных данных показал, что поведение изучаемой системы является достаточно сложным: гибель клеток *Aeromonas hydrophila* сильно зависит от двух факторов – концентрации нано-TiO₂ и освещённости системы. В условиях освещённости дневным светом антибактериальные свойства наночастиц не проявлялись. Поэтому наличие темноты было выбрано в качестве базового допущения, ограничивающего область применения разрабатываемой модели с целью избежать введения в неё лишних параметров на начальном этапе.

Влияние концентрации нано-TiO₂ на ход отмирания клеток сводилось к следующему. При достаточно низких концентрациях (0,5 мг/л и менее) отмирание клеток соответствовало линейной зависимости от времени, что говорит о минимальном влиянии наночастиц на клетки. При концентрациях 2,5 мг/л и выше наблюдалось ускоренное отмирание клеток аэромонады в первый час с последующим затуханием процесса. Данный анализ говорит о том, что использование для моделирования простых моделей (типа логического уравнения Ферхюльста) недостаточно для полноценного математического описания протекания процесса. Данное предположение было подтверждено расчётами. Также рассматривался усложнённый вариант уравнения Ферхюльста, в котором константы уравнения являлись функцией концентрации наночастиц. Но и в этом случае результаты оказались неудовлетворительными, поскольку не удалось подобрать аппроксимационные зависимости констант уравнения от концентрации нано-TiO₂, которые адекватно описывали бы эксперимент. Однако все неудачные попытки моделирования навели авторов данной работы на мысль, что функция, соответствующая в уравнении Ферхюльста отмиранию клеток, недостаточно проанализирована и требуется в первую очередь её доработка.

Таким образом, в дальнейшем было принято решение отказаться от функции, описывающей рост, основываясь на том факте, что исследования проводились в условиях, заведомо неблагоприятных для клеток, и в то же время функцию отмирания рассматривать в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = -F_1(z, x) - F_2(z, x),$$

где функция F_1 соответствует механизму естественного отмирания клеток, а F_2 – механизму отмирания под воздействием наночастиц; z – концентрация нано-TiO₂, мг/л; x – доля жизнеспособных клеток; t – время, ч. При этом F_1 должна быть максимальной в отсутствии наночастиц ($z = 0$) и резко убывать при увеличении их концентрации, что соответствует подавлению естественных механизмов отмирания клеток в среде с нано-TiO₂; а функция F_2 равна 0 при $z = 0$, должна увеличиваться с ростом z , но при этом быстро убывать при уменьшении жизнеспособной биомассы. Описанные условия удалось реализовать с помощью следующих нелинейных зависимостей:

$$F_1 = \frac{0,25}{x^{0,5}(z+1)}, \quad F_2 = 0,89z^{0,7}x^4.$$

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными из [2] приведено на рисунке 1.

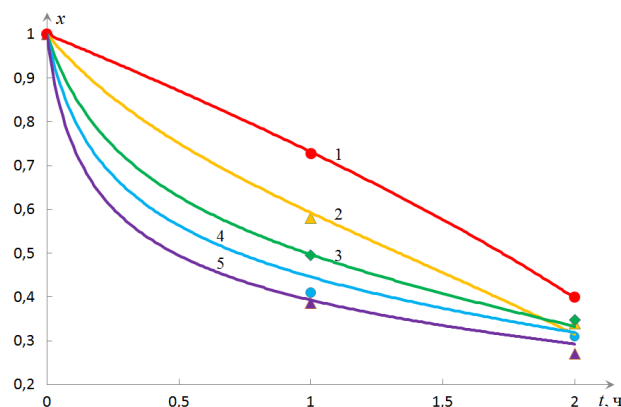


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования с данными из [2] при разных концентрациях нано-TiO₂: 1 – 0 мг/л; 2 – 0,5 мг/л; 3 – 2,5 мг/л; 4 – 5 мг/л; 5 – 10 мг/л

Адекватность разработанной модели была проверена с помощью критерия Фишера.

Литература

1. Здоровье и народная медицина. Медицинская паразитология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://медпортал.com/59_patologicheskaya-anatomiya_80. (Дата обращения 02.11.2017).
2. Binh C.T.T., Tong T.Z., Gaillard J.F., Gray K.A., Kelly J.J. Common freshwater bacteria vary in their responses to short-term exposure to nano-TiO₂ // Environ. Toxicol. Chem. 2014. V 33 (2). P. 317-327.

РАЗРАБОТКА ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Хоанг Тхань Хай, Маракулин С.И, Серцова А.А., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kostroma12@gmail.com

Разработка новых огне- и термостойких композиционных материалов на основе термореактивных смол является сложной задачей, которая требует комплексного подхода. С одной стороны, необходимо подбирать и исследовать компоненты композиции (антипирены, стабилизаторы, отвердители и пр.) [1], с другой - разрабатывать методы получения, позволяющие создавать материалы с заданными огне- и термостойкими свойствами [2].

Введение неорганических наночастиц соединений металлов в состав композиционных материалов может позволить при незначительном изменении физико-механических свойств материалов добиться существенного повышения огне- и термостойких характеристик композита [3].

В работе для получения огне- и термостойких композитов на основе полиэфирной смолы использовали наночастицы оксидов металлов магния и цинка [2]. Наночастицы ZnO и MgO получали методом осаждения из раствора с последующим отжигом образовавшегося осадка при температурах от 300 до 500°C [4]. На рисунке 1а приведены изображения наночастиц MgO, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). С помощью ПЭМ установлено, что наночастицы MgO имеют форму пластинок с диаметром порядка 50 нм и толщиной не более 10 нм.

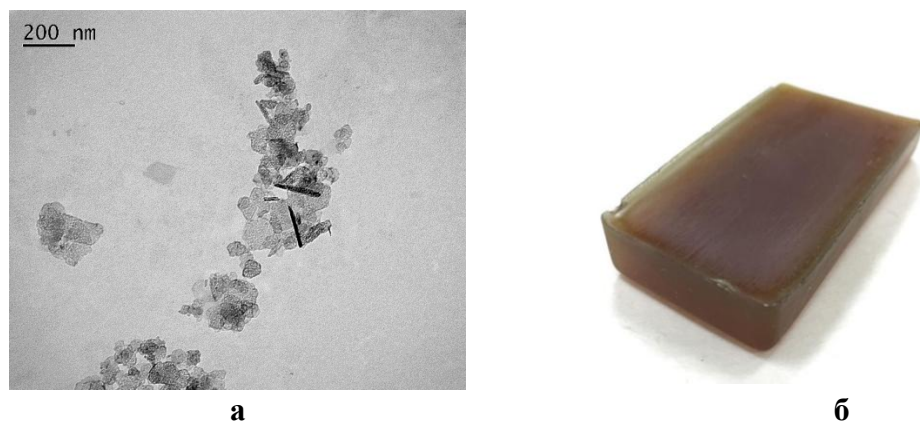


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц MgO (а), образец водонаполненного материала на основе полиэфирной смолы с наночастицами ZnO (б)

В работе для улучшения огне- и термостойких характеристик композиционного материала на основе полиэфирной смолы использовали воду в количестве от 10 до 40 масс.%. Для этого была разработана методика получения водонаполненных композиционных материалов, содержащих наночастицы оксидов металлов, состоящая из трех последовательных стадий:

Получение компонентов и добавок композиций.

Получение устойчивых водных эмульсий на основе полиэфирных смол, содержащих разработанные компоненты и добавки.

Получение композиционных материалов химическим отверждением устойчивых водных эмульсий полиэфирных смол.

На рисунке 1б приведено изображение композиционного материала на основе полиэфирной смолы с наночастицами ZnO (5 масс.%) и содержанием водной фазы 30 масс.%. В разработанной методике получения для отверждения композитов на основе водонаполненных полиэфирных смол использовано химическое отверждение перекисью метилэтилкетона. Это позволяет использовать разработанный метод в существующих технологических схемах и процессах по производству изделий на основе полимерных смол.

В работе исследовали влияния разработанных компонентов и методики получения на огне- и термостойкость композитов на основе полиэфирной смолы. Оценивали теплостойкость, степень карбонизации и другие огнестойкие характеристики.

Таблица 1. Величины КО композитов на основе полиэфирной смолы.

Образец	КО, %
Чистая полиэфирная смола	0,34
10% вода + 5 % ZnO	0,43
40% вода + 5 % ZnO	0,71

В таблице 1 приведены результаты исследования карбонизированного остатка, проведенные в соответствии ГОСТ . При введении в состав полиэфирной смолы 40

масс.% и 5 масс.% наночастиц ZnO величина коксового остатка увеличивается в 2 раза, что позволяет отнести полученный материал к терmostойким.

Полученные результаты позволяют сделать об эффективности использования наночастиц оксидов металлов и воды для повышение огне- и терmostойких характеристик композитов на основе полиэфирных смол.

Литература

1. Хоанг Тхань Хай, А.А. Серцова, Е.В. Юртов. Создание огнестойких нанокмпозиций на основе эпоксидных смол. Сборник тезисов восьмой ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва. 2017, с. 122-123.
2. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. I.6. P.1395.
3. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. Progress in Polymer Science, Vol. 39, 2014, p. 1526-1563.
4. Agnieszka A. Pilarska, Łukasz Klapiszewski, Teofil Jesionowski. Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: A review // Powder Technology. 2017. V. 319. P. 373-407.

КРЕМНИЕВЫЙ АЭРОГЕЛЬ С ВНЕДРЕННЫМИ МУНТ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ

Худеев И.И., Цыганков П.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 illarionkhudeev@mail.ru

Аэрогель – это легкий высокопористый материал, который широко используется в науке и технике. Одним из самых хорошо изученных неорганических аэрогелей является кремниевый. Кремниевый аэрогель обладает следующими свойствами: площадь удельной поверхности – 600-1000 м²/г, пористость – 80-99.9 об.%, плотность – 30-350 кг/м³ [1-3]. Перспективным является получение кремниевых аэрогелей с электрической проводимостью, это даст возможность применять их как накопители энергии и как материал для газовых датчиков. Для решения данной задачи в аэрогель внедряют электропроводящие наноматериалы.

Авторским коллективом была разработана методика получения кремниевого аэрогеля с внедренными многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), приведенная в работе [4]. Целью данной работы является изучение полученного кремниевого аэрогеля с внедренными МУНТ как материала для газовых датчиков. В таблице 1 приведены характеристики материала: концентрация МУНТ, площадь удельной поверхности, объем пор, плотность и удельное электрическое сопротивление.

Таблица 1. Характеристики кремниевого аэрогеля с внедренными МУНТ

φМУНТ, масс.%	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	ρ, кг/м ³	ρ _{уд} , Ом·мм ² /м
0	707	2.11	92	5·10 ¹⁹
0.1	660	2.01	113	3·10 ⁹
5	781	2.07	95	4·10 ⁶

При добавлении 0.1 масс.% МУНТ происходит уменьшение электрического сопротивление кремниевого аэрогеля на 10 порядков.

Для проведения экспериментов по измерению электрического сопротивления материала при воздействии газа была сконструирована установка (рис. 1).

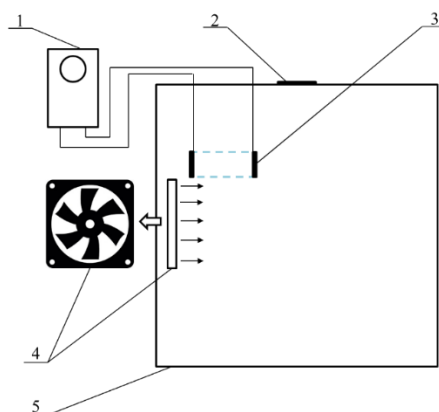


Рис. 1. Схема установки для исследования материала как газового датчика:
 1 – мультиметр; 2 – крышка для ввода газа; 3 – ячейка для образца; 4 – вентилятор; 5 – рабочий объем (215 л)

Эксперимент проводился следующим образом: фиксируется начальное электрическое сопротивление кремниевого аэрогеля с внедренными МУНТ; имитируется утечка газа заданной концентрации; газ распространяется и воздействует на образец, измеряется значение электрического сопротивления. В качестве тестируемого газа был выбран диоксид азота. На рисунке 2 представлено изменение электрического сопротивления кремниевого аэрогеля с внедренными МУНТ при воздействии газа. Концентрация МУНТ в кремниевом аэрогеле – 5 масс.%, концентрация диоксида азота в рабочем объеме – 0.1 об.% и 0.4 об.%.

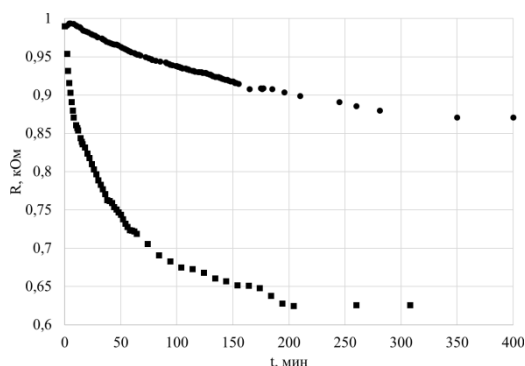


Рис. 2. Изменение электрического сопротивления кремниевого аэрогеля с внедренными МУНТ при воздействии диоксида азота: ● – 0.1 об.% диоксида азота; ■ – 0.4 об.% диоксида азота

Из рисунка 2 видно, что электрическое сопротивление кремниевого аэрогеля с внедренными мунт уменьшается при воздействии диоксида азота. Чем выше концентрация газа, тем сильнее изменяется электрическое сопротивление. Также были проведены эксперименты с другими газами. Результаты экспериментов подтверждают, что данный материал является перспективным для индикации и определения концентрации различных газов.

Литература

1. Gurav J. L. et al. Silica aerogel: synthesis and applications //Journal of Nanomaterials. – 2010. – Т. 2010. – С. 23.
2. Leventis N. et al. Nanoengineering strong silica aerogels //Nano letters. – 2002. – Т. 2. – №. 9. – С. 957-960.

3. Griffin J. S. et al. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel //The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Т. 94. – С. 38-47.
4. Menshutina N. et al. Synthesis and characterization of composite materials “aerogel-MWCNT” //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. – С. 1-9.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ La³⁺, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ НА ВОЗДУХЕ ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ
Целовальникова Е.А., Баян Е.М., Лупейко Т.Г.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
ekbayan@sfnedu.ru

Феррит висмута (BiFeO₃) хорошо известен как классический мультиферроик, обладающий сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным упорядочением с уникально высокими температурами Кюри (T_C = 1083 К) и Нееля (T_N = 643 К) [1], что делает его интересным объектом исследования и перспективным для применения в различных областях. Особого внимания при этом заслуживают технологии получения тонкопленочных функциональных материалов на основе феррита висмута и продуктов его допирования, например, редкоземельными элементами [1-2]. Эти пленки перспективны для создания микроминиатюрных устройств оптоэлектроники, систем отображения, хранения и передачи информации и других устройств. Основными способом получения пленок наноматериалов феррита висмута являются инструментальные методы, такие как вакуумное напыление, лазерная абляция и другие [2]. Наряду с ними известны способы получения прозрачных пленок в растворах и с использованием низкотемпературного пиролиза соответствующих солей [3-5].

В настоящей работе приведены результаты исследования возможности прозрачных пленок BiFeO₃, допированного ионами La(3+), из расплава органических солей металлов. Для их получения были использованы следующие основные реактивы: гидраты нитратов висмута (Bi(NO₃)₃·5H₂O), железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O), лантана (La₂(CO₃)₃·H₂O), органическая кислота. Синтезированные материалы исследованы термогравиметрическим (ТГА) и дифференциально-термическим (ДТА) методами анализа с использованием прибора синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 °C/4 G JupiterJupted. Фазовый состав полученных образцов изучен рентгенофазовым анализом на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL. Толщину пленок измеряли интерферометрически. Содержание металлов в кристаллогидратах определяли аналитическими методами.

Получение пленок BiFeO₃, допированного ионами La³⁺, проходило в две стадии. На первой стадии были получены промежуточные продукты – органические соли висмута и железа (III) и лантана. Их получали при взаимодействии органической кислоты с соответствующими солями висмута, железа и лантана. Из этих солей готовили смесь из расчета мольного соотношения La : Bi : Fe (III) = x : (1-x) : 1, где x – 0,01; 0,03; 0,05. Количество органической кислоты рассчитывали с учетом 10% избытка. В результате синтеза был получен промежуточный продукт - коричневый порошок, хорошо растворяющийся в таких органических растворителях, как этилацетат, ацетон, этанол, диоксан и пр.

Рентгеновское исследование этого продукта показало, что он рентгеноаморфный. При его нагревании в температурном диапазоне 180-500 °C наблюдается потеря массы, которая, судя по данным ДТА, сопровождается значительными экзотермическими

эффектами (рис.1). Поскольку нагревание проводилось на воздухе, эти эффекты явно связаны с процессами горения продуктов разложения органических соединений. После завершения термического процесса при примерно 500 °С, масса образца стабилизируется. При этом общая потеря массы составляет 95 %. При дальнейшем нагревании термических эффектов не наблюдается.

На второй стадии полученную порошковую массу растворяли в органическом растворителе в весовом соотношении 1:5, раствор наносили на предварительно подготовленную очищенную подложку, высушивали сначала при комнатной температуре, а затем при 100 °С. Термическую обработку образцов проводили при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 1 часа при температуре 550°С, которая в соответствии с результатами ДТА (рис.1), выше температуры завершения термических процессов. После пиролиза пленки медленно охлаждались до комнатной температуры в муфельной печи. Таким образом, целевая фаза – пленка феррита висмута, допированного лантаном, была получена на воздухе при обычном давлении непосредственно на подложке в процессе низкотемпературного пиролиза.

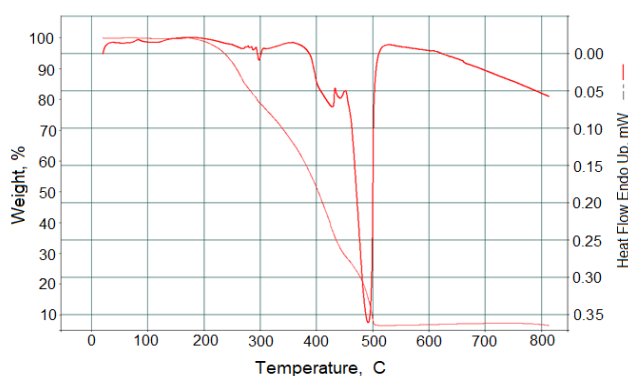


Рис. 1. Результаты ТГА и ДТА промежуточного продукта

Полученные пленочные материалы прозрачны и имеют толщину порядка 80 нм. Установлено также, что толщина и качество пленок зависят от используемого растворителя органических солей, концентрации получаемого при этом раствора, метода нанесения раствора на подложку, материала подложки и прочих факторов. Наиболее качественные прозрачные пленки BiFeO_3 , допированного ионами La^{3+} , получены на стеклянных подложках при нанесении раствора промежуточного продукта по spin-coating-технологии.

Литература

1. Миллер А.И., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2012. Вып.2. С. 47.
2. Рабе К. М., Ан Ч. Г., Трискон Ж. М. Физика сегнетоэлектриков (современный взгляд). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. 440 с.
3. Патент CN №103951410 (A) Preparation method of BiFeO_3 film, 2014 г
4. Патент RU №2616305 С1. Способ получения прозрачных наноразмерных плёнок феррита висмута, 2015.
5. Лисневская И.В., Петрова А.В. // Низкотемпературный метод синтеза мультиферроика BiFeO_3 // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 1001-1005.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ НА НАНОУРОВНЕ **Чернова Е.А.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
chernova@inorg.chem.msu.ru

Одним из способов управления свойствами полимеров на наноуровне является пространственное (геометрическое) ограничение. Для реализации данного способа полимер заключается в ограничивающую систему, например, в микрокапсулы, мицеллы, ультратонкие пленки, цилиндрические нанопоры. В случае, когда размеры макромолекул полимера превышают размеры ограничивающей системы, возникают новые свойства вследствие проявления размерного эффекта. Так, известно, что геометрическое ограничение полимеров в цилиндрических каналах анодного оксида алюминия вызывает сжатие макромолекул в направлении, перпендикулярном оси нанопоры [1]. Также показано, что пространственное ограничение в оксидных нанопорах вызывает снижение сегментальной динамики макромолекул, вследствие формирования адсорбционного слоя на границе «полимер-стенка поры» [2].

Указанные эффекты могут быть использованы для управления транспортными свойствами полимеров с термодинамической селективностью на наноуровне. Сжатие макромолекул, снижение их динамики и уплотнение полимера внутри цилиндрических каналов может вызвать существенное снижение концентрации элементов свободного объема. В результате следует ожидать уменьшения проницаемости полимера по отношению к постоянным газам. В то же время, проницаемость полимера по отношению к конденсирующимся компонентам существенно не изменится вследствие их высокой растворимости в полимерной матрице.

В настоящей работе получены композиционные мембраны на основе анодного оксида алюминия и высокопроницаемого полимера с внутренней микропористостью (PIM-1, polymer of intrinsic microporosity). Макромолекулы внедрены в каналы оксида методом нанесения на вращающуюся подложку с вакуумным прижимом. В этом случае каналы оксида выполняют функцию геометрического ограничения для макромолекул, понижая их динамику. Удалось существенно снизить проницаемость полимера по постоянным газам (метан и азот). Проницаемость по конденсирующимся газам осталась практически неизменной. Как результат, возросла селективность полимера. Так, для мембраны на основе полимера PIM-1 и анодного оксида с диаметром каналов 21 нм, селективность выросла до 1400 против 58 для объемной пленки полимера.

Литература

1. Tung W.S., Composto R.J., Riggelman R.A., Winey K.I. Local Polymer Dynamics and Diffusion in Cylindrical Nanoconfinement // *Macromolecules*. vol. 48. p. 2324-2332.
2. Krutyeva M. Effect of Nanoconfinement on Polymer Dynamics: Surface Layers and Interphases // *Phys. Rev. Lett.* vol. 110. p. 108303

ТРИТИЕВЫЙ ЗОНД КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
masha.chernysheva@gmail.com

Анализ поверхности материалов, включая адсорбционные слои молекул на различных поверхностях и границах раздела фаз является актуальной задачей. Существует радионуклидный подход, позволяющий анализировать структуру молекул на поверхности твердое тело-газ, жидкость-газ и жидкость-жидкость. Метод «тритиевого зонда» включает (а) обработку атомарным тритием исследуемого объекта; (б) анализ распределения трития по компонентам; (в) построение модели адсорбционного слоя, исходя из доступности вещества на поверхности атомам трития; (г) использование меченных тритием веществ, например, белков и поверхностно-активных веществ (ПАВ) для изучения их взаимного влияния при конкурентной адсорбции на границе раздела фаз водный раствор – органическая жидкость.

На первом этапе исследуемое вещество подвергают обработке атомарным тритием, который получается при диссоциации молекул трития на вольфрамовой проволоке при 1800–2000 К. Такой способ позволяет ввести радиоактивную метку в вещества различных классов, включая углеродные наноматериалы: нанотрубки, наноалмазы, графены [1, 2], с целью их использования в научных исследованиях. На результат взаимодействия атомарного трития с поверхностью влияет ее функциональный состав. Распределение трития по компонентам вещества-мишени позволяет сделать вывод о строении поверхности. Так было показано, что строение адсорбционных слоев состава белок-ПАВ зависит от типа поверхностно-активного вещества: неионогенные ПАВ, также, как ионогенные вытесняют белок из адсорбционного слоя, но при этом образуют разреженные адсорбционные слои, проницаемые для атомарного трития [3]. Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании адсорбционных слоев на поверхности углеродных материалов при использовании пльороника и белка в качестве стабилизатора водных суспензий.

В докладе обсуждаются особенности подхода «тритиевого зонда» применительно к исследованию поверхности углеродных наноматериалов на примере наноалмаза, а также адсорбционных слоев сложного состава белок - поверхностно-активное вещество на границах раздела фаз жидкость-газ, жидкость-жидкость и углеродный наноматериал – воздух.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №17-03-00985 и гранта Президента РФ № МК-4881.3.2016

Литература

1. Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Yu., Leonidov N.B., Semenenko M.N., Lisichkin G.V. A novel approach of tritium thermal activation method: radiolabeling detonation nanodiamond // *Radiochim. Acta*. 2014. Vol. 102. P. 941-946.
2. Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigorieva A.V., Eremina E.A., Egorov A.V. Langmuir hydrogen dissociation approach in radiolabeling carbon nanotubes and graphene oxide // *Radiochim. Acta*. 2016. Vol. 104. P. 593-599.
3. Chernysheva M.G., Badun G.A., Shnitko A.V., Petrova V.I., Ksenofontov A.L. Lysozyme-surfactant adsorption at the aqueous-air and aqueous-organic liquid interfaces as studied by tritium probe // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2017 (in press).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Чернышова К.Ф.¹, Ранабхат К.², Тхан Тайк³, Ревина А.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия

² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
karish@list.ru

Производство нетоксичных, фото- и электрокаталитически активных материалов на основе наночастиц металлов, синтезированных в обратных мицеллах при использовании природных соединений, имеют ряд преимуществ в так называемом «зеленом» подходе при изготовлении наноконпозитов с заданными свойствами. В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств наноразмерных частиц золота, серебра и биметаллических наночастиц (НЧ) Au/Ag, полученных в обратно мицеллярных растворах (ОМР) при использовании реакции химического восстановления ионов металлов. Восстановителем является кверцетин (Qr) (3, 3', 4', 5, 7 – пентагидроксифлавонон) — природный пигмент из группы флавоноидов. Важно, что восстановление ионов проходит только в присутствии молекулярного кислорода. Спектры оптического поглощения (ОП) и люминесценции (Lum) ОМР наночастиц зарегистрированы в УФ- и видимом диапазоне. Электрокаталитические характеристики наноконпозитных материалов на основе НЧ Au и природных пигментов для солнечных элементов измерены методом переменноточковой вольтамперометрии, которые представляют интерес для оценки фотокаталитических свойств наноконпозитов, полученных на основе НЧ Au и НЧ Au/Ag.

На рис. 1 представлены спектры ОП НЧ Au ($\omega = 5,0$), НЧ Ag ($\omega = 5,0$) и биметаллических НЧ Au-Ag ($\omega = 5,0$ и $10,0$). Видно, что характер спектров ОП биметаллических НЧ Au-Ag существенно отличается от спектров моночастиц. Известно, что максимумы полос оптического поглощения НЧ Au и НЧ Ag лежат в области $\lambda \sim 520$ нм и $\lambda \sim 400$ нм, соответственно. При формировании биметаллических НЧ Au-Ag в ОМР был зарегистрирован сложный спектр ОП: в виде одиночной полосы электронного плазмонного резонанса в области от 190 нм до 800 нм с $\lambda_{\max} \sim 500-570$ нм и интенсивных полос в УФ-области (200-290 нм).

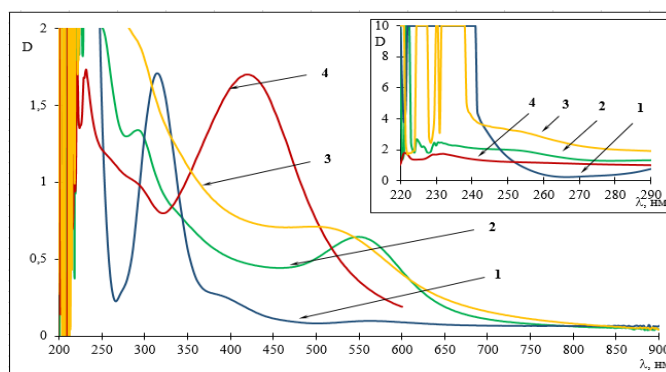


Рис. 1. Сравнение спектров ОП обратнo мицеллярных растворов стабильных НЧ: Au ($\omega = 5,0$) – 1; НЧ Au-Ag ($\omega = 5,0$) – 2; НЧ Au-Ag ($\omega = 10,0$) – 3; НЧ Ag ($\omega = 5,0$) – 4.

Кинетика формирования НЧ Au $\omega=5,0$ и Ag $\omega=1,0$ представлена на рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения Qr ($\lambda \sim 380$ нм) указывает на уменьшение

концентрации Qr в реакции восстановления ионов Au (а) и Ag (б). Следует обратить внимание на различие кинетики первичной стадии формирования НЧ через промежуточный металлокомплекс Qr ($\lambda_{\max}=430$ нм, рис. 2б). Снижение $[Qr]$ в 2 раза в случае НЧ Au (рис. 2а) происходит в течение 10 мин, при почти полном отсутствии полосы металлокомплекса.

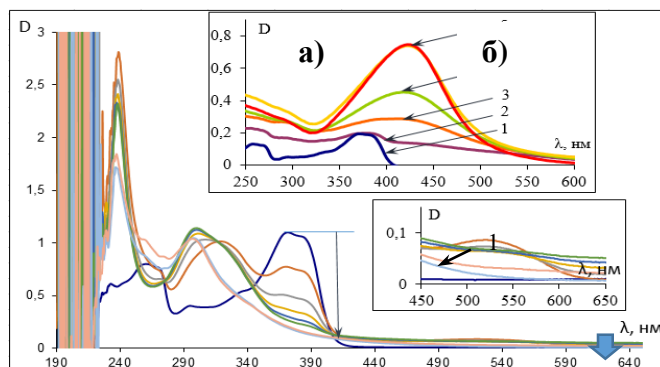


Рис. 2. Спектры ОП НЧ Au $\omega=5,0$ – а), Ag $\omega=1,0$ – б) и кверцетина - 1) сразу после введения водных растворов солей $HAuCl_4$ и $AgNO_3$ в раствор 0,15 М АОТ в изооктане в присутствии 200 мкМ кверцетина – 2): $\Delta t = 2$ ч – 3), 24 ч – 4), 1 месяц – 5

Изменение спектров ОП ОМР НЧ Au при введении антоциана представлено на рис. 3. Максимальное увеличение интенсивности поглощения зарегистрировано при добавлении 200 мкл пигмента в 1,5 мл ОМР (рис. 3а). При последующем увеличении содержания пигмента происходит резкое снижение ОП (рис. 3б).

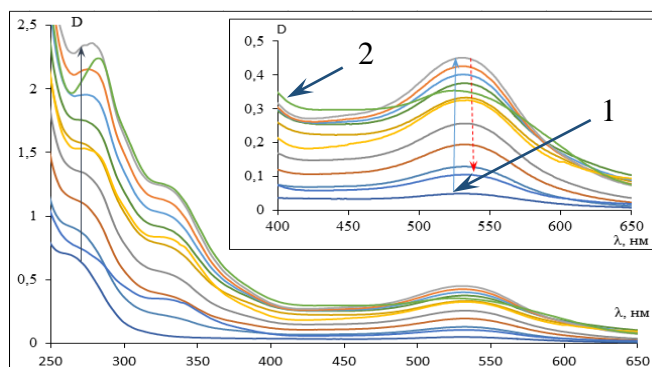


Рис. 3. Спектры ОП НЧ Au $\omega=5,0$ – 1 и введение спиртового раствора жимолости - 2

Вольтамперные характеристики сенсibilизированные красителем солнечных элементов (СКСЭ) исследовались как при комнатном освещении, так и при освещении флуоресцентной лампой [1]. Экспериментальные результаты показывают, что КПД СКСЭ с наночастицами Au в качестве катода может достигать $\sim 9\%$ при освещении флуоресцентной лампой.

Литература

1. Ranabhat K, Pylinina A I, Skripkin K S, Sofronova E A, Revina A A, Kasatkin V E, Patrikeev L N and Lapshinsky V A 2016 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 151

ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шанева А.С., Кольцова Э.М., Попова Н.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
schaniova.anna@yandex.ru

Обладая высокой механической прочностью при высоких температурах, низким коэффициентом термического расширения, устойчивостью к радиационным воздействиям, износостойкостью, сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С [1], химической инертностью, коррозионной стойкостью, хорошими показателями твердости и теплопроводности - карбид кремния стоит считать наиболее перспективным материалом для изготовления керамической матрицы на его основе. Для увеличения и стабилизации механических показателей композитов на основе карбида кремния, как прочность, трещиностойкость и модуль упругости применяют методы армирования керамических композитов с помощью нанотрубок. Сочетание карбидной матрицы с углеродными нанотрубками способно увеличить прочностные показатели композита SiC-УНТ. Так как синтез керамики на основе карбида кремния требует температур выше 2000 °С, существует потребность в создании нового композиционного материала который сохранит свойства керамики, а температура спекания будет снижена. С этой целью в матрицу на основе карбида кремния вводят алюмомагнезиальную шпинель, получая композиционный материал составом MgAl₂O₄ – 45 % масс., SiC – 55 % масс.

Использование технологии искрового плазменного спекания позволяет снизить максимальную температуру и сократить общее время компактирования порошковых прессовок. Под действием импульсного электрического тока в материале возникают области искровой плазмы, имеющие высокую температуру (до 10000 °С) [2]. Такие высокие локальные температуры позволяют достигать высоких скоростей удаления межкристаллической пористости.

Проведены экспериментальные исследования по получению керамоматричного композита SiC-УНТ методом искрового плазменного спекания с приложением давления. Содержание углеродных нанотрубок (УНТ) находилось в интервале (1–3% масс.).

Процесс получения состоял из следующих стадий: диспергирование УНТ, гомогенизация суспензии SiC-УНТ, сушка и гранулирование композитного порошка, искровое плазменное спекание.

Диспергирование ультразвуком УНТ (использовались многослойные углеродные нанотрубки, полученные газофазным пиролизом метан-водородной смеси) проводилось в водном растворе поливинилового спирта (1%). В качестве активирующей добавки была выбрана алюмомагнезиальная шпинель (MgAl₂O₄), в качестве исходных порошков использовали α-Al(OH)₃ и MgCO₃. Смешение всех компонентов (SiC-УНТ-MgAl₂O₄) композиционного материала происходит в планетарной мельнице в течение 40 мин со скоростью 600 об/с. Сушка полученной смеси происходит при температуре 70 °С. Гранулирование порошка достигалось путем перетирания через сито с размером ячеек 100 и 200 мкм. Проводилось искровое плазменное спекание с приложением давления 15 кН нагрев до 1550 °С за 3 мин, затем нагрев до 1700 °С за 3 мин и выдержка 5 и 10 мин. Параметры температурных режимов для метода искрового плазменного спекания и свойства полученных образцов представлены в таблице 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Температурные режимы искрового плазменного спекания образцов

№ режима	Содержание УНТ, % масс.	Температура нагрева, °С	Температура выдержки, °С	Время нагрева до 1550 °С, мин	Время нагрева до 1700 °С, мин	Время выдержки, мин
1	1	1550	1700	3	3	5
2	1	1550	1700	3	3	10
3	2	1550	1700	3	3	5
4	2	1550	1700	3	3	10
5	3	1550	1700	3	3	5
6	3	1550	1700	3	3	10

Таблица 2. Свойства полученных образцов композита

№ режима	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Прочность при изгибе, МПа	Средняя микротвердость, ГПа
1	3,8	15,3	3,18	223	16,8
2	3,0	12,4	3,09	347	20,9
3	4,9	19,5	2,66	232	11,6
4	5,4	17,2	2,69	358	25,3
5	3,4	19,5	3,12	218	13,1
6	5,1	16,4	2,86	356	24,4

В результате проведенного экспериментального исследования процесса получения композита SiC-УНТ с содержанием УНТ 1-3 % масс. было установлено, что физико-механические свойства зависят от величины пористости материала после спекания. Поэтому главной характеристикой для построения математической модели является пористость материала.

Описание процесса спекания основано на определении его движущих сил и степени отклонения системы от состояния равновесия. При составлении математического описания учитываются изменения пористости композита в процессе искрового плазменного спекания в качестве следующих параметров: темп нагрева на каждой стадии, текущая температура, промежуточная температура нагрева, максимальная температура нагрева, размер поры, время нагрева каждой стадии, время выдержки, содержание УНТ в композите.

Математическая модель основана на описании уменьшения пористости прессовки компонента SiC-УНТ в процессе консолидации. Такая математическая модель позволяет определить температурный режим спекания композиционного материала SiC-УНТ с заданным содержанием армирующего наполнителя.

Математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания проводилось для режимов 1-6 (Табл.1). Полученная математическая модель использована для проведения численных экспериментов для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Литература

1. Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 8. С. 110-112.

2. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: дис.... канд.техн.наук. - М, 2016. – С.106-118.
3. Fedosova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V., Mitrichev I.I., Shaneva A.S. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 979-984.

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ ЛИЗОЦИМ-ПАВ С ПОМОЩЬЮ ТРИТИЕВОГО ЗОНДА

Шнитко А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Петрова В.И., Соболева О.А., Ксенофонтов А.Л., Смирнов С.А., Левашов П.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
masha.chernysheva@gmail.com

Изучение адсорбции глобулярных белков в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различных межфазных границах имеет важное значение, так как найденные закономерности могут способствовать пониманию функционирования нанокompозитов состава белок-ПАВ в живых организмах, и быть использованы для развития новых биохимических технологий и в медицине. Следует сразу отметить, что в отличие от смесей с белок-ионогенное ПАВ взаимодействие белков с неионогенными ПАВ, как правило, слабее и эффекты наблюдаются при более высоких концентрациях детергента по сравнению с ионогенными. В настоящей работе исследовано взаимодействие глобулярного белка лизоцим с блоксополимером пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО) состава ЭО₂₀ПО₇₀ЭО₂₀, коммерчески известным как плуроник P123, и полиоксиэтиленлауриловым эфиром состава C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₂₃H – Бридж-35.

С помощью метода сцинтиллирующей фазы показано, что оба неионогенных ПАВ вытесняют лизоцим из межфазного слоя на границе раздела фаз водный раствор-ксилол. Из совокупности данных, полученных с помощью методов сцинтиллирующей фазы и тензиометрии определены параметры межмолекулярного взаимодействия между белком и ПАВ в поверхностном слое, которые были использованы для описания изотерм поверхностного натяжения на границе водный раствор-воздух и расчета адсорбции лизоцима и ПАВ в адсорбционных слоях состава лизоцим – плуроник P123 и лизоцим – Бридж-35.

Помимо анализа адсорбционных слоев на межфазной границе жидкость-жидкость исследовали связывание лизоцима с плуроником P123 и Бридж-35 на границе раздела фаз водный раствор-воздух с помощью обработки адсорбционного слоя атомарным тритием с последующим выделением белка, его тотальным гидролизом и определением радиоактивности аминокислотных остатков. Эксперимент проводили при концентрациях ПАВ, при которых наблюдалось наибольшее вытеснение лизоцима из адсорбционного слоя по данным сцинтиллирующей фазы: 7×10^{-7} и 7×10^{-6} М для плуроника P123; и 5×10^{-6} , и 5×10^{-5} М для Бридж-35. При этих концентрациях не происходит денатурации белка в объеме раствора по данным анализа кругового дихроизма, а флуоресценция триптофана увеличивается на 2 и 5 % для плуроника P123 и Бридж-35 соответственно. Известно, что флуоресценция триптофана коррелирует с ферментативной активностью. В данной работе обнаружено небольшое изменение бактериолитической активности лизоцима по отношению к лиофилизированным клеткам *Micrococcus luteus* в присутствии плуроника P123 и Бридж-35.

Эксперимент, проведенный с помощью тритиевой планиграфии показал, что при добавке неионогенных ПАВ на межфазной границе образуется адсорбционный слой, в

котором глобулы белка разделены друг от друга. При этом меняется ориентация молекул лизоцима в адсорбционном слое. В докладе обсуждаются особенности строения нанокompозитов лизоцим-неионогенное ПАВ в объеме раствора и на межфазной границе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4881.3.2016

ВЛИЯНИЕ CARBOROL 940 НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Brij 30 Шумова Е.А., Горбачевский О.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
shumova.elenka@mail.ru

Наноэмульсии активно исследуются для потенциального применения в фармакологической и косметической промышленности [1-4]. В данной работе методом температурной инверсии фаз получены наноэмульсии с углеводородным маслом, стабилизированные Brij 30 с добавлением гелеобразователя Carborol 940. Для получения наноэмульсий смесь компонентов термостатировалась при 80 °С с образованием обратной эмульсии, а затем резко охлаждалась для получения прямой наноэмульсии. На рис. 1 приведена зависимость размера капель от концентрации Brij 30.

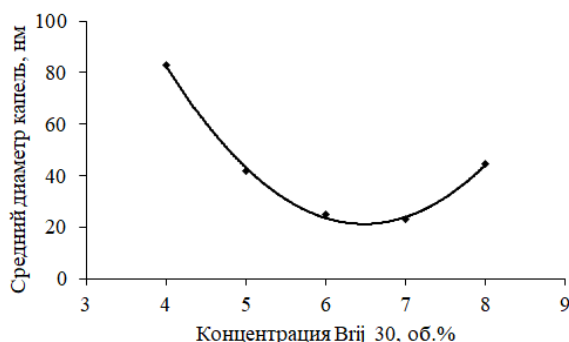


Рис. 1. Зависимость размера капель от концентрации Brij 30.

При увеличении концентрации Brij 30 до 7 об.% размер капель внутренней фазы уменьшался от 80 до 20 нм. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ наблюдалось возрастание среднего размера капель.

Была исследована кинетика расслаивания наноэмульсий, стабилизированных неионогенными ПАВ, не содержащих Carborol 940 и содержащих Carborol 940. Размер капель в наноэмульсиях, не содержащих Carborol 940, резко возрастал с течением времени из-за коалесценции капель (рис. 2). При добавлении 0,25 мас.% Carborol 940 увеличение размера капель с течением времени было незначительным.

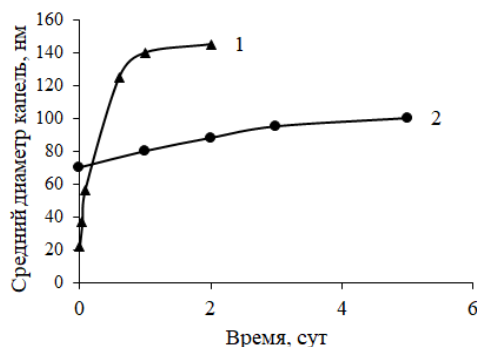


Рис. 2. Зависимость размера капель от времени в наноэмульсии, не содержащей Carborol 940 (1), и содержащей 0,25 мас.% Carborol 940 (2)

Исследовано изменение интенсивности проходящего света через образец по высоте образца от времени. На рис. 3 приведен график зависимости интенсивности проходящего света от высоты образца для наноэмульсии, стабилизированной Brij 30 и 0,25 мас.% Carborol 940 в начальный момент времени и спустя 15 сут после ее получения.

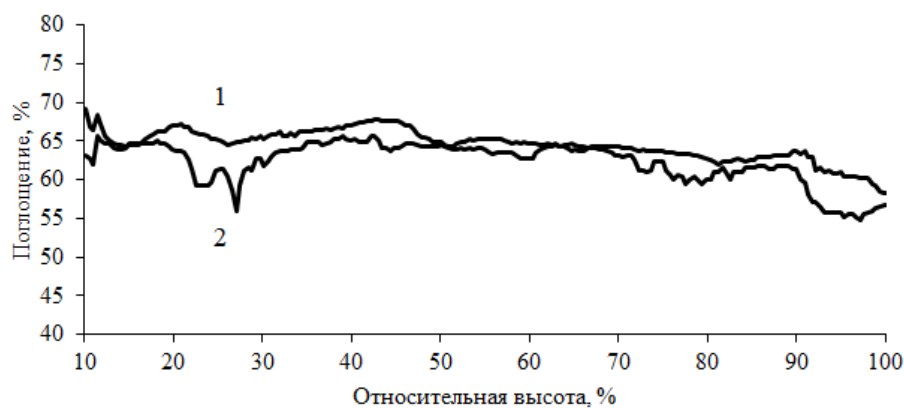


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего света через наноэмульсию, стабилизированную Brij 30 и 0,25 мас.% Carborol 940 в начальный момент времени (1) и спустя 15 сут после ее получения (2).

В присутствии Carborol 940 в течение времени исследования не наблюдалось увеличения интенсивности проходящего света по высоте образца. Следовательно, обратная седиментация практически не протекала в наноэмульсиях, стабилизированных Carborol 940.

Таким образом, использование гелеобразователя Carborol 940 даже в малых концентрациях способствует замедлению коалесценции и обратной седиментации капель, и, следовательно, повышению устойчивости наноэмульсий.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и РФФИ - грант 16-03-00658.

Литература

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. 2016. Vol. 2. p. 233-239
2. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. с. 21-43

3. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25. № 5. p. 389-390
4. Королева М.Ю., Наговицина Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 4. с. 119-125

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА

**Щербаков В.А., Широких С.А., Ракитин А.И., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю.,
Юртов Е.В.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

При аварийных разливах нефтепродуктов существует проблема сбора с поверхности воды тонкой масляной плёнки. Для ликвидации подобного рода загрязнений перспективно использовать сорбенты, позволяющие не только собрать жидкость с водной поверхности, но и впоследствии извлекать нефтепродукт из своего объёма для последующего использования. Примером таких сорбентов являются высокопористые полимерные материалы, полученные на основе высококонцентрированных обратных эмульсий [1].

Преимуществом получения высокопористых полимерных материалов полимеризацией высококонцентрированных обратных эмульсий является то, что в зависимости от условий синтеза можно варьировать свойства конечного материала. Например, изменение доли ПАВ или концентрации инициатора полимеризации влияет на устойчивость эмульсий, скорость процессов оствальдова созревания и коалесценции капель эмульсии, что приводит к изменению размера пор конечного материала [2,3].

Для решения проблемы очистки от загрязнений нефтепродуктами можно создать композиционный материал, матрицей которого будет служить высокопористый полимерный материал, а наполнителем – магнитные наночастицы, распределённые в полимерной матрице.

В качестве матрицы нанокompозита использовался высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный полимеризацией обратных высококонцентрированных эмульсий. В качестве стабилизатора обратных эмульсий использовался сорбитанмоноолеат. Для получения композиционного наноматериала использовались магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4]. Дисперсной фазой эмульсий являлся водный раствор пероксодисульфата аммония.

На рис. 1 представлены изображения композиционного наноматериала с магнитными наночастицами, стабилизированными олеиновой кислотой, и образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, не содержащего наночастиц, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Средний диаметр пор в образцах составил $2,9 \pm 0,3$ мкм и $3,2 \pm 0,3$ мкм соответственно.

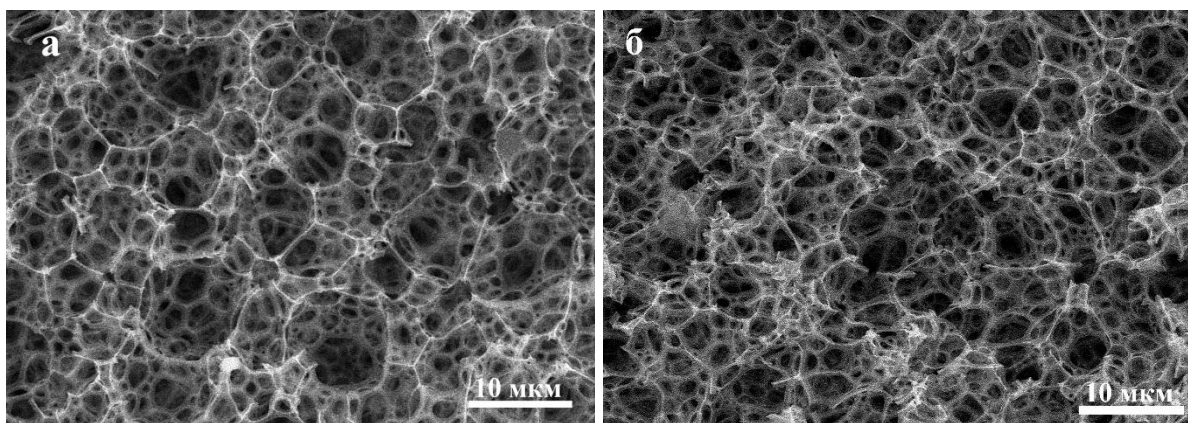


Рис. 1. Микроизображения сополимера стирола и дивинилбензола (а) и композиционного наноматериала с долей магнитных наночастиц 25 мас.% (б)

Были исследованы скорости поглощения воды образцами высокопористого полимерного материала с наночастицами и без наночастиц. Полученные кинетические кривые представлены на рис. 2.

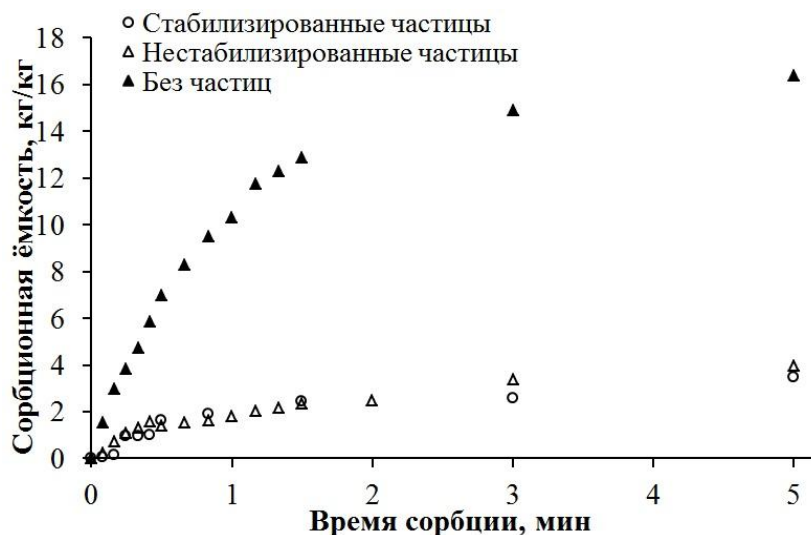


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции воды композиционным материалом с магнитными наночастицами и образца без частиц

Из полученных зависимостей видно, что образцы, содержащие магнитные наночастицы, имеют низкие скорости поглощения воды, что является положительной характеристикой при их применении в качестве сорбента при аварийном разливе нефтепродуктов. При этом скорость и количество поглощенной воды у образцов, содержащих магнитные наночастицы, стабилизированные олеиновой кислотой, и без олеиновой кислоты практически не различаются.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора № 9681 ГУ2015 от 01.02.2016.

Литература

1. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирола-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 12 (181). с. 40-42
2. Щербаков В.А., Салатова Ю.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 12 (181). с. 25-27
3. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Investigation and modeling of the rheological properties of concentrated water-in-oil emulsions // Colloid J. 1994. Vol. 56, No 4. p. 513-517
4. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe₃O₄ nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A. 2016. Vol. 509. p. 229–234

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

Щербакова П.М.

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия
polinashcherbakova96@gmail.com

По механическим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) превосходят большинство других материалов [1]. Высокая прочность УНТ проявляется в их способности сопротивляться деформированию и разрушению под действием внешних нагрузок, что делает их привлекательными для создания композиционных материалов.

Материалы и методики исследований

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы с размерами 300x300x1мм с различным содержанием углеродных нанотрубок марки Ocsial 04-K3. Образцы изготавливались на основе эпоксидной смолы NPEL-128 с диэтилентриамином в соотношении 10 к 1, и стеклоткани СТ-62007. Перечень образцов включал стеклопластик без нанотрубок (300 г смолы и 30 г отвердителя) и образцы с содержанием УНТ соответственно: 0,2%, 0,5% и 2%.

Полученные образцы были подвергнуты испытаниям на растяжение и изгиб. Растяжение осуществлялось на машине для определения предела прочности при растяжении материала Instron серии 5500, тип 5585 с датчиком №68607 (250 кН), изгиб – на машине для проведения испытаний на изгиб Instron серии 5500 тип 5582 с датчиком № 68695 (100 кН). Результаты испытаний на растяжение и изгиб представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Результаты испытаний на растяжение

Вид образца	Предел прочности, (МПа)	Максимум нагрузки, (кН)	Модуль упругости, (ГПа)
Без нанодобовок	690,16	19,73	26,82
0,2%УНТ	699,64	18,11	29,15
0,5%УНТ	659,45	18,17	26,12
2%УНТ	627,61	19,69	21,59

Таблица 2. Результаты испытаний на изгиб

Вид образца	Прочность, (МПа)	Максимальная нагрузка, (Н)
Без нанодобавок	389,70	151,49
0,2%УНТ	391,34	146,65
0,5%УНТ	356,61	142,39
2%УНТ	290,75	124,65

Результаты

Результаты проведенных исследований указывают на существование оптимального значения концентрации УНТ в области 0,2% для создания композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами.

Литература

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос – 2006. – 376 с.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ Co_3O_4 И MnO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛОСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Яровая О.В., Яремчук М.С., Бондарева Г.М., Люлина А.А., Вержичинская С.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
oyarova@nucltr.ru

В последнее время экологическая обстановка становится все менее благоприятной, в связи с чем ужесточаются нормативы по допустимому содержанию загрязняющих веществ в стоках. Одним из окислителей, используемых для разложения органических соединений и обеззараживания как производственных, так и хозяйственно-бытовых сточных вод, является пероксид водорода. Пероксид водорода привлекает внимание тем, что он является экологически чистым реагентом, разлагающимся с образованием кислорода и воды. При этом одним из недостатков использования этого соединения является то, что остаточное содержание пероксида водорода в сточных водах приводит к ускорению коррозии трубопроводов и технологического оборудования. Одним из способов уменьшения количества пероксида водорода после обеззараживания стоков является использование узла каталитической доочистки на керамических мембранах с нанесенным каталитически активным слоем, что позволит совместить его с фильтрацией от механических примесей.

В качестве материалов для получения каталитически активных слоев были выбраны оксиды марганца и кобальта. Для синтеза наночастиц MnO_2 была модифицирована методика [1], основанная на взаимодействии перманганата калия с пероксидом водорода в водных растворах. Увеличение мольного соотношения реагентов $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{KMnO}_4]$ до 6-7 моль/моль и проведение синтеза при быстром смешении компонентов позволило получить водные дисперсии наночастиц, сохраняющие седиментационную устойчивость в течение нескольких недель.

Для оценки агрегативной устойчивости полученных дисперсий были определены значения электрофоретической подвижности и порога быстрой коагуляции в присутствии индифферентного электролита. При исходном рН дисперсионной среды

($11,7 \pm 0,5$, в зависимости от мольного соотношения) частицы дисперсной фазы заряжены отрицательно, а абсолютное значение электрокинетического потенциала, рассчитанного по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составляет 35 ± 7 мВ. Порог быстрой коагуляции в присутствии хлорида калия составил около 20 ммоль/л. Анализ дисперсионной среды методом атомно-абсорбционной спектроскопии показал, что при указанных условиях синтеза наличие марганца в ионной форме не обнаруживается (измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева). Это позволяет предположить, что потенциалопределяющими ионами являются ионы OH^- , а агрегативная устойчивость в основном определяется электростатическим фактором.

Анализ микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова «Просвечивающая электронная микроскопия», показал, что преимущественно наночастицы имеют округлую форму, их радиус лежит в интервале 25–40 нм. При этом наблюдается присутствие более высокодисперсной фракции, с диаметром менее 3–4 нм. По данным фотон-корреляционной спектроскопии в золях присутствуют три фракции частиц, средний гидродинамический радиус которых составляет 6, 30 и 800 нм. Вероятно, присутствие крупной фракции определяется частичной агрегацией наночастиц в процессе синтеза. На микрофотографиях также можно выделить рыхлые неупорядоченные агрегаты. Поскольку с течением времени оптическая плотность дисперсий сохранялась неизменной, то можно сделать предположение, что в основном агрегация частиц происходит на стадии синтеза.

Наличие в системах рыхлых протяженных агрегатов позволило получить нанесенные слои методом нафилтрования. В качестве подложек для получения нанесенных слоев были использованы дисковые керамические мембраны на основе оксида алюминия [2]. Фиксированный объем золя пропускали через подложку, на поверхности которой формировался нанесенный слой, причем в отфильтрованной дисперсной среде не было обнаружено соединений марганца. Полученные мембраны сушили на воздухе до постоянной массы и подвергали термообработке при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$. Для определения фазового состава нанесенного слоя сушкой золь при $20\text{ }^\circ\text{C}$ были получены ксерогели, которые промывали дистиллированной водой для удаления остаточного содержания электролитов и подвергали термообработке в аналогичных условиях. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что порошки, полученные термообработкой ксерогелей при $500\text{ }^\circ\text{C}$, представлены тетрагональной фазой MnO_2 . Анализ изотерм адсорбции азота, полученных на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t (Micromeritics, USA) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, показал, что частицы порошка представляют собой мезопористый материал с удельной поверхностью $18\text{ м}^2/\text{г}$.

Оценку каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода проводили в проточном реакторе объемом 100 мл при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Исходная концентрация пероксида водорода составляла 0,23–0,26 моль/л. Концентрацию пероксида водорода в растворе, прошедшем через мембрану, определяли титрованием перманганатом калия сразу же после отбора пробы. Для расчета конверсии пероксида водорода выбирались постоянные значения конверсии, достигаемые после выхода на стационарный режим. Для каталитических испытаний были выбраны мембраны с удельной массой нанесенного слоя $0,6\text{ мг}/\text{см}^2$. Проведенные эксперименты показали, что различные образцы мембран показывают сопоставимые результаты, конверсия пероксида водорода составила 93–99%, в зависимости от начальной концентрации H_2O_2 . Аналогичные эксперименты были проведены с образцами мембран с нанесенным слоем Co_3O_4 , методика получения которых была предложена авторами ранее [2]. В схожих условиях эксперимента (количество катализатора $0,8\text{ мг}/\text{см}^2$ и удельная поверхность 21

м²/г) конверсия пероксида водорода составила 87-94%, в зависимости от начальной концентрации Н₂О₂, что несущественно меньше, чем для нанесенного слоя МnО₂ и может быть объяснено различным строением рыхлых агрегатов частиц и условиями нафилтрования и условно меньшей активностью Со в окислительных процессах.

Таким образом, использование наночастиц МnО₂ и Со₃О₄ позволяет получать керамические мембраны с нанесенными слоями, проявляющими каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. При этом достигается практически полное превращение пероксида водорода, что облегчает применение его в дальнейшем как обеззараживающее средство для промышленных вод.

Литература

1. Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г. Золь-гель синтез и адсорбционные свойства мезопористого оксида марганца // Журнал физической химии. 2015. Т.89. № 3. С. 480-485.
2. Лемешев Д.О., Яровая О.В., Колесников В.А., Никовский И.А., Мостовая У.Л. Получение плоских мембранных контакторов с каталитически активным слоем на основе Со₃О₄ // Стекло и керамика, 2016, Т. 73, №1-2, с. 19-21.

СОДЕРЖАНИЕ

УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АСФАЛЬТЕНОВЫМИ НАНОАГРЕГАТАМИ, В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ <u>КОЛОТОВА Д.С., SIMONSEN G., SJÖBLOM J., ДЕРКАЧ С.Р.</u>	1
СОВРЕМЕННЫЕ ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ <u>ГЕЙДТ П.В., СМЕРНОВ М.А., СОКОЛОВА М.П., ФИЛИППОВА Е.М., ЛЯХДЕРАНТА Э.</u>	4
ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ИЗ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА <u>МИЩЕНКО Е.В., КАРАКАТЕНКО Е.Ю., ГОРДОН Л., КОРОЛЕВА М.Ю., ЮРТОВ Е.В.</u>	6
NEW METHODS OF NANOSTRUCTURES INVESTIGATION ON THE SMALL SURFACES OF FUNCTIONAL MATERIALS <u>LANGER M., DOMBROVSKIY E.</u>	7
МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Mn_2CoGa <u>СЕРЕДИНА М.А., ГАВРИКОВ И.С., ГОРШЕНКОВ М.В., ТАСКАЕВ С.В., РОДИОНОВА В.В., ЧАТТЕРДЖИ Р., ХОВАЙЛО В.В.</u>	8
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ УЛУЧШАЕМЫХ СТАЛЕЙ 32Г2А И 35Г2Ф <u>КОНСТАНТИНОВ В.М., КУКАРЕКО В.А., КОВАЛЬЧУК А.В.</u>	9
СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА <u>КУРМАНГАЖИ Г., СЫДЫКОВА А.И., ТАЖИБАЕВА С.М., МУСАБЕКОВ К.Б.</u>	11
NEW AMINO ACIDE BASED BIODEGRADABLE AMPHIPHILIC POLYMERS AND MICELLES MADE FROM THEM AS DRUG DELIVERY SYSTEMS: SYNTHESIS AND STUDY <u>КОВАУРИ S.G., TORCHILIN V.P., TUGUSHI D.S., KATSARAVA R.D.</u>	12
СИНТЕЗ ШЛАКОУСТОЙЧИВЫХ ГРАФИТ-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ <u>БАБАХАНОВА З.А., АРИПОВА М.Х.</u>	14
ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ As_2Te_3-TlSe <u>АЛИЕВ И.И., АХМЕДОВА ДЖ.А.</u>	15
SIGNIFICANCE OF INVESTIGATING PROPERTIES OF MEMBRANES WITH INCORPORATED NANOPARTICLES FOR DRUG DELIVERY APPLICATIONS <u>SLAVKOVA Z., GENOVA J., SHIROKIKH S., KOROLEVA M.</u>	16
GREEN NANOTECHNOLOGY: NANOSTRUCTURED NONISOCYANATE POLYURETHANES <u>FIGOVSKY O.L., KOŚCIELAK S.P.</u>	17
ВЛИЯНИЕ БОРИРОВАНИЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ ПОКРЫТИЙ АПУ ПРИ НАГРЕВЕ <u>КОВАЛЬЧУК А.В., АКУЛА И.П.</u>	18
ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОСЕРЫ <u>КАПСАМЕТ М.Ж., УРАЛБЕКОВ Б.М., ТАЖИБАЕВА С.М.</u>	21
СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <u>БАБАХАНОВА З.А., АРИПОВА М.Х.</u>	21
ЗЕЛЕНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ: НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ <u>ФИГОВСКИЙ О.Л., KOŚCIELAK S.P.</u>	22
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОК ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОЦИНКОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ <u>КОНСТАНТИНОВ В.М., БУЛОЙЧИК И.А.</u>	25
PHASE FORMATION IN THE ND-BI-SE TERNARY SYSTEM <u>SABA MAMEDOVA HUSEYNKHAN, CEYRAN AHMEDOVA</u>	26

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА EU-СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ШАХГИЛЬДЯН Г.Ю., ЛОТАРЕВ С.В., КОВГАР В.В., МАЛАШКЕВИЧ Г.Е., СИГАЕВ В.Н.....	27
DEVELOPMENT OF INTER-OPERATIONAL PROTECTIVE COATING OF PIPES WITH NANOINHIBITORS CHESALKIN A., PODJUKLOVA I., PENICHKA Z., MENSHIKOV V.V., GLAZKOV A.T.	29
ЗАВИСИМОСТЬ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА В ИЗОАМИЛОВОМ СПИРТЕ НАГОРНОВ И.А., СИМОНЕНКО Е.П., СИМОНЕНКО Н.П., МОКРУШИН А.С., ВЛАСОВ И.С., ВОЛКОВ И.А., MAEDER T., СЕВАСТЬЯНОВ В.Г., КУЗНЕЦОВ Н.Т.	31
NEUTRALIZATION OF CARBON OXIDE (II) ON COBALT-CONTAINING CATALYSTS BASED ON HIGH-POROUS CELLULAR MATERIALS WITH THE USE OF PROMOTING ADDITIVES CEO_2 AND NANODISPERSED SUSPENSION $CE_{0.8}ZR_{0.2}O_2$ GRIGORENKO R.I., GRUNSKY V.N., LIBERMAN E.YU., OBUKHOV E.O.	33
MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES/ZIRCONIA COMPOSITE LEONOV A.A.	35
ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ, АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С АГЛОМЕРАТАМИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА АКТЯНОВА А.В., КАРАКАТЕНКО Е.Ю., МЕРКУШКИН А.О., КОРОЛЕВА М.Ю., ГОРДИЕНКО М.Г.	37
АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СРАВНИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ АДСОРБЦИИ АРДАШЕВ Д.В., МЯЧИНА М.А., ГАВРИЛОВА Н.Н.	39
НАНОЧАСТИЦЫ ЖИДКИХ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ АУНГ ХТУТ ТХУ, ЗАХАРОВ А.И.	42
СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА БАЛТАШ Р.М., ГОДЫМЧУК А.Ю., ЖЕСТКОВА Д.И.	44
МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ФИБРОБЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩЕЙ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ БАЛЫКОВ А.С., НИЗИНА Т.А., КОРОВКИН Д.И., ВОЛОДИН В.В.	46
МОДИФИКАЦИЯ ВОДНОЙ КОМПОЗИЦИИ МОЛ-110 СОЛЯМИ КОБАЛЬТА БАРАНОВ А.П., БЕСПАЛОВА Г.Н., ФИЛИППОВА Е.В.	48
НАНОВЕЩЕСТВО, ЧТО ДАЛЕЕ? БАРДАДЫМОВ Н.А.	50
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА БЕКЕТОВА А.И., КРЕХНО Р.В., САФРОНОВ А.П., БЕКЕТОВ И.В.	51
КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ ИЛИ ВОЛЬФРАМОМ БЕЛИКОВ М.Л., СОЛОДКАЯ П.А.	52
ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ БЕРЕСТНЕВА Ю.В., РАКША Е.В., ВДОВИЧЕНКО А.Н., САВОСЬКИН М.В.	54
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕСУЩИХ ПОДЛОЖЕК С ВЫСОКОЙ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ БЕШЕНКОВ С.Г., ПОЛУШИН Н.И., ОВЧИННИКОВА М.С.	55

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА АМИНОКИСЛОТАМИ <u>БУНЯЕВ В.А.</u> , ЧЕРНЫШЕВА М.Г., БАДУН Г.А., ГРИГОРЬЕВА А.В., МАТНУРОВ Е.М., ЕРЕМИНА Е.А., ЕГОРОВА Т.Б., ЕГОРОВ А.В.	56
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГОЛЬМИЯ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА <u>БОРУКАЕВА И.А.</u> , <u>КАРДАНОВА Р.А.</u> , <u>КУШХОВ Х.Б.</u>	57
СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ СМЕСЯМИ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 И Fe_3O_4 <u>БЫДАНОВ Д.А.</u> , <u>КОРОЛЁВА М.Ю.</u> , <u>ЮРТОВ Е.В.</u>	59
ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА <u>БЫЧКОВА А.В.</u> , <u>ЛОПУХОВА М.В.</u> , <u>ДАНИЛОВА Т.А.</u> , <u>РОЗЕНФЕЛЬД М.А.</u>	62
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА <u>ВАНЮШИН В.О.</u> , <u>МУРАТОВ Д.С.</u> , <u>ЛЁВИНА В.В.</u>	63
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ГИДРОЗОЛЯХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ ИТТРИЯ <u>ВАСИН А.Г.</u> , <u>КЛЁНОВА А.О.</u> , <u>БЕЛОВА И.А.</u> , <u>ГРОДСКИЙ А.С.</u>	65
ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА: СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <u>ВЕНЕДИКТОВ Е.А.</u> , <u>РОЖКОВА Е.П.</u>	67
СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $V_4Ge_3O_{12}$ МЕТОДОМ СВЧ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ <u>ВЕСЕЛОВА В.О.</u> , <u>ГАЙТКО О.М.</u> , <u>ЕГОРЫШЕВА А.В.</u>	68
ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МИКРООБЛАСТЕЙ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ СУЛЬФИД КАДМИЯ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА <u>ВЕТЧИННИКОВ М.П.</u> , <u>ЛИПАТЬЕВ А.С.</u> , <u>ШАХГИЛЬДЯН Г.Ю.</u> , <u>ЛОТАРЕВ С.В.</u> , <u>СИГАЕВ В.Н.</u>	70
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА НИТРАТА НИКЕЛЯ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР NiO , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА <u>ВОЙНОВА Е.С.</u>	72
ПРИНЦИП МИНИМУМА ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $SeO_2 - ZrO_2$ <u>ВОРОНИН М. Э.</u> , <u>КОЛЬЦОВА Э. М.</u> , <u>ГАВРИЛОВА Н. Н.</u>	74
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УНТ ПЕРЕРАБОТКОЙ УГЛЕРОДСОДЕЖАЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ <u>ВУ В.Т.</u> , <u>ЮШИНА Т.И.</u> , <u>ДЭЛИЯ ЯНЕС К.</u> , <u>НГУЕН В.М.</u>	76
ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ <u>ВУ КИМ ЛОНГ</u> , <u>НИСТРАТОВ А.В.</u> , <u>КЛУШИН В.Н.</u>	77
МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Mn_2FeSiN <u>ГАВРИКОВ И.С.</u> , <u>РИСУНКОВ А.В.</u> , <u>ЖЕЛЕЗНЫЙ М.В.</u> , <u>СЕРЕДИНА М.А.</u> , <u>ХОВАЙЛО В.В.</u>	79
ПОЛУЧЕНИЕ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК <u>ГАВРИЛОВА Н.Н.</u> , <u>ПОЛЯШОВА Т.В.</u> , <u>СКУДИН В.В.</u> , <u>СМИРНОВА М.Г.</u>	80
СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДОПИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ЕВРОПИЯ(III) <u>ГАЙФУЛЛИНА Р.И.</u> , <u>КРУПИН А.С.</u> , <u>КНЯЗЕВ А.А.</u> , <u>ГАЛЯМЕТДИНОВ Ю.Г.</u>	81
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО ЗОЛЯ $SiO_2 + TiO_2$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ШИРОПОЛОСНОГО ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОМ СИЛИКАТНОМ	

СТЕКЛЕ	
ГВОЗДЕВ Г.А., КОСОБУДСКИЙ И.Д., ЖИМАЛОВ А.Б., УШАКОВ Н.М., АХМЕДОВА А.С.	82
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МАТЕРИАЛОВ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГЛАДКИХ Е.В., КРАВЧУК К.С., УСЕИНОВ А.С.	84
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГОЛОВАШОВА Е.С., СТЕПАНОВА А.А., ЕЛИСЕЕВА А.С., ДЕДЮРИНА Н.А.	86
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА $LN:Y_3AL_5O_{12}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛКОКСО-БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ГОРОБЦОВ Ф.Ю., СИМОНЕНКО Н.П., СИМОНЕНКО Е.П., СЕВАСТЬЯНОВ В.Г., КУЗНЕЦОВ Н.Т.	87
ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ГРЕБЕННИКОВ И.С., ЗАЙЦЕВА М.П., МУРАДОВА А.Г., САВЧЕНКО А.Г., ЮРТОВ Е.В.	88
ПЛЕНОЧНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ ДЕНИСЕНКО А.В., МОРОЗОВ А.Н., МИХАЙЛИЧЕНКО А.И.	89
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО СОРБЕНТА ZRO_2-SMA ДЖЕССУ Л.И.С., ПАНЮШКИНА-ЖИДКИХ И.В., МИХАЛЕНКО И.И.	91
К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В БИОТЕХНОЛОГИЯХ ЕРМИШИН А.С.	93
МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $GD_xBI_{0.2-x}CE_{0.8}O_2$ ЗАГАЙНОВ И.В.	95
ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА FE_3O_4 ЗАЙЦЕВА М.П., МУРАДОВА А.Г., ЮРТОВ Е.В.	96
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ЗАКАРЬЯЕВА А.Т., КАРЯКИН М.Е., КНЯЗЕВ А.А., ГАЛЯМЕТДИНОВ Ю.Г.	98
НОВЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ЗЕНЬКОВА Е. В., КЛУШИН В.Н., ШАБАЛИНА А.С.	99
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПЛОДОВ МАНГО, В РЕШЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ ЗИН МОЕ, НАИНГ ЛИНН СОЕ, СО ВИН МЬИНТ, КЛУШИН В.Н.	101
ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛЕЙВА И ТЕЙЧИК В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ЗО Е НАИНГ, КЛУШИН В.Н.	102
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ПОЛУ- ГЕЙСЛЕРА СОСТАВА $FeNb_{0.8}Ti_{0.2}Sb$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ ЗУЕВА В.Ю., НОВИЦКИЙ А.П., МОСКОВСКИХ Д. О., ЖЕЛЕЗНЫЙ М.В., ВОРОНИН А.И., ХОВАЙЛО В.В.	104
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ОКСИДА НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИВАНОВА В.М., ГОРОБЦОВ Ф.Ю., СИМОНЕНКО Н.П., СИМОНЕНКО Е.П., СЕВАСТЬЯНОВ В.Г., КУЗНЕЦОВ Н.Т.	105
НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ИВАНОВА Н.К., ЖИЛИНА О.В.	106

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ КАЛИНКИНА М.Е.	108
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-ZrO_2$ КАМЫШНАЯ К.С., ДЬЯКОНОВА Е.В., ХАБАС Т.А.	109
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА TiO_2 -ПИЛЛАРНОГО МОНТОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО АКТИВИРОВАННОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА КАРАСЕВ Н.С., БУТМАН М.Ф., ОВЧИННИКОВ Н.Л., КОЧКИНА Н.Е., БЕЛИКОВ Д.В., ИВАНОВА Э.В., ШИБАЕВА В.Д.	111
НАНОПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ КАРЛОВА Е.В., КОНЬКОВА Т.В.	113
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ КВАСНИКОВ М.Ю., СИЛАЕВА А.А., ПАВЛОВ А.В., ЛВИН КО КО, КВАСНИКОВ Т.М.	114
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КЕКИН П.А., ПОЧИТАЛКИНА И.А.	115
СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ОПАЛОВОЙ ГОЛОГРАФИИ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ САМОСБОРНЫХ СТРУКТУР КЕЛЛЕР К.	116
СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ D- И F-ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ С ДЭЭГФК КИЗИМ Н.Ф., ГОЛУБИНА Е.Н.	117
ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ARC-PVD ПОКРЫТИЙ Ti- Al-Si-N КИСЕЛЕВА Т.В., БЛИНКОВ И.В., СЕРГЕВНИН В.С.	118
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ИХ ОСНОВЕ КЛЕПЕШНЕВ Е.Г., ЛУПЕЙКО Т.Г.	120
МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ КЛИМЕНКО Н.Н., ЧАЙНИКОВА А.С., МИХАЙЛЕНКО Н.Ю.	122
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАРКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ КОЗЛОВА Е.О., ГОЛУБЕВ Н.В., ИГНАТЬЕВА Е.С., СИГАЕВ В.Н.	123
РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА КОЛМАКОВА А.А.	124
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_xMn_{0,1-x}Zr_{0,1}Ce_{0,8}O_2$ КОНЕВА Е.А., ЛИБЕРМАН Е.Ю., ЗАГАЙНОВ И.В.	125
ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ДИФфуЗИОННЫХ БОРИДНЫХ И КАРБИДНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ КОНСТАНТИНОВ В.М., КОВАЛЬЧУК А.В.	127
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ГИДРОФОСФАТАМИ ОКСОТИТАНА(IV) КОРНЕЙКОВ Р.И., ИВАНЕНКО В.И.	129
ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА ЭКСТРАКТАМИ МУРРАЙИ КОШКИНА О.А., АНТРОПОВА И.Г., СМОЛЯНСКИЙ А.С.	131

КОЛЛОИДНО – ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКЛЯННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III). <u>КУЗНЕЦОВА А.С., ЕРМАКОВА Л.Э., ВОЛКОВА А.В., АНТРОПОВА Т.В.</u>	132
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ <u>КУЩОВА М.Ю., ЗАЙЦЕВА М.П., МУРАДОВА А.Г., ЮРТОВ Е.В.</u>	133
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ <u>КУРИЛКИН А.А., МУХИН В.М., КЛУШИН В.Н.</u>	135
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК В ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПУЧКОМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА <u>КУРИНА А.И., ФЕДОТОВ С.С.</u>	137
ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НАНОСТЕРЖНЕЙ Fe-Ni И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА <u>КУРИЧЕНКО В.Л., КАРПЕНКОВ Д.Ю., ХОВАЙЛО В.В.</u>	138
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНАЛОГОВ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ <u>ЛАПТЕНКОВА А.В.</u>	140
ЖИДКОФАЗНАЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ П- НИТРОАНИЛИНА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ <u>ЛАТЫПОВА А.Р.¹, ЛЕФЕДОВА О.В., МАНАХОВ А.М., СУЛЬМАН Э.М.</u>	142
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ <u>ЛЕБЕДЕВ И.В., ТЫРТЫШНИКОВ А.Ю., ИВАНОВ С.И., МЕНЬШУТИНА Н.В.</u>	143
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КОРУНДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ <u>ЛЕОНОВ А.А.</u>	145
СИНТЕЗ СКУТТЕРУДИТОВ N-ТИПА СОСТАВА $Ca_xCo_4Sb_{12}$ (X = 0.1, 0.2, 0.3) <u>ЛИВШИЦ Г.Б., ЛИТВИНОВА К.И., ХОВАЙЛО В.В., ВОРОНИН А.И.</u>	147
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ <u>ЛИЛЯВИНА А.А., ДОРОЖКО Е.В., ГАШЕВСКАЯ А.С.</u>	148
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СКУТТЕРУДИТОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА $RfEXCo_4Xsb$ <u>ЛИТВИНОВА К.И., ВОРОНИН А.И., КАРПЕНКОВ Д.Ю., ХОВАЙЛО В.В.</u>	150
СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ БАКТЕРИАЛЬНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА <u>ЛЯСНИКОВА В.Н., КАЛЁНОВ С.В.</u>	151
КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК СОРБЕНТЫ CO_2 <u>МАКАРОВА И.С., ГОРДИЕНКО М.Г.</u>	153
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА ПРЕКУРСОРА НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ <u>МАКУЛОВА В.С., ВАСИН А.Г., ЩЕПКИНА М.М., БЕЛОВА И.А., ГРОДСКИЙ А.С.</u>	155
НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/SeO_2-SnO_x В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА <u>МАЛЫШЕВА Т.Н., СИМАКИНА Е.А., ЛИБЕРМАН Е.Ю., КОНЕВА Е.А., КОНЬКОВА Т.В.</u>	156
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, И ИССЛЕДОВАНИЕ	

СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА <u>МАМОНОВА Н.В.</u> , КОЛЬЦОВА Э.М.	158
РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ПОЖАРАХ <u>МАРАКУЛИН С.И.</u> , <u>БЕЛОВОЩЕВ Н.А.</u> , ДОБРОВОЛЬСКИЙ Д.С., СЕРЦОВА А.А., ЮРТОВ Е.В.	160
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ <u>МАРАХОВСКИЙ К.М.</u> , ОЛИХОВА Ю.В.	161
РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВЫСОКОИЗНОСОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОРПУСА БУРОВЫХ ДОЛОТ НАКЛОННОГО И ГОРИЗОНТАЛЬНОГО БУРЕНИЯ ОТ АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА <u>МАСЛОВ А.Л.</u> , ПОЛУШИН Н.И., АРХИПОВ Д.И.	162
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ MeO_x/SeO_2 (ГДЕ $Me=PD,PT, PD-PT$) <u>МЕДВЕДЕВА С.А.</u> , ЛИБЕРМАН Е.Ю.	163
ДЕТОКСИКАЦИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ PDO/SeO_2 <u>МЕДВЕДЕВА С.А.</u> , ЛИБЕРМАН Е.Ю., РЕВИНА А.А., НАУМКИН А.В.	165
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ <u>МИЛЮТИНА А.Д.</u> , КРЮКОВ А.Ю., КОЛЕСНИКОВ А.В.	167
ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТА ТЕРМОЛИЗА СКОРЛУПЫ КОСТОЧЕК СЛИВЫ <u>МИН ТХУ</u> , МЬЯТ МИН ТХУ, СО ВИН МЬИНТ, КЛУШИН В.Н.	169
НАНОПОРИСТЫЕ ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ <u>МИНАЕВА А. Д.</u> , КОНЬКОВА Т. В., ВЛАСОВА Т.Г.	170
ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ <u>МИТРОФАНОВ А.А.</u> , ОЛЕНЕВА П.А.	172
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА <u>МОИСЕЕВА Т.А.</u> , ГРИГОРЬЕВ М. Н., МЯСОЕДОВА Т.Н.	174
СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ <u>МОИСЕЕВА Л.В.</u> , БРЕХОВСКИХ М.Н., БАТЫГОВ С.Х., ЖИДКОВА И.А.	175
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА $XZRO_{2-(1-x)}SeO_2$ <u>МОКРУШИН А.С.</u> , СИМОНЕНКО Е.П., СИМОНЕНКО Н.П., СЕВАСТЬЯНОВ В.Г., КУЗНЕЦОВ Н.Т.	177
ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И МАРГАНЦЕМ <u>МОРОЗОВ А.Р.</u> , ФАДЕЕВ А.Б., КАМЕНЧУК И.Н.	178
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ <u>МОРОХИНА А.К.</u> , БЕСПАЛОВА Г.Н., КОЙФМАН О.И., АГЕЕВА Т.А., ЛАРИН А.Н., ШАБУНИН Е.К.	180
ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА НА КОРНЕОБРАЗОВАНИЕ ПШЕНИЦЫ <u>МУХАНБЕТЖАНОВА К. Т.</u> , ШЕПТОР А.С., ГОДЫМЧУК А.Ю., КУРОВСКИЙ А.В.	182

К ОЦЕНКЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА СТЕБЛЕЙ И КОРНЕВИЩ ХЛОПЧАТНИКА <u>МЬЯТ МИН ТХУ</u> , МИН ТХУ, СО ВИН МЬИНТ, КЛУШИН В.Н.....	184
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НА ИХ ТОКСИЧНОСТЬ <u>МЯСНИКОВ И.Ю.</u> , КЛЯЙН О.И., КУЛИКОВА Н.А., ЧЕРНЫШЕВА М.Г., БАДУН Г.А.....	185
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ КАК КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ <u>МЯЧИНА М.А.</u> , ГАВРИЛОВА Н.Н., НАЗАРОВ В.В.	186
ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ РАЗДЕЛКИ ДРЕВЕСИНЫ ПУИНКАДО <u>НАИНГ ЛИНН СОЕ</u> , ЗИН МОЕ, СО ВИН МЬИНТ, КЛУШИН В.Н.....	187
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ <u>НАМАКШИНАС А.А.</u> , САХАРОВ В.В., СИГАЕВ В.Н.	188
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА (NI, CO, FE) <u>НГУЕН В.М.</u> , КОНЮХОВ Ю.В., РЫЖОНКОВ Д.И.	190
ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ТМДС НА ПРИМЕРЕ ZRSE ₂ <u>НИКОНОВ К.С.</u> , БРЕХОВСКИХ М.Н.	191
ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕВЕТОЧНОГО ХИТИНА/ХИТОЗАНА НОВИКОВ В.Ю., КОНОВАЛОВА И.Н., КУЧИНА Ю.А., ДОЛГОПЯТОВА Н.В., ЧЕРКУН Ю.А.	192
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ <u>ОДИНЦОВ А.А.</u> , БОЕВА О.А., СВЕРЖЕВСКИЙ Р.В.....	193
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ ОЛЕНЕВА П. А., МИТРОФАНОВ А. А., БАРАНОВСКИЙ Е. М.	194
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ C-CO-RU <u>ПАВЛОВ А.А.</u>	195
ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ С ОБОЛОЧКАМИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ХИТОЗАНА НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА <u>ПАЛАМАРЧУК К.В.</u> , БУКРЕЕВА Т.В., ЗЕЛЕНКОВ В.Н., ПОТАПОВ В.В.	197
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ В ГРАФЕНЕ ПАНЧЕНКО М.В., МУРЗАЕВ Р.Т., КОЛЬЦОВА Э.М.	199
ПРИГОТОВЛЕНИЕ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ЛИОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА <u>ПАПИНА Ю.В.</u> , ГОДЫМЧУК А.Ю.	200
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-2-,4-ВИНИЛПИРИДИНОВ <u>ПЕТРОВА М.В.</u> , АГЕЕВА Т.А., КОЙФМАН О.И.....	202
МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА С ПОРФИРИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ <u>ПЕЧНИКОВА Н.Л.</u> , АГЕЕВА Т.А.	203
РАЗРАБОТКА НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С КОНТРОЛЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ПОР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОТЕХНОЛОГИИ <u>ПИЯНЗИНА К.И.</u> , ШАХГИЛЬДЯН Г.Ю., СТЕПКО А.А., НАТЫРОВ А.Н., СИГАЕВ В.Н.	204

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$, ГДЕ ME - SM, VI, GD, ND, SC, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO <u>ПОДЬЕЛЬНИКОВА Е.С.</u> , <u>ЛИБЕРМАН Е.Ю.</u>	206
СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕН-ВОЛЬФРАМОВЫХ СИНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ <u>ПОЛУБОЯРИНОВА К.К.</u> , <u>КОЧУРОВ Д.Э.</u> , <u>МЯЧИНА М.А.</u> , <u>ГАВРИЛОВА Н.Н.</u> , <u>НАЗАРОВ В.В.</u>	208
ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФАТА НАТРИЯ <u>ПОЛЯКОВА А.С.</u> , <u>МУРАШОВА Н.М.</u>	210
ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО <u>ПОПОВА В.В.</u> , <u>ШАХГИЛЬДЯН Г.Ю.</u> , <u>ЛИПАТЬЕВ А.С.</u> , <u>ВЕТЧИННИКОВ М.П.</u> , <u>ЛОТАРЕВ С.В.</u> , <u>СИГАЕВ В.Н.</u>	212
СТРУКТУРНАЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК PDCU, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА НАНОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ <u>ПРЕСНЯКОВ М.Ю.</u> , <u>БЕЛОНОГОВ Е.К.</u>	214
МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФИТ, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ И НАНЕСЕННЫЕ НА НИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДАЛАРГИНА С ТРИТИЕМ <u>РАЗЖИВИНА И.А.</u> , <u>БАДУН Г.А.</u> , <u>ЧЕРНЫШЕВА М.Г.</u> , <u>АРТЕМКИНА С.Б.</u> , <u>КСЕНОФОНТОВ А.Л.</u>	216
ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ <u>РАХАЕВА М.К.</u> , <u>КИШЕВА Ф.А.</u> , <u>КАРАЦУКОВА Р.Х.</u>	217
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ФЛАВОНОИДА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ <u>РЕЗНИК О.О.</u> , <u>ТЕЛЕШЕВ А.Т.</u> , <u>ПОЛЯКОВА А.С.</u> , <u>СТЕПАНОВА А.В.</u> , <u>ОФИЦЕРОВ Е.Н.</u>	219
СИНТЕЗ СИСТЕМЫ S-CU-ZN ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИК-ПИРОЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ <u>РОГУШИН К.Б.</u>	221
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ <u>РОЖКОВА Е.П.</u> , <u>ВЕНЕДИКТОВ Е.А.</u>	222
СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{MO}_2\text{C/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <u>РОЩИН Д. Е.</u> , <u>БАЛЯНОВ Г. А.</u> , <u>ОСИПЕНКО Н. Н.</u> , <u>МЯЧИНА М. А.</u> , <u>ГАВРИЛОВА Н. Н.</u>	223
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ CO НА КАТАЛИЗАТОРЕ AU/MEOX, ГДЕ ME-SE, SN. <u>РЯБОВА О.С.</u> , <u>СЕМЕНОВ А.Ф.</u> , <u>ЛИБЕРМАН Е.Ю.</u>	225
ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ С МАГНИЕМ <u>САВЧЕНКОВ С.А.</u> , <u>БАЖИН В.Ю.</u>	227
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК MN:CDS <u>САГДЕЕВ Д.О.</u> , <u>ШАМИЛОВ Р. Р.</u> , <u>ВОРОНКОВА В.К.</u> , <u>СУХАНОВ А.А.</u> , <u>ГАЛЯМЕТДИНОВ Ю.Г.</u>	229
ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{La}_{1,94-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0,06}\text{HF}_2\text{O}_7$ <u>САХАРОВ К.А.</u> , <u>СИМОНЕНКО Н.П.</u> , <u>СИМОНЕНКО Е.П.</u> , <u>СЕВАСТЬЯНОВ В.Г.</u> , <u>КУЗНЕЦОВ Н.Т.</u>	231

НАНОСТРУКТУРНЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ СЕВОСТЬЯНОВ М.А., СУДАРЧИКОВА М.А., ФЕДЮК И.М., ЯКУБОВ А.Д., КОЛМАКОВА А.А., КАПЛАН М.А., НАСАКИНА Е.О., БАЙКИН А.С., СЕРГИЕНКО К.В., КОНУШКИН С.В., ЛЕОНОВА Ю.О., КОЛМАКОВ А.Г.....	233
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ НАНОЧАСТИЦ. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕДЕНКОВ П.Н., КУРЬЯКОВ В.Н., САФОНОВ А.В.	235
ДЕТОКСИКАЦИЯ СО НА КАТАЛИЗАТОРЕ AU/CUO/СЕО ₂ -MNO _x СЕМЕНОВ А.Ф., РЯБОВА О.С., ЛИБЕРМАН Е.Ю.	235
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ СЕРЕБРЕННИКОВА К.В., САМСОНОВА Ж.В., ОСИПОВ А.П.	238
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ СЕРИКБЕКОВА З.К.	239
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ НАНОРАЗМЕРНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПЛЕНОК СИЛЯВКА Е.С., ЛАДИКАН О.В., КЕЛЬЦИЕВА О.А.	240
НАНОДИСПЕРСНЫЙ КАТАЛИЗАТОР M/СЕО ₂ -MNO _x ГДЕ M- PD, ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО СИМАКИНА Е.А., ЛИБЕРМАН Е.Ю., КОНЬКОВА Т.В., КОНЕВА Е.А., МАЛЫШЕВА Т.Н.	241
АДСОРБЦИЯ МИРАМИСТИНА НА ГИБРИДНОМ МАТЕРИАЛЕ ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ СИНОЛИЦ А.В., ЧЕРНЫШЕВА М.Г., БАДУН Г.А., ПОПОВ А.Г., ЕГОРОВ А.В., ЕГОРОВА Т.Б., ВОЗНЯКОВСКИЙ А.А., КИДАЛОВ С.В., КОЛЬЦОВА Т.С.	243
РЕГЕНЕРАЦИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНЕУГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА НА БАЗЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ СИ ТХУ АУНГ, СО ВИН МЬИНТ, КЛУШИН В.Н.	245
ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ УПАКОВОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ СКАРЮКИН А.С., НИСТРАТОВ А.В., КЛУШИН В.Н.	246
МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНОВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СКИЧКО Е.А., КОЛЬЦОВА Э.М.	248
СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ЗЕРКАЛЬНОЙ ГОЛОГРАФИИ ОСНОВАННОЙ НА COFFEE-RING EFFECT СЛАБОВ В.С.	250
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ СМЕРНОВА О.А., ХУДЕЕВ И.И., ЛЕБЕДЕВ А.Е., МЕНЬШУТИНА Н.В.	251
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ СО ВИН МЬИНТ, СИ ТХУ АУНГ, КУРИЛКИН А.А., МУХИН В.М., КЛУШИН В.Н.	252
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛЕИЛАМИНОМ, В СИСТЕМЕ ВОДА/ОКТАН И В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА СОБОЛЕВА О.А., МЯСНИКОВ И.Ю., ЧЕРНЫШЕВА М.Г., БАДУН Г.А.	254
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА САМОСБОРКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ-ЖЕЛАТИНА» СОКОЛАН Н.И., ВОРОНЬКО Н.Г., ДЕРКАЧ С.Р., КУЧИНА Ю.А.	255

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА СОКУРОВА З.А., БАЛКИЗОВА А.Ю., СОБЛИРОВА А.А., МАЛУХОВА С.М., КОЧКАРОВ Ж.А.....	256
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ МОЛИБДАТА СВИНЦА СОКУРОВА З.А., БАЛКИЗОВА А.Ю., СОБЛИРОВА А.А., МАЛУХОВА С.М., КОЧКАРОВ Ж.А.....	257
СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА И ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ СВИНЦА В РАСПЛАВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ СОКУРОВА З.А., БАЛКИЗОВА А.Ю., СОБЛИРОВА А.А., МАЛУХОВА С.М., КОЧКАРОВ Ж.А.....	258
СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛАНТАНА (3+) СОСНОВСКИХ А.И., ОСЬКИНА К.А., БАЯН Е.М.....	259
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СВЧ-РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНОГО УГЛЯ АГ-3, НАСЫЩЕННОГО ЛЕТУЧИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ СТАРОСТИН К. Г., КЛУШИН В. Н.	261
ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ, ГЕРМАНИЕВЫХ И КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ НА АМОРФНЫХ ПОДЛОЖКАХ СТРОГОВА А.С., КОВАЛЕВСКИЙ А.А., <u>ВОРОНЕЦ Я.С.</u>	262
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ МАРГАНЦА <u>СУРОВАЯ В.Э.</u>	264
ГИБРИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТАНТАЛА ДЛЯ РАДИОТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ ТАРАКОВА О.В., ЛУКЪЯНЕНКО К.С., АФРЕМОВ Л.Л., ПЛОТНИКОВА О.С., АПАНАСЕВИЧ В.И., ЛУКЪЯНОВ П.А., МЕДКОВ М.А.	266
ВОЗМОЖНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ <u>ТАРАСОВА Н.В.</u> , БАЛАБАНОВИЧ П.С.	268
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ТИМОФЕЕВ А.В., ЧИТАНОВ Д.Н., КОСТИШИН В.Г., МЕЗЕНЦЕВА М.П.	270
МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ <u>ТРОФИМОВА Е.С.</u> , МУРАШОВА Н.М.	271
МИКРОЭМУЛЬСИИ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ <u>ТЮЛЯГИН П.Е.</u> , СУБЧЕВА Е.Н., ПОЛЯКОВА А.С., МУРАШОВА Н.М.	273
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕЛАКСОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НИОБАТА БАРИЯ- СТРОНЦИЯ <u>ФЕДОРОВЫХ В.В.</u> , ШИХОВА В.А., ГИМАДЕЕВА Л.В., ЧЕЗГАНОВ Д.С., ПЕЛЕГОВ Д.В., ШУР В.Я, КНОЛКИН А.Л., ИВЛЕВА Л.И. ³	275
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (НА ПРИМЕРЕ КУЛЬТУРЫ AEROMONAS HYDRORNILA) <u>ФОМИНА Д.А.</u> , СКИЧКО А.С.	277
РАЗРАБОТКА ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ <u>ХОАНГ ТХАНЬ ХАЙ</u> , МАРАКУЛИН С.И, СЕРЦОВА А.А., ЮРТОВ Е.В.....	279
КРЕМНИЕВЫЙ АЭРОГЕЛЬ С ВНЕДРЕННЫМИ МУНТ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ <u>ХУДЕЕВ И.И.</u> , ЦЫГАНКОВ П.Ю., ИВАНОВ С.И., МЕНЬШУТИНА Н.В.....	281

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ La^{3+} , НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ НА ВОЗДУХЕ ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ <u>ЦЕЛОВАЛЬНИКОВА Е.А.</u> , БАЯН Е.М., ЛУПЕЙКО Т.Г.....	283
УПРАВЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ НА НАНОУРОВНЕ ЧЕРНОВА Е.А.....	285
ТРИТИЕВЫЙ ЗОНД КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ <u>ЧЕРНЫШЕВА М.Г.</u> , БАДУН Г.А.	286
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА <u>ЧЕРНЫШОВА К.Ф.</u> , РАНАБХАТ К. , ТХАН ТАЙК, РЕВИНА А.А.	287
ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ <u>ШАНЕВА А.С.</u> , КОЛЬЦОВА Э.М., ПОПОВА Н.А.....	289
АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ ЛИЗОЦИМ-ПАВ С ПОМОЩЬЮ ТРИТИЕВОГО ЗОНДА <u>ШНИТКО А.В.</u> , ЧЕРНЫШЕВА М.Г., БАДУН Г.А., ПЕТРОВА В.И., СОБОЛЕВА О.А., КСЕНОФОНТОВ А.Л., СМИРНОВ С.А., ЛЕВАШОВ П.А.....	291
ВЛИЯНИЕ CARBOROL 940 НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ BRIJ 30 <u>ШУМОВА Е.А.</u> , ГОРБАЧЕВСКИЙ О.С., КОРОЛЁВА М.Ю., ЮРТОВ Е.В.....	292
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА ЩЕРБАКОВ В.А., ШИРОКИХ С.А., РАКИТИН А.И., ХАСАНОВА Л.Х., КОРОЛЁВА М.Ю., ЮРТОВ Е.В.	294
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА <u>ЩЕРБАКОВА П.М.</u>	296
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ CO_3O_4 И MNO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛОСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН <u>ЯРОВАЯ О.В.</u> , ЯРЕМЧУК М.С., БОНДАРЕВА Г.М., ЛЮЛИНА А.А., ВЕРЖИЧИНСКАЯ С.В.....	297

Научное издание

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых
«Химическая технология функциональных наноматериалов»

Текст репродуцирован с оригинала авторов

Компьютерная верстка: Каракатенко Е.Ю., Быданов Д.А.

Подписано в печать 16.11.2017

Усл. печ. л. 18,1

Заказ №86

Формат 60×84 ×1/16

Тираж 200 экз.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра

125047 Москва, Миусская пл., 9