



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОСНОВАН В 1878 ГОДУ

Полифункциональные химические материалы и технологии

*Материалы
Всероссийской с международным участием
научной конференции*

21 – 23 ноября 2013 г.

Томск 2013

УДК 541.64:539.2;620.22

ББК Г 115.3+ЖЗ

П 501

П 501 **Полифункциональные химические материалы и технологии.** Сборник тезисов. Т.1. / Под ред. В.В. Козика, Г.М. Мокроусова. – Томск: Изд. Дом ТГУ, 2013. – 280 с.

ISBN

В сборнике представлены материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Первый том содержит тезисы участников секций: «Физико-химические закономерности создания и модифицирования полифункциональных материалов»; «Достижения в области получения, изучения свойств органических и неорганических веществ и материалов».

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок химии.

УДК 541.64:539.2;620.22

ББК Г 115.3+ЖЗ

Конференция проводится при поддержке:

- Администрации Томской области и г. Томска;
- Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, в рамках аккредитации по программе «УМНИК-2013»;
- Томского Фонда «ИТЦ».

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут авторы.

Уважаемые коллеги!



В этом сборнике представлены труды Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», проведенной в Томском государственном университете.

Развитие альтернативных энергетических технологий и исследования в области новых материалов для удовлетворения растущих мировых потребностей являются важнейшими направлениями науки и техники, базирующимися на современном материаловедении. Изменения укладов жизни человечества связаны с открытием и освоением производства новых материалов. Материалы – это ступени нашей цивилизации, а новые материалы – это трамплин для прыжка в будущее, меняющий облик нашего бытия.

Когда мы говорим о критериях, определяющих приоритетные, критические технологии (качество жизни, безопасность, конкурентоспособность и т.д.), одним из важнейших критериев является такая характеристика технологии – как способность коренным образом изменить, «перевернуть» всю структуру производства, а возможно, и социальных условий жизни человечества. К таким технологиям относятся и технологии получения новых материалов. По экспертным оценкам в ближайшие 20 лет 90% материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к революции в различных областях техники. О перспективности работ по новым материалам свидетельствует и тот факт, что почти 22% мировых патентов выдаются на изобретения в этой области. Солидный научный задел российских ученых и их самоотверженный труд в условиях тяжелой финансовой ситуации позволяет России до сих

пор сохранять достаточно высокий научно-технический потенциал в этой области разработок. Сравнительные оценки независимых экспертов показывают, что в области новых материалов Россия имеет общий высокий уровень и приоритетные достижения в отдельных областях. Наиболее высок уровень разработок по композиционным, полимерным, и сверхтвердым материалам, несколько ниже – по керамическим материалам, но ни по одному направлению Россия не имеет значительного отставания от мирового уровня, и по каждому из направлений имеет разработки, не уступающие мировым.

Совокупность фундаментальных и прикладных исследований позволяет решать сложные материаловедческие проблемы, приводить их на уровень разработки и инновационного внедрения технологических решений. Статьи, опубликованные в этом сборнике, характеризуются синтезом фундаментальной и прикладной направленности материаловедения.

Хотелось, чтобы научные разработки, представленные на нашей конференции, прошли по пути от научной до «потребительской» реализации идеи, что особенно важно сейчас, когда решен вопрос о коммерциализации вузовской науки и страна ждет от всех нас инновационного развития при создании новых материалов, изделий и образцов современной техники.

Желаю всем творческих успехов в решении задач современного материаловедения.

*доктор технических наук,
профессор Г.Е. Дунаевский*



**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

*В.И. Верещагин¹, У.В. Азаренко¹, А.Ю. Волкова¹,
О.Е. Волкова²*

¹Томский Политехнический Университет,

²Братский Государственный Университет

В работе исследованы процессы получения гранулированного пеностекла из стеклогранулята на основе микрокремнезема, без варки стекла при температурах 1400-1500 °С.

Шихты брикетировались на гидравлическом прессе под давлением $P = 2$ МПа, при добавлении в качестве связующего – жидкого стекла. Полученные брикеты сушились и подвергались термической обработке в конвейерной электрической печи при температуре 900 °С.

В результате исследований количество стеклофазы в стеклогрануляте составляет более 70%.

Для получения стеклогранулята выбран следующий режим работы печи: скорость ленты 0,35 мм/с; температуры по зонам $T_1 = 560$ °С, $T_2 = 750$ °С, $T_3 = 900$ °С, $T_4 = 900$ °С, $T_5 = 900$ °С, $T_6 = 800$ °С, $T_7 = 600$ °С, $T_8 = 450$ °С; время выдержки в зоне максимальных температур – 30 мин; общее время термообработки – 110 мин.

В работе был проведен рентгенофазовый анализ стеклогранулята на установке ДРОН-3М. Расшифровку полученных данных проводили по картотеке ICDD, программой Crystallographica.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) оба вида стеклогранулята характеризуются высоким содержанием аморфной фазы и небольшим содержанием кристаллических фаз, представленными кварцем и карбонатом натрия (содой).

Это показывает незавершенность процессов силикатообразования при синтезе стеклогранулята.

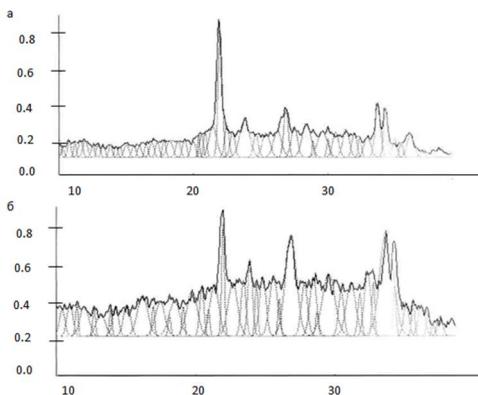


Рисунок 1 – Дифрактограммы стеклогранулята, полученного из шихты:
а - Братский МК, б - Новокузнецкий МК.

Полученный гранулят измельчали на щековой конусной дробилке, а затем в шаровой мельнице до удельной поверхности более $5500 \text{ см}^2/\text{г}$.

При измельчении стеклогранулята готовилась пенообразующая смесь, добавлялся газообразователь (сажа) в шаровую мельницу с целью более равномерного распределения газообразователя, что влияет на однородность структуры пеностеклокристаллического материала. Полученную пенообразующую смесь гранулировали. Гранулы вспенивали при температуре 840°C .

Полученное гранулированное пеностекло характеризуется следующими свойствами:

- водопоглощение от 3 до 5%;
- средняя плотность от 260 до 280 кг/м^3 ;
- прочность гранул составляет от 3,3 до 5,2 МПа;
- теплопроводность $0,083 \text{ Вт}/(\text{м}^\circ\text{C})$.

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

*Г.М. Мокроусов¹, А.В. Шабалина¹, Е.Д. Фахрутдинова¹,
Л.В. Малий¹, Gang-Juan Lee², Chi-Lun Hong², Jerry Wu²*

¹Томский государственный университет

²Feng Chia University

mgm@xf.tsu.ru

Использование водорода в качестве топлива, получаемого экологически чистым методом фоторазложения воды и водно-органических смесей, привлекательная альтернатива для энергетики. Кроме того, при сгорании водорода не образуется токсичных и опасных продуктов. Однако, пока массовый переход на водородные двигатели и источники питания мало реален из-за не эффективности фотокатализаторов.

Для получения материалов с необходимыми функциональными свойствами, наряду с синтезом принципиально новых составов, часто используется более доступный метод модифицирования и конфигурирования известных веществ в композиции/структуры. При этом необходимо учитывать специфику процесса, в котором материал будет функционировать. В данном случае он должен поглощать излучение в видимой области спектра и генерировать носители заряда, предпочтительнее с их одновременным разделением для предотвращения рекомбинации, и обеспечивать доставку последних к реакционной зоне. Несомненный интерес для этих целей представляют композиции на основе полупроводниковых оксидов (титана, цинка, меди, железа, марганца и др.), которые стабильны в широкой области потенциалов и рН.

В литературе обсуждается несколько подходов для разделения фотогенерированных зарядов: создание контактов (гетероструктур) из веществ с различной шириной

запрещенной зоны, структур металл – полупроводник, p-n переходов, применение наночастиц и наноструктурирования. В случае с TiO_2 – это комбинация из фаз анатаза (3,2 эВ) и рутила (3,0 эВ) [1,2] или металлом с низким перенапряжением выделения водорода (Pt и др.); рассредоточение фаз на фотоанод (p-тип) и фотокатод (n-тип). В [3] предложено использовать структуру $\text{Fe}_4\text{N-Fe}_2\text{O}_3$. Уменьшение длины диффузионного пути носителей заряда осуществляется наноструктурированием. В случае с оксидом меди на прозрачной проводящей подложке предложено [4] электрохимически формировать гомопереход n- Cu_2O – p- Cu_2O . При этом также используются т.н. жертвенные реагенты, способные захватывать фотогенерированные дырки, например, этиловый и метиловый спирты и др.; они же могут служить дополнительным источником водорода. В последнем случае совмещаются фотохимические процессы получения водорода и очистки воды от загрязнителей.

Для повышения эффективности спектрального поглощения TiO_2 используется конфигурирование фаз, одна из которых поглощает излучение в видимой области спектра (Cu_xO , $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Se}(\text{S})$ и др.), и сенсбилизация красителями [5,6].

Литература

1. He He, Chao Liu, Kevin D. Dubois et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – P. 11841-11849.
2. Scanlon I D.O., Dunnill C.W., Buckeridge J. et al. // *Nature materials.* – 2013.
3. Tengfei Jiang, Tengfeng Xie, Wanshi Yang et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – P. 4619-4624.
4. Dhanasekaran P., Salunke H.G., Gupta N.M. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – P. 12156-12164.
5. G.-J. Lee, A. Manivel, V. Batalova et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – P. 11904-11912.
6. Фахрутдинова Е.Д., Шабалина А.В., Мокроусов Г.М. // *Бутлеровские сообщения.* – 2013. – Т.35, № 7. – С.155-1628.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

*Б.В. Спицын¹, Л.П. Афонина^{1,2}, С.А.Денисов^{1,3},
Г.А.Соколова¹, Т.Б.Галушко¹, Н. А. Скорик⁴,
А.А. Исакова¹, В.Т. Иванова⁵, М.В.Иванова⁵*

¹ИФХЭ РАН, Москва

²Моск. ГУ машиностроения (МАМИ), Москва

³Bordeaux 1 University, France

⁴Томский государственный университет

⁵Институт вирусологии, Москва

Первые успешные работы по синтезу детонационного наноалмаза (ДНА) были выполнены в нашей стране в 1963 г., однако широкое исследование закономерностей синтеза, особенностей структуры и свойств порошков наноалмаза, а также его практического применения были развернуты только в последние два десятилетия [1]. ДНА – один из немногих наноматериалов, выпускаемый в странах СНГ и за рубежом в масштабах тонн в год. Однако как первоначальный продукт детонации смеси ТНТ/гексоген-детонационная шихта, так и ДНА, не являются фазово- и химически чистыми наноматериалами. В нашей Лаборатории предложен и разработан газофазный метод очистки детонационной алмазосодержащей шихты и ДНА от неалмазных форм углерода и неуглеродных примесей, который может быть альтернативой промышленному (автоклав с перегретой HNO_3). Фазово- и химически чистый ДНА имеет полифункциональный состав поверхности. Рядом методов, с использованием высокотемпературного взаимодействия с H_2 , O_2 , Cl_2 , CCl_4 , NH_3 полифункциональность поверхности может быть понижена и, напр., при аминировании, она становится монофункциональной. Окисленная поверхность, покрытая

карбоксильными группами, обнаруживает протондонорную активность [2]. Порошки ДНА с различной терминацией были успешно использованы в качестве носителей в газовой хроматографии [2]. В широком диапазоне условий исследованы электрофизические свойства (проводимость и диэлектрическая проницаемость) ДНА. Осушенные в вакууме образцы – высокодиелектрические (до 10^{14} Ом·см). Адсорбция воды делает их проводящими. Кроме того, при относительной влажности ~50%, диэлектрическая проницаемость достигала 10^5 - 10^6 . Важные функциональные свойства ДНА были обнаружены при поглощении на их поверхности вирусов. Порошки ДНА с окисленной и гидрированной поверхностью, а также детонационная шихта преимущественно поглощают из водных сред вирусы гриппа, а образцы ДНА с частично графитированной поверхностью – вирусы полиомиелита [3].

Литература

1. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. // Наука и Технологии в Промышленности. – 2011. – № 4. – С. 52-61.
2. Spitsyn B.V., Denisov S.A., Skorik N.A. et al. // Diam. Rel. Mat. – 2010. – V. 19. – P. 123-127.
3. Иванова В.Т., Исакова А.А. и соавт. Сорбенты – детонационные наноалмазные материалы: Заявка на пат. РФ № 2013117675 от 17.04.2013 г.

ОТ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ- ПРЕКУРСОРОВ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева
ctg.htnv@kuzstu.ru

Высокотехнологичные производства требуют создания новых материалов. Перспективными прекурсорами для их получения являются двойные комплексные соединения (ДКС). Данная работа является продолжением исследований ДКС – катионных комплексов переходных металлов и лантаноидов с инертными роданидными и галогенидными анионными комплексами переходных металлов. В качестве лигандов в катионах использовались органические сульфоксиды и амиды. Инертные комплексные анионы создают возможности для прямого синтеза ДКС.

Разработаны условия синтеза ДКС. Установлено, что в водных растворах анионных тиоцианатных комплексов хрома(III) – $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ – и органических лигандов при $\text{pH} < 3$ атомы кислорода органических молекул частично протонируются с образованием фрагментов $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ симметричной водородной связи, образуются катионы типа $(\text{HL}_2)^+$. Это соединения ионного типа. При изотермическом испарении этих же растворов при pH 4-6 образуются кристаллосольваты различного состава.

В водно-органических средах при значениях pH , близких к нейтральным, получены ДКС, содержащие различные комплексные анионы. Кристаллические структуры ДКС изучены методом РСА монокристаллов. Установлено, что большинство веществ кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях.

В ДКС с катионами, протонированными органическими молекулами, атомы водорода локализованы в центрах

инверсии и, таким образом, находятся точно между атомами кислорода двух органических молекул. В катионах $(HL_2)^+$ обнаружена сильная водородная связь между атомами кислорода органических молекул (расстояние $O...O$ составляет 2,44 Å). Т.к. образование этих соединений происходило в сильноокислой среде, то «принудительное» введение протонов в системы привело к возможности реализации симметричных водородных связей $O...H...O$. Все кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. P-1.

В различных сольватах исходных комплексов сольватные органические молекулы вследствие своей структурной нежесткости претерпевают конформационную разупорядоченность в структурах. Все структурные единицы вовлечены в разветвленную сетку водородных связей. Сингония триклинная, пр. гр. P-1.

Определены кристаллические структуры всех изученных ДКС. В соединениях, содержащих кинетически инертный тиоцианатохроматный анион, роданидные группы могут быть как терминальными, так и мостиковыми, связывая катион хрома(III) с катионами других металлов. Полученное нами соединение кадмия, в состав которого входит, помимо «жесткого» иона хрома(III) «мягкий» ион кадмия(II) – по данным КБСД всего лишь второй пример полимерной структуры, построенной на гексароданохромат-анионе.

Определены физико-химические характеристики ДКС. Методом дифференциального термического анализа ДКС на воздухе и в инертной атмосфере изучено термическое поведение соединений. Составы твердых продуктов различных стадий термолиза установлены методами ИК-спектроскопии и РФА, состав газовой фазы определен масс-спектроскопически. Обнаружены обратимые термохромные свойства некоторых ДКС. При термолизе ДКС в окислительной атмосфере образуются биметаллические оксидные нанопорошки, причем стехиометрия прекурсора определяет состав образующихся высокодисперсных фаз, обладающих за счет синергизма новыми характеристиками.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ АРМИРУЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

*М.В. Сысоев, В.В. Козик, В.М. Бузник, Е.Н. Каблов,
А.С. Бричков, А.Е. Раскутин*

Томский государственный университет,
ООО «Сибирская строительная компания-ТМ»
mister.max79@yandex.ru

Материалы нового поколения – это бетонные изделия с углеродными армирующими композициями и специальные бетоны, которые могут использоваться для строительства гражданских и промышленных зданий, мостов, резервуаров, в том числе гидротехнических и очистных сооружений, с целью повышения их прочности, стойкости к действию химически агрессивных сред, снижению нагрузок от собственного веса конструкций, исключение мостиков холода в конструкциях и увеличению срока службы объекта.

Основной задачей проекта является создание, исследование и внедрение в производство бетонкомпозитных изделий и бетонов с применением наноструктурного углерода, которые будут являться аналогом железобетонных изделий, но иметь более широкий сегмент рынка сбыта и применения в строительстве в различных климатических поясах, в том числе и разработка технологических линий по выпуску данной продукции.

Примером бетонкомпозитных изделий могут быть все изделия по сортаменту в сравнении с ЖБИ, в том числе: плиты перекрытия, дорожные плиты, кольца колодцев, лотки, пригруза для нефтяных трасс, сваи, стеновые панели, сетки, анкера и другие изделия.

В России ежегодно производится более 20 млн. м. куб. конструкций и изделий из железобетона. Недостаток этих изделий связан с использованием металлической арматуры, которая подвержена коррозии при действии агрессивных

сред, снижает теплоизоляционные свойства изделия, влияет на прохождение электромагнитных волн, придает дополнительную массу.

Решением является частичная или полная замена металлических деталей арматуры на неметаллические композиционные. Композитная арматура намного дешевле своего металлического аналога. Разница в цене может достигать 25-30%. При больших объемах строительства это существенная экономия средств (35% и более).

Существенным преимуществом армирования на основе углепластиков перед металлической арматурой, является возможность изготовления ее практически в любой форме согласно требованиям архитектурного решения и она легче в 10 раз.

Применение композитной арматуры увеличивает срок службы конструкций в 2-3 раза по сравнению с применением металлической арматуры, проявляя устойчивость при воздействии на них агрессивных сред, в том числе содержащих хлористые соли, щелочи и кислоты.

Но, несмотря на преимущества углепластиковой арматуры, есть ряд научных проблем, которые необходимо решать, в том числе: совместимость разнородных материалов (разные коэффициенты термического расширения), способы соединения и вязки армирующих материалов разной природы (химическая сварка и т.д.), подбор составов полимерных композиций, бетонов, разработка программных комплексов для расчетов бетонкомпозитных изделий.

Исходя из вышеописанного, актуальность комплексного проекта заключается в следующем:

1. в разработке составов для производства углепластиковых композиций неметаллической арматуры;
2. в разработке математических моделей прогнозирования физико-химических и механических свойств углепластиковых армирующих изделий в зависимости от их состава и формы;
3. в разработке составов бетонов с применением наноструктурных наполнителей;

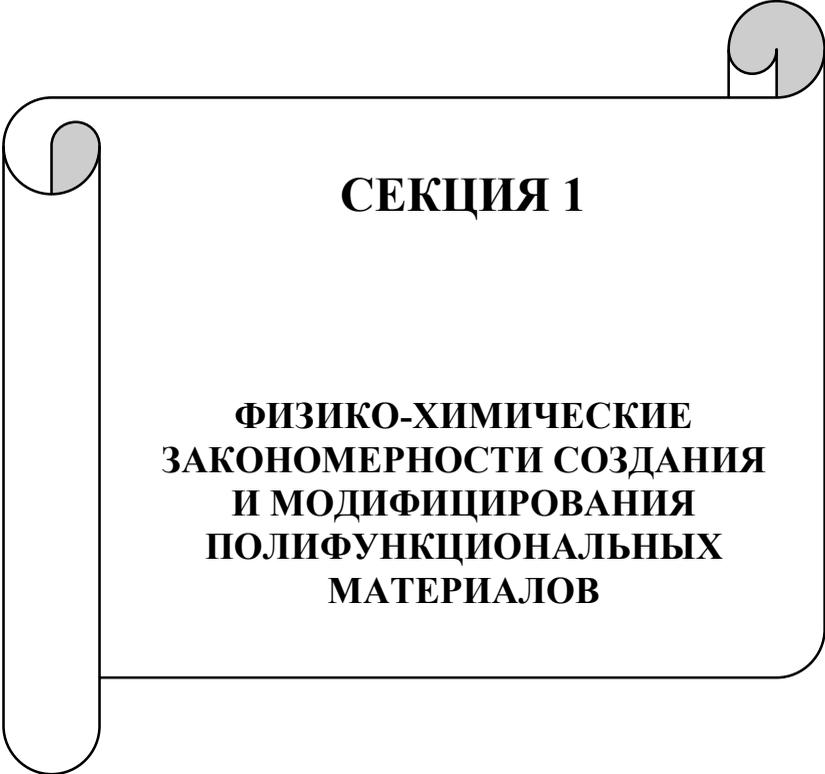
4. в разработке проектной документации и программных комплексов на серии типовых энергоэффективных конструкций, с применением бетонкомпозитных материалов и с использованием углепластиковых композиций;

5. в организации опытного производства образцов изделий из бетонкомпозитных материалов с использованием углепластиковых композиций;

6. организации лабораторных анализов и исследований бетонкомпозитных изделий;

7. внедрение в промышленное и серийное производство бетонкомпозитных изделий;

8. в разработке проектной документации по созданию технологических линий для производства бетонкомпозитных изделий.

A stylized graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The interior of the scroll is white, and the text is centered within it. The scroll is positioned in the upper half of the page.

СЕКЦИЯ 1

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ
И МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОСТРОЕННЫХ ПО ТИПУ ЯДРО(Fe_3O_4)-ОБОЛОЧКА(TiO_2) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Д.А. Афанасьев¹, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

¹ Ивановский государственный

химико-технологический университет

AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

В настоящее время к магнитным наноматериалам, типа $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, проявляется большой интерес в различных областях науки и техники. Это связано с уникальным набором свойств, которые можно отнести как к индивидуальным компонентам, так и к композитам на их основе. Предложенные полиметаллические системы могут широко применяться в качестве фотокатализаторов, в спинтронных устройствах, газочувствительных датчиков, элементов солнечных батарей, магнитных носителей лекарственных веществ, препаратов для гипертермии опухолей и т.д. Данные материалы стабильны, не токсичны, обладают высокой фотокаталитической активностью, а также изучаемые материалы на основе диоксида титана и магнетита применяются при изготовлении биопрепаратов.

Целью данного исследования является разработка нового подхода для получения нанокompозитов типа ядро-оболочка системы $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Подход основывается на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы.

Одним из главных достоинств золь-гель синтеза является возможность обойти использование высоких температур, что, в свою очередь, позволяет избежать наложения разнообразных эффектов, связанных с формированием кластеров, проявлением точечных дефектов, однородностью структуры материала, влиянием нежелательных примесей и

др., проявляющихся в магнитных характеристиках материала. Предложенный вариант золь-гель синтеза дает возможность пленочного нанесения композита на термически нестойкий материал, способствует получению композитов в полимерной матрице.

Для синтеза частиц построенных по типу ядро-оболочка использовались золи диоксида титана и магнетита, при этом поверхность частиц магнетита была модифицирована при помощи цитрата натрия, который служит в качестве спейсера, связывающего наночастицы диоксида титана с поверхностью наночастиц магнетита. Золи были смешаны и подвержены ультразвуковой обработке.

Структурные и термодинамические характеристики термических превращений полученных образцов были исследованы методами электронной микроскопии и динамического светорассеяния, рентгенофазового анализа, термического анализа.

Фотокаталитическая активность полученных порошков в реакции разложения красителя метилового оранжевого была сравнена с фотокаталитической активностью катализаторов Degussa и Hombicat. Показана перспектива использования таких материалов в качестве фотоактивных материалов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Л.П. Борило, Е.С. Лютова, З.А. Асанханова
Томский государственный университет
katyaivanova@sibmail.com

В последние годы для лечения травм и дефектов костной ткани человека используют материалы на основе фосфатов кальция, т.к. они являются основной минеральной составляющей костной ткани человека [1]. Преимущество таких материалов в том, что они обладают высокой биологической совместимостью, не вызывают аллергических реакций и не обладают токсичностью. Для улучшения механических характеристик биоматериала используют титан в качестве подложки. Считается, что ключевым элементом, который обеспечивает высокую биоактивность указанных материалов, является кремний. Введение кальция и натрия в систему ускоряет процесс регенерации костной ткани.

В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Для успешного применения новых функциональных материалов на основе этой системы и разработки технологии их изготовления необходимо установить взаимосвязь между технологическими и целевыми свойствами, составом, структурой и условиями их получения.

Растворы готовили на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, хлорида кальция и хлорида натрия для системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (20–18–52–10 мас.%, соответственно). Пленки получали на оксидированной поверхности титана методом центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин. Формирование пленок проводили в два этапа на воздухе при температуре 60°C и в муфельной печи при температуре 600 °С.

Пленки получали с использованием золь-гель технологии, которая включает в себя следующие технологические операции:

а) приготовление пленкообразующего раствора (включая операцию подготовки растворителя: очистку, осушку);

б) выдержку пленкообразующего раствора для его созревания (образование в растворе золя);

в) нанесение пленкообразующего раствора на подложку (покрываемое изделие), включая операцию подготовки поверхности изделия (очистку, обезжиривание); получение дисперсных материалов;

г) термообработка изделия с покрытием (одновременно может осуществляться отжиг изделия для снятия внутренних напряжений).

Для оценки биоактивности материалов применялся тест с использованием SBF (раствора, имитирующего солевой состав межтканевой жидкости) [2]. Биологически активные материалы, как известно, образуют связь с живой костью в организме через образование слоя апатита на их поверхности. Так как кремниевая подложка не реагирует с раствором SBF, изменение массы связано с воздействием на пленочное покрытие ионов из раствора SBF.

Разработаны композиции для имплантатов. При погружении в раствор SBF происходит формирование поверхностного слоя, о чем свидетельствуют увеличение массы образцов и изменение pH раствора, укрупнение частиц на поверхности в течение 2 недель. При этом увеличивается содержание Ca и P на поверхности, что свидетельствует о росте кальций-фосфатного слоя.

Литература

1. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М: Наука, 2005. – 204 с.
2. Kokubo T. // *Biomaterials*. – 1990. – V. 24.– P. 721-734.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЗРЕВАНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

В.Ю. Бричкова

Томский государственный университет

vicabri@rambler.ru

Свойства тонкопленочных материалов, синтезируемых по золь-гель технологии, во многом зависят от состава исходного пленкообразующего раствора (ПОР) и условий его созревания. В связи с этим, целью работы являлось исследование влияния солей d-металлов (Mn, Co, Ni) на процессы, протекающие в кремнийсодержащих ПОР.

Растворы готовили на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), этилового спирта, воды и соли соответствующего металла. Спектры ЯМР ^{29}Si пленкообразующих растворов в процессе их созревания снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300.

Соединение всех компонентов раствора, за исключением соли d-металла, приводит к активному взаимодействию ТЭОС с молекулами воды, и уже через 10 мин созревания в спектре ЯМР ^{29}Si фиксируются как продукты гидролиза тетраэфира, так и продукты конденсации его гидроксопроизводных (рисунок). В растворе, не содержащем солей металлов, уже через 1,5 ч присутствует лишь незначительное количество ТЭОС, в то время как в металлсодержащих системах его молекулы сохраняются в течение 3-7 ч, что связано со снижением скорости гидролиза ТЭОС из-за увеличения доли координационно-связанной воды. В спектре ЯМР ^{29}Si пленкообразующего раствора, содержащего соль марганца(II), сигнал ТЭОС практически исчезает уже через 3 ч созревания, что определяется высокой лабильностью и низкой устойчивостью комплексных соединений марганца. Пленкообразующий раствор, содержащий никель(II), характеризуется более высокой концентрацией ди- и

тригидрокси- производных ТЭОС по сравнению с другими растворами, что приводит к относительному увеличению концентрации соответствующих продуктов конденсации гидроксисиланов и росту вязкости раствора.

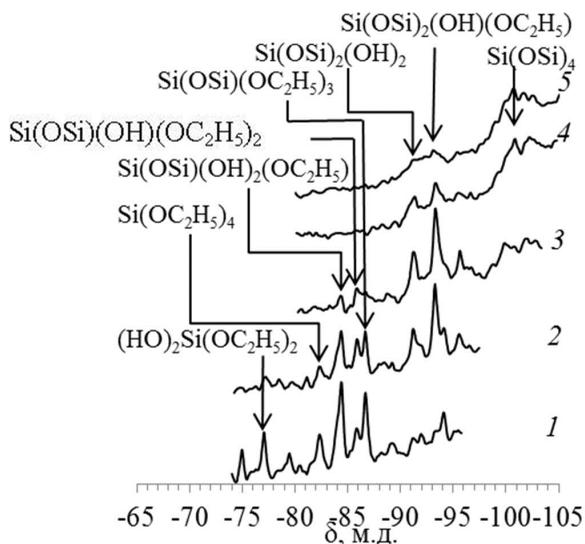


Рисунок – ЯМР-спектры раствора состава ТЭОС–С₂Н₅ОН–Н₂О–НCl в процессе его созревания:
1–0,17 ч; 2–1,5 ч; 3–5 ч; 4–48 ч; 5–168ч

Охлаждение растворов в процессе их созревания и увеличение концентрации соли d-металла также существенно влияют на реологические характеристики пленкообразующих растворов, а также на морфологию поверхности и свойства синтезируемых из них тонкопленочных материалов. Установлено, что растворы, выдержанные при 5-10 °С, характеризуются более высокими значениями кинематической вязкости, стабильны на протяжении 1,5 месяцев и могут с успехом применяться для синтеза высокопористых наноструктурированных пленок.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ CoO+TiO₂ И CoTiO₃+TiO₂ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ (PVP), ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов
Институт химии растворов РАН, г. Иваново
t_v_gerasimova@mail.ru

Магнитные полупроводники являются перспективными элементами спинтронных устройств. Разбавленные магнитные полупроводники представляют собой наночастицы ферромагнитных материалов, распределенные в полупроводниковой матрице. Используя данные материалы, можно управлять спинполяризованным током в материалах. Разбавленные магнитные полупроводники на основе оксида кобальта в матрице диоксида титана обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре. Вместе с тем основными методами получения данного материала являются физические методы, основанные на импульсном внедрении атомов кобальта в решетку диоксида титана. Среди современных методов синтеза данных материалов золь-гель метод обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокomпозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золь-гель.

В представленной работе магнитные материалы CoO+TiO₂ и CoTiO₃+TiO₂ в полимерной матрице (PVP) были получены различными способами. Синтез кристаллического CoTiO₃+TiO₂ осуществлялся в одну стадию путем смешения

двух растворов. Первый был получен в процессе пептизации оксида кобальта в сильноокислой водной среде при перемешивании и нагревании до 70°C, а второй раствор был приготовлен смешением изопропилового спирта и изопропилата титана. Синтез систем $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ в полимерной матрице с различной концентрацией магнитной фазы был произведен путем взаимодействия зольей оксида кобальта и диоксида титана, полученных низкотемпературным золь-гель методом.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро- и мезопористой структурой образованных наночастиц. Кривые намагничивания материалов в виде пленок были получены с помощью вибрационного магнетометра при комнатной температуре. Измерения были проведены в Воронежском государственном университете. Измерены эффекты влияния магнитного поля на электропроводность системы $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ в полимерной матрице.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований №8 Президиума РАН по направлению: «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

ГИДРОФОБНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Г. Горб, В.В. Козик, С.А. Кузнецова
Томский государственный университет
h2r191@gmail.com

За последние десятилетия повысился интерес к химии и технологии получения гидрофобных покрытий [1-3]. Высокая термостабильность, гидрофобность, электроизоляционные и другие свойства обусловили их широкое применение. Несмотря на это, в настоящее время нет покрытий, которые смогли бы сочетать в себе гидрофобность, термическую стабильность и высокую прочность. Получение материалов, которые могли бы включить в себя вышеуказанные свойства, позволило бы применять их в более жестких условиях, например, в турбинах электростанций, где скопление влаги на поверхности рабочих узлов снижает эффективность их работы и увеличивает износ. Сравнительно недавно исследователи установили, что некоторые оксиды редкоземельных элементов проявляют гидрофобные свойства и могут быть использованы для получения гидрофобных покрытий [4].

В работе приведён теоретический анализ влияния структуры и морфологии поверхности на гидрофобные свойства термически стабильных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Термодинамические параметры адсорбции водяных паров на поверхности полуторных оксидов РЗЭ указывают, что сорбция идет лучше на образцах с высокой неоднородностью их поверхности. Основными адсорбционными центрами являются координационно-ненасыщенные атомы кислорода поверхности. Сами же адсорбированные молекулы воды служат вторичными центрами сорбции. Из вышесказанного следует, что гидрофобность покрытия зависит от кислотно-основных свойств поверхности оксидов РЗЭ(III).

Оптимальное значение рН изоточки должно быть максимально приближенно к 7, когда кислотно-основные центры Льюиса находятся в состоянии равновесия.

Термический анализ промышленных образцов оксидов РЗЭ указывает на то, что в ряду оксидов цериевой группы степень их гидратации уменьшается и у Gd_2O_3 уже наблюдается проявление гидрофобных свойств. Повышение гидрофобных свойств достигается уменьшением площади удельной поверхности оксидов РЗЭ, укрупнением размеров кристаллитов и снижением степени дефектности поверхности твердой фазы. Это достигается высокотемпературной термической обработкой оксидов. За исключением оксида лантана(III), оксиды цериевой группы начинают проявлять гидрофобность поверхности уже после их отжига при температуре $950^{\circ}C$ в течение трех часов.

В отличие от цериевой группы, оксиды элементов иттриевой группы обладают достаточно высокой гидрофобностью поверхности. Промышленные образцы, например, Y_2O_3 и Dy_2O_3 , хорошо сформированы, имеют кубическую структуру и не содержат аморфной фазы.

Литература

1. Васькевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л., Сидский В.В. // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – Т. 8, №3. –С. 15-19.
2. Новосельнов А.А. Кремнийорганические гидрофобные полимерные покрытия на поверхности строительных материалов: дис. канд. техн. наук/Новосельнова А.А. – М., 2002. – 235 с.
3. Алиев А.Д., Бойнович Л.Б., Буховец В.Л. и др. // Российские нанотехнологии.– 2011. – Т. 6, № 9–10. –С. 15-19.
4. Мягков С.В. Исследование поверхностных свойств полукордных оксидов редкоземельных элементов: дис. канд. техн. наук / Мягкова С.В.– Ставрополь, 2001.– 167 с.

СПОСОБ БЕЗРЕЗИСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В «ОКНАХ» ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО РИСУНКА

Е.Н. Гудымович, У.М. Фролова
Томский Государственный университет
240738@mail.ru

Формирование рисунка схемы изделий опто- и микроэлектроники основано на использовании фотолитографических процессов путем чередования многих производственных стадий с участием большого количества разнообразных агрессивных сред, что является источником больших технологических потерь. Совершенствование технологий может быть осуществлено с использованием фотоактивированного травления, известного для некоторых материалов.

В настоящей работе представлена разработка метода термического и фотохимического травления пленок диоксида кремния SiO_2 , основанного на использовании F^- -содержащих композиций (NH_4F) в составе водорастворимой полимерной матрицы поливинилового спирта (ПВС) и предназначенного для формирования рисунка интегральных схем с целью упрощения технологии.

Все опыты проводились на полированных пластинах кремния для фотолитографических целей со слоем SiO_2 . Формирование рисунка схемы в слое фоторезиста производилось по стандартной технологии фотолитографии. Спектры поглощения в УФ- и видимой области регистрировались на спектрофотометре «UV-2800». ИК-спектры продуктов травления снимались на Фурье-спектрометре «Nicolet 6700» в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} .

Химическое травление пленок SiO_2 в традиционной фотолитографии осуществляется в буферном травителе ($\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$) через фоторезистивную маску изотропно, вследствие

чего происходит боковое подтравливание, достигающее глубины травления.

Результаты исследования процессов травления составами на основе ПВС показывают высокую скорость травления, приемлемую в производственной технологии. Поскольку при фотоактивированном травлении происходит разогрев лампы до 30-50°C, возможен вклад термической составляющей в процесс травления в размере 30-50% в зависимости от исходной толщины.

Кинетические кривые обнаруживают существенное торможение реакций травления, связанное как с диффузионными ограничениями при травлении в статических условиях (затрудненный отвод продуктов), так, возможно, и с кинетическими затруднениями, связанными с понижением концентрации реагента на поверхности SiO₂ со временем травления. Для устранения этих ограничений была использована методика прерванного травления с удалением продуктов реакции через определенные интервалы времени. Энергия активации термического травления, рассчитанная на основе экспериментальных данных, равна 30,95 кДж/моль, что характеризует смешанный контроль протекания процесса.

Спектрографический анализ продуктов реакции показал наличие ярко выраженных пиков SiHF₃ (2265 нм), NH₃ (1668 нм), CF₃ (1332 нм), SiH₂, SiH₃, NH₄⁺, NF₃ (676 нм), что может свидетельствовать о появлении газообразных продуктов реакции.

С использованием травящей композиции на основе ПВС предложена методика формирования рисунка интегральной схемы с сокращением стадий задубливания, химического травления и удаления задублированного резиста и сводится лишь к нанесению композиции и сушке при 70°C или облучению в УФ-свете, после чего проводят механическое удаление продуктов реакции.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОТОТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Е.Н. Гудымович, Е.Р. Хабибулина
Томский Государственный университет
240738@mail.ru

Введение способа фотоактивированного травления в технологический маршрут фотолитографии позволяет существенно упростить технологию изготовления электронных схем за счет сокращения стадий фотолитографического процесса.

Состав изученной композиции для фототравления пленок диоксида кремния включал полимерную матрицу на основе полиметилметакрилата, растворитель для него, светочувствительный компонент фторид аммония в растворе трифторуксусной кислоты.

Растворители, используемые для формирования пленки, могут непосредственно взаимодействовать с продуктами фотолиза, сами подвергаться фотолизу и тем самым влиять на процесс травления, существенно снижая его скорость. Помимо этого растворители в существенной степени могут координировать и сольватировать растворенное вещество, уменьшая его активность. Вследствие высокой сольватационной способности фторид-ионов, участвующих непосредственно в процессе травления пленок диоксида кремния, при выборе растворителей следует учитывать их кислотно-основные и электроно-донорно-акцепторные характеристики, их способность к ионизации электролитов и величину протонного сродства. Для травления были выбраны ДАР-растворители с большой величиной диэлектрической проницаемости: ацетонитрил (38,0), диметилформамид (36,7), диметилсульфоксид (45,0), а также пиридин (12,3). Для сравнения использовали ацетон (20,9).

Таким образом, был охвачен весь спектр органических растворителей, которые оказывают влияние на диссоциацию фторида аммония и высвобождение фторид-ионов. Действие всех растворителей на различные процессы и вещества специфично. Однако можно проследить общие закономерности влияния растворителей. В средах с малой диэлектрической проницаемостью может происходить лишь ионная ассоциация, т.е. образование сольватированных ионов и ионных пар, а диссоциация практически не идет. В растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости преобладают процессы диссоциации. Помимо этого, одной из важнейших особенностей ДАР является склонность к образованию координационных связей, обусловленных специфическим кислотно-основным взаимодействием растворителей с растворенным веществом. При этом в процессе их взаимодействия лучше сольватируются катионы – акцепторы неподеленных пар электронов, а анионы, вследствие электроотрицательного характера, не сольватируются вообще или сольватируются слабо.

Эти рассуждения были использованы в процессе разработки композиций для фотоактивированного травления пленок диоксида кремния. Экспериментальные данные подтвердили высокую травящую способность при использовании растворителей с высоким значением диэлектрической проницаемости (ДМФА, ДМСО). В этом случае процесс ионизации превышает образование ассоциированных пар, высвобождающиеся ионы фтора при облучении УФ-светом дают радикалы фтора, которые активно травят пленку диоксида кремния. Значительно большую скорость травления дает и пиридин как основание за счет ярко выраженных протофильных свойств. В растворах ацетона травления, как и предполагалось, не наблюдается.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИТО

Ю.С. Жидик, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров
Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники
Zhidikyur@mail.ru

Оксид индия, легированный оловом (ИТО), традиционно применяется в качестве прозрачных электродов для солнечных элементов, дисплеев, органических световых диодов (OLED) и других оптоэлектронных приборов. Тонкие пленки ИТО являются полупроводниками n-типа с низким сопротивлением порядка 10^{-4} Ом·см и высокой прозрачностью ~85% в видимой области спектра.

Цель данной работы – разработка технологии нанесения пленок ИТО с контролируемыми значениями поверхностного сопротивления и рассмотрение возможностей применения таких покрытий в инновационных для них областях.

Тонкие пленки ИТО получали методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава индия и олова. Технология разработанного метода следующая. Отчищенные стеклянные подложки помещались в вакуумную камеру, атмосфера в которой откачивалась до предельно допустимого давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве рабочей атмосферы использовались следующие газы: Ar, O₂ и смесь Ar+O₂. После напуска рабочих газов в течение 10 мин производили напыление покрытий при токе разряда магнетрона 0,2 А. Сразу после напыления прекращалась подача газов, производилась откачка атмосферы из рабочей камеры и выполнялся отжиг пленок в течение 30-40 мин при температуре выше 350 °С. Наиболее низкая величина поверхностного сопротивления 10 Ом/□ (толщина пленок 90-110 нм, прозрачность на уровне 85-87%) была получена при парциальном давлении кислорода в рабочей смеси на уровне 0,03 Па. При дальнейшем исследовании полученных пленок

ИК-спектрометрией было обнаружено высокое отражение в ИК-области. Такое сочетание параметров позволило рассмотреть применение покрытий в несколько новых для них сферах. Во-первых, их применение в качестве прозрачного электрода важно не только для изготовления оптоэлектронных приборов. Покрытия на их основе позволяют создавать «интеллектуальные» окна («смарт»-окна), которые в жарком климате могут не пропускать ИК-излучение (тепловое) внутрь помещения, в холодном – не выпускать его наружу, менять степень пропускания света, индцировать информацию и т.д. Во-вторых, такие покрытия, нанесенные на объективы видеокамер, смотровых окон, и т.д., можно использовать в качестве прозрачных элементов для их обогрева, что будет препятствовать их обледенению. Преимущество такого решения заключается в высокой скорости очистки поверхности, а так же в том, что нагреватель не требует места в кожухе камеры. Помимо решения указанных задач, теплоотражающие и электропроводящие свойства покрытий ИТО весьма важны для космической отрасли. Элементы с таким покрытием устанавливаются на поверхности летательных аппаратов и защищают их от теплового воздействия солнечного излучения; экранируют от некоторых видов излучения, в частности, микроволнового. К тому же, при прохождении космического корабля через слои атмосферы, тропосферы и ионосферы на разных участках его корпуса накапливается различный по уровню заряд. Возникший заряд, несомненно, влияет на устойчивость работы приборов корабля. Введение же в качестве защитного покрытия электропроводящей пленки на основе ИТО, на наш взгляд, будет также способствовать выравниванию потенциала различных элементов конструкций кораблей и спутников. Таким образом, разработанный технологический режим напыления пленок ИТО с контролируемыми параметрами позволил осуществить собственное производство этих покрытий и начать исследование возможностей применения в инновационных для них и весьма актуальных сферах.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ОЛИГОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*И.В. Жук, Д.Н. Лыткина, К.В. Рубцов, Е.О. Осмольская,
О.А. Костарева*

Томский государственный университет
zhuk199321468@mail.ru

Известно, что композиты на основе гидроксиапатита (ГА), и биосовместимых биорезорбируемых полимеров являются перспективными материалами в ортопедии и применяются в качестве заменителей костной ткани. ГА в матрице олигогликолевой кислоты (ОГк) активно участвует в восстановлении кости, выступая подложкой для роста новой костной ткани. В настоящее время проводится большое количество исследований по определению оптимальных составов указанных композитов.

Целью работы являются получение и исследование физико-химических свойств композитов на основе гидроксиапатита и олигогликолевой кислоты.

В качестве прекурсоров для создания композитов использовали СВЧ-синтезированный ГА и раствор гликолевой кислоты. Композиты получали в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора при 180 °С и давлении 75 ммрт.ст. в ротационном испарителе. Были получены следующие составы композитов: m(ГА):m(ОГк) = 25:75 (композит 1), 50:50 (композит 2), 75:25 (композит 3).

Идентификацию образцов проводили с помощью РФА (рентгеновский дифрактометр RigakuMiniFlex 600; CuK_α) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700; диапазон 4000-400 см⁻¹). Результаты РФА указывают на наличие отдельных фаз ГА и ОГк и подтверждают их наличие в составе композита. ИК-спектры композитов содержат

полосы, отвечающие колебаниям $\nu(-\text{CH}_2-)$, $\nu(-\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{OH}-)$ в структуре ОГк, а также деформационные колебания фосфатных групп PO_4^{3-} , входящих в структуру ГА. Кроме этих колебаний обнаружена полоса в интервале 1580-1630 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям карбоксилат-иона RCO_2^- , что свидетельствует об образовании связи между молекулами ГА и ОГк.

Проведено исследование биологической активности образцов чистого ОГк и композита *in vitro* в SBF-растворе при 37 °С в течение 7 дней. Установлено, что ГА, входящий в состав композита 2, в первые 60 ч растворяется, а после 2-х суток выдерживания образца в SBF-растворе, происходит адсорбция ионов кальция на его поверхности.

Растворимость ГА (табл.) в воде при 20 °С, $\text{pH} = 7, I = 0,1$, определенная с помощью метода трилонометрического титрования с эриохромом черным Т, в составе композитов выше растворимости чистого ГА. Это свидетельствует об ослаблении связи Са-О в структуре ГА, что, по-видимому, происходит за счет образования химической связи между гидроксипатитом и олигомером гликолевой кислоты.

Таблица – Растворимость ($\text{C}(\text{Ca}^{2+})$, моль/л) при 20 °С образцов чистого гидроксипатита и ГА, входящего в состав композитов 1, 2 и 3 в воде при $\text{pH} = 7$

Образец	$\text{C}(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^3$, моль/л
Синтетический ГА	0,97±0,01
Композит 1	5,72 ± 0,06
Композит 2	13,61 ± 0,06
Композит 3	10,26 ± 0,07

Получены композиты на основе СВЧ-синтезированного ГА и ОГк. Методом ИК-спектроскопии показано образование химических связей между ГА и ОГк. Определена растворимость композитов в воде, а также исследована их биологическая активность в SBF-растворе.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ

*Г.К. Казакова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев,
Е.С. Климашина*

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова
gilyanakk@gmail.com

Одним из основных направлений медицинского материаловедения является создание керамических материалов для восстановления дефектов костной ткани, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Несмотря на широту спектра материалов для костной пластики, на сегодняшний день ни один не отвечает всем требованиям современной реконструктивной хирургии, что дает толчок активному поиску новых и совершенствованию существующих материалов. Учитывая бурное развитие регенерационного подхода, где акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов, необходимо создание новых резорбируемых материалов. Керамические материалы на основе пирофосфата магния почти не изучены, но актуальны именно по этой причине. Ион магния является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации, влияет на активность остеобластов и остеокластов, т.е. на скорость роста костной ткани. Материалы на основе гидрофосфата, ортофосфата и пирофосфата магния могут стать поставщиками иона магния. Для получения резорбируемого керамического материала на основе пирофосфата магния необходимо разработать метод получения порошковых прекурсоров этой фазы, в которых соотношении $Mg/P=1$. Примерами соединений, имеющих

такое соотношение, являются ньюберит ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и струвит ($(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В связи с этим целью настоящей работы было синтезировать порошок, пригодный для получения керамики, содержащей преимущественно фазу пирофосфата магния. Синтез наноразмерных порошков фосфата магния проводили по реакциям (1-3), путем сливания хлорида магния в гидрофосфаты калия, натрия, аммония и обратно при комнатной температуре.

1. $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$
2. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{MgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
3. $3\text{K}_2\text{HPO}_4 + 4\text{MgCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl} + 2\text{HCl}$

Данные РФА порошков, полученных при различном порядке сливании хлорида магния и гидрофосфатов калия, натрия, аммония свидетельствуют о том, что фазовый состав порошков был представлен ньюберитом ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) или струвитом ($(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или смесью ньюберита ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и трехводного ортофосфата магния ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). По данным РЭМ в случае приливания раствора хлорида магния к растворам гидрофосфатов калия, натрия, аммония частицы имеют более крупные размеры, чем при обратном. Образцы, отпрессованные из подготовленных смесей, отжигали при температурах в интервале от 800 до 1100°C с шагом 100°C. В полученных керамических материалах фазовый состав представлен пирофосфатом магния ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и/или $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Все синтезированные порошки могут быть использованы в качестве порошкового прекурсора для получения керамического материала, содержащего фазу пирофосфата магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол_a_вед.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Н.С. Коботаева, А.С. Орлов, Т.С. Скороходова

Институт химии нефти СО РАН

nat@ipc.tsc.ru

В настоящее время в катализе интенсивно исследуются углеродные нанотрубки (УНТ), что связано с их необычными физико-химическими свойствами – высокой удельной поверхностью, механической прочностью и высокой химической и термической стабильностью [1,2]. Однако в процессе создания катализаторов с использованием нанотрубок возникают определенные трудности, связанные с низкой химической активностью их боковых стенок и отсутствием функциональных групп на поверхности. С целью увеличения каталитических свойств УНТ их поверхность, изначально инертную и гидрофобную, модифицируют различными функциональными группами, а затем наносят каталитически активные металлы, например, серебро или никель.

В данном сообщении приводятся результаты исследований по созданию каталитических систем на основе активированных металлами углеродных нанотрубок, изучению их физико-химических свойств и возможности использования в каталитических процессах окисления углеводородов.

В качестве исходных образцов взяты многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) фирмы Байер «BaytubesC 150 P». Наночастицы серебра наносили на поверхность нанотрубок методом пропитки солью металла в различных растворителях с последующим выделением, сушкой и прокаливанием при температуре 300-310°C. Присутствие наночастиц серебра в полученных материалах

подтверждается данными ПЭМВР, РФА, ИК-Фурье спектроскопии.

Процесс окисления ИПБ молекулярным кислородом проводили в присутствии активированных серебром МУНТ при температуре 60 °С без инициатора. Активность катализатора оценивали по скорости поглощения кислорода системой ИПБ–AgМУНТ в единицу времени (рис.1).

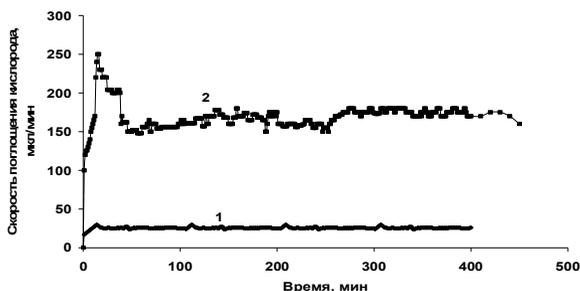


Рисунок 1 – Скорость поглощения кислорода системой ИПБ–AgМУНТ

Таблица – Основные продукты реакции окисления: гидроперекись ИПБ, диметилфенилкарбинол (ДМФК) и ацетофенон (АФ)

Ag-НТ (с=0,24%))					
Время окисления, мин	ГП ИПБ, %	АФ, %	ДМФК, %	Конверсия, %	Селективность, %
750	21,0	0,5	7,5	28,1	71,5

Литература

1. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В, Ушаков А.Е.//Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 42, №10. – С. 45-51.
2. Раков Э.Г.//Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. 48, №5. – С. 12-29.

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИОКСИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ И АКТИВИРОВАННОГО НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*А.С. Краев, О.И. Давыдова, А.А. Редозубов,
А.В. Агафонов*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
ask@isc-rac.ru*

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро-оболочка, нанокмозиты и т.д.

Цель данного исследования заключалась в получении зависимости величины ЭРЭ и диэлектрических характеристик в суспензиях активированного порошка TiO_2 от типа неполярных молекул-активаторов. Источником неполярных молекул служили неполярные растворители: бензол, толуол, нафталин и диэтиловый эфир. Суспензия для ЭРЖ содержала в качестве наполнителя 45%-ый порошок активированного диоксида титана. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для растяжения-сжатия в условиях

постоянного электрического поля. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL-метра E7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях постоянного тока. Рассчитаны величины предела текучести при различной напряженности электрического поля. Предел текучести ЭРЖ с различными наполнителями в поле напряженностью 2 кВ/мм изменяется в порядке: TiO_2 -толуол > TiO_2 -бензол > TiO_2 -диэтиловый эфир > TiO_2 -нафталин. Значение предела текучести для электрореологической жидкости TiO_2 -толуол составляет 40 кПа при напряженности поля 2 кВ/мм, что в 3 раза превышает электрореологический эффект в суспензии немодифицированного диоксида титана. Влияние неполярных молекул, адсорбируемых на поверхности TiO_2 , является главным фактором как для ЭРЭ, так и для диэлектрических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

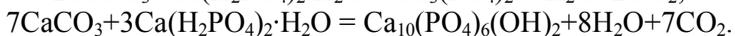
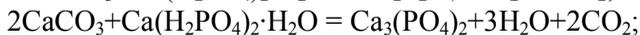
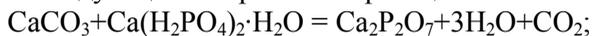
С.А. Курбатова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
kurbatova.snezhana@yandex.ru

В наши дни актуальным вопросом материаловедения и медицины является создание таких материалов, которые могли бы заменить или восстановить поврежденные участки кости. Такие материалы должны соответствовать многим требованиям, но в первую очередь должны быть биосовместимы с тканями организма. Также в зависимости от назначения керамический материал должен или обладать биорезистивностью (не растворяться в среде организма), или постепенно резорбироваться (растворяться) по мере роста костной ткани. Основой для биокерамики являются фосфаты кальция, т.к. они, как известно, составляют неорганическую часть естественной костной ткани.

Целью нашей работы стало изучение термического поведения керамических материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, полученных из порошковых смесей, включающих соли-прекурсоры оксидов кальция и фосфора, а также изучение их фазового состава, усадки, изменения плотности и других свойств после обжига. Карбонат кальция был использован в качестве прекурсора CaO , а дигидрофосфат кальция был использован как прекурсор для CaO и P_2O_5 .

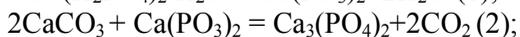
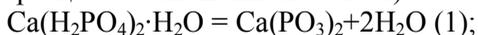
Порошки карбоната кальция и дигидрофосфата кальция смешивали, используя планетарную мельницу, в стехиометрических количествах для получения пирофосфата кальция (ПФК), трехкальциевого фосфата (ТКФ) и гидроксиапатита кальция (ГАП). Мольное отношение Ca/P для ПФК, ТКФ и ГАП составило 1: 1,5 и 1,67, соответственно.

Расчет составов порошковых смесей проводили, предполагая, что при высокотемпературной обработке будут протекать следующие гетерогенные реакции:

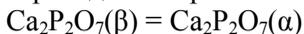


Образцы, отпрессованные из подготовленных смесей, обжигали при различных температурах в интервале от 700 до 1200°C с шагом 100°C

Для керамических материалов был исследован фазовый состав, плотность, усадка и другие параметры. По результатам рентгенофазового анализа можно судить о протекании при нагревании до 700-800°C следующих реакций (на примере образца с соотношением Ca/P=1):



А также фазовый переход в интервале 1100-1200°C:



Результаты, полученные методом термического анализа, подтверждают протекание реакций (1)–(3) в данном интервале температур (происходит потеря массы около 15%).

Максимальная усадка для ПФК происходила в интервале 900-1000°C, для ТКФ – 1000-1100°C, для ГАП – 1100-1200 °C, а после обжига при 1100°C усадка составила для ПФК примерно 30%, для ТКФ около 20% и для ГАП – 7%.

Таким образом, из порошковых смесей, компоненты которых способны вступать в реакцию при высокотемпературной обработке, получены керамические материалы в системе CaO–P₂O₅, которые могут быть использованы для изготовления костных имплантатов

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол_а_вед.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

К.А. Куриленко, О.А. Брылев, О.А. Шляхтин
Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова
kostik_msu@mail.ru

Электрохимические параметры, в частности, энергоемкость, литий-ионных аккумуляторов зависят в первую очередь от свойств электродных материалов, входящих в их состав. Ввиду того, что удельная емкость материалов на основе углерода, входящих в состав отрицательного электрода в 2-3 раза выше емкости катодных материалов, наблюдается интенсивный поиск новых, обладающих лучшими электрохимическими характеристиками, а также модифицирование ранее коммерциализованных материалов катода.

Одними из таких материалов, которые широко применяются в качестве катодных, являются материалы на основе $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, сочетающие высокое значение разрядного потенциала (3,7 В) и удельной электрохимической емкости (более 160 мАч/г). Основным недостатком таких материалов является их низкая электронная проводимость, что в значительной степени сказывается на снижении их удельной емкости при высоких скоростях разряда [1].

Нанесение углеродных покрытий является одним из эффективнейших способов увеличения электронной проводимости самых различных материалов, в том числе катодных [2]. Проводимость углеродного покрытия зависит от различных факторов, главными из которых являются: размер кластера sp^2 -фазы, наличия sp^2 колец или цепей, соотношение sp^2/sp^3 фаз [3]. Данные характеристики углерода, покрывающего частицы катодного материала

зависят, в первую очередь, от класса органических веществ, служащих источником углерода, и условий их пиролиза.

Ввиду этого, основной целью данной работы явилось определение условий нанесения пироуглеродных покрытий на материалы состава $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, из органических веществ различных классов, а также установление влияний выбора органических прекурсоров и условий карбонизации на образующиеся формы углеродного покрытия $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$.

В результате выполнения данной работы обнаружено не описанное ранее в литературе интенсивное взаимодействие $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ с промежуточными продуктами пиролиза органических соединений. При этом наибольшей активностью обладает образующаяся окись углерода, которая восстанавливает переходные металлы, входящие в состав катодного материала. При температуре 350°C наблюдается наименьшее взаимодействие продуктов пиролиза и $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$.

Показано, что интенсивность взаимодействия снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($t > 200^\circ\text{C}$). Композиты « $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2\text{-C}$ », содержащие 4 и 5,5% аморфного углерода получены при температуре 350°C из смесей $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ с линейным поливиниловым спиртом и с поперечно сшитым ПВХ, соответственно. При этом доля углерода находящаяся в sp^2 -состоянии, а также число и степень упорядочения углеродных кластеров значительно больше в случае использования линейного ПВХ, что способствует росту электронной проводимости и электрохимической емкости материалов на основе « $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2\text{-углерод}$ ».

Литература

1. Whittingham M.S. // JACS. – 2004. – V. 104. – P. 4271-4301.
2. Zhang W.J. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 2962-2970.
3. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 14095-14107.

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФАЗНОЙ КЕРАМИКИ

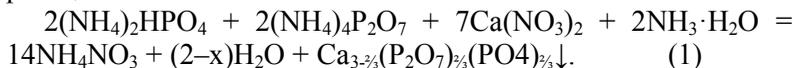
*Д.С. Ларионов, М.А. Кузина, Е.С. Климашина,
Т.В. Сафронова, В.И. Путляев*

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова
dmiselar@gmail.com

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является получение биоматериалов для замены повреждённой костной ткани на основе фосфатов кальция. К настоящему моменту исследователи пришли к идее получения материалов с более высокой скоростью резорбции, что может быть интерпретировано как переход к использованию фосфатов кальция с отношением $Ca/P < 1,5$.

Целью работы являлась разработка подходов к изготовлению керамических имплантатов заданной сложной формы на основе фосфатов кальция с заданным составом в диапазоне $Ca/P = 0,5-1,5$, что подразумевает использование фосфатов с конденсированными анионами, в частности пиррофосфата $Ca_2P_2O_7$ (ПФК) и полифосфатов (полиФК). Указанные фосфаты могут быть получены из растворов в аморфном состоянии в виде коллоидных суспензий.

В ходе данной работы были синтезированы аморфные осадки методом соосаждения (в качестве исходной точки был взят состав $Ca_{3-y}(P_2O_7)_y(PO_4)_{2-2y}$, $y = 2/3$, отношение $n[P_2O_7^{4-}]/n[PO_4^{3-}] = 1:1$, что соответствует ТКФ/ПФК = 1:2) по реакции:



Из полученных соединений путем термического обжига были приготовлены образцы бифазной керамики (β -ТКФ/ β ПФК):



Микроморфология аморфных осадков с субмикронным размером частиц позволила предположить равномерное распределение фаз в материале, что подтвердилось данными спектрального микроанализа.

Изучение влияния концентрации растворов и побочных продуктов (NaCl , NH_4NO_3) на состав и микроструктуру керамики показало, что наиболее целесообразным является использование аммонийных солей фосфорных кислот в качестве прекурсоров. Однако невозможность прямого получения конденсированных фосфатов дегидратацией сделало синтетический этап получения пирофосфата аммония, пирофосфорной кислоты и индивидуальных полифосфатов аммония наиболее важным этапом работы.

Были отработаны методики получения пирофосфата и полифосфатов аммония за счет использования ионно-обменных смол и фосфатов нелетучих азотистых оснований с менее выраженными основными свойствами (в литературе предложено использование меламин [1]). Особое внимание уделено синтезу циклических конденсированных фосфатов аммония, о получении, чистоте и устойчивости которых в литературе имеются довольно противоречивые сведения [2].

Завершающим этапом работы стало получение аморфных осадков фосфатов кальция с их последующим термолизом аналогично реакциям (1) и (2). Были исследованы зависимости отношения Ca/P в осадке (отношения фаз в керамике) от отношения Ca/P в растворе, изучение кинетики кристаллизации. Изучено распределение анионов в смешанноанионном аморфном прекурсором методами ЯМР, ИК-спектроскопии, ПЭМ и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 12-08-33125 мол_а_вед, 12-08-00681-а, 12-03-01025-а, 13-08-01056.

Литература

1. Sheridan, R.C. et al. // *Inorganic Syntheses*. – 1982. –V. 21. – P. 157-159.
2. Кузьменков М.И. и др. *Химия и технология метафосфатов*. – Минск: Университетское, 1985.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПОЛИНИТРОИМИДАЗОЛОВ

М.В. Ляпунова, В.С. Мальков

Томский государственный университет

Lyapunova.mari@mail.ru

Нитропроизводные имидазола обладают большой промышленной ценностью, т.к. являются промежуточными звеньями в синтезе лекарственных средств. Наличие нитрогруппы обуславливает антибиотические свойства соединений данного класса. Основная область применения лекарственных средств на основе нитроимидазолов – лечение инфекционных и грибковых заболеваний. Нитроимидазолы по биологическим свойствам и механизму действия принципиально отличаются от антимикробных препаратов других фармакологических групп, в том числе, и от производных имидазола с противогрибковым действием, в структуре которых отсутствует нитрогруппа в имидазольном цикле. Таким образом, увеличение количества нитрогрупп в молекуле вещества приводит к росту его биологической активности.

Также полинитроимидазолы в последнее время привлекли внимание как высокоэнергетические материалы [1,2]. Следует отметить, что в настоящее время существует потребность во взрывчатых веществах, имеющих хорошую термическую стабильность, нечувствительных к ударам. Тем не менее, эти требования являются во многих случаях взаимоисключающими. Например, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (ТАТБ), широко использующийся в настоящее время, не обеспечивает достаточно большой мощности [3]. На данный момент существует потребность во взрывчатых веществах, имеющих хорошую термическую стабильность и нечувствительных к ударам. Являясь компактными носителями энергии, эти соединения могут повысить эффективность и экономичность многих

технологий в различных областях техники, народном хозяйстве и оборонной промышленности.

То есть нитропроизводные имидазола применяются и в медицине, и в военно-промышленном комплексе, а также они могут служить созидательным целям в народном хозяйстве, строительстве и при добыче полезных ископаемых. Поэтому разработка технологии получения нитроимидазолов и создание производства являются актуальной задачей для экономики Российской Федерации.

Существующие методы синтеза нитрозамещенных имидазолов протекают при достаточно жестких условиях, требуют дополнительных энергетических затрат, а также использования взрывоопасных веществ и высококонцентрированных кислот в больших объемах [1]. В данной работе рассмотрено влияние различных факторов, влияющих на протекание процесса нитрования и выход нитропроизводных имидазолов. Подобраны более мягкие условия проведения процесса нитрования, способствующие уменьшению коррозионной активности среды и уменьшению времени синтеза, также был подобран нитрующий агент, в качестве которого использовался нитрат натрия, обеспечивающий выполнение вышеперечисленных условий.

Литература

1. Jadhav H.S., Talawar M.B., Sivabalan R. // J. Hazard. Mater.– 2007. – V. 143. – P. 192-194.
2. Xinfang S. // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 161. – P. 551-558.
3. Cho J.R., Cho S.G., Kim K.J., Kim J.K. A candidate of new insensitive high explosive. – Yuseong Taejon, Republic of Korea. – P. 305-600.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ NdCaCoO_4 ПРИ СИНТЕЗЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

С.А. Мальшиев, А.В. Гаршев, О.А. Шляхтин
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Malyshev.sergey.a@gmail.com

В 2011 г. впервые продемонстрированы уникальные каталитические свойства NdCaCoO_4 в реакции парциального окисления метана [1]. При 900-1000 °С он обладает стопроцентной селективностью по отношению к синтез-газу, сохраняя высокую активность при длительных временах реакции. Однако для широкого применения NdCaCoO_4 в качестве катализатора целесообразно разработать методы синтеза материалов на его основе, а также установить взаимосвязь особенностей его фазообразования с микроструктурой и каталитическими свойствами получаемого материала.

В данной работе для синтеза порошков NdCaCoO_4 использовали твердофазное взаимодействие и криогель-метод. Криогель-метод предполагает сублимационное обезвоживание замороженных продуктов соосаждения Nd^{3+} , Ca^{2+} и Co^{2+} , взятых в стехиометрическом соотношении. Для осаждения использовались растворы $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1) и $\text{KOH}+\text{K}_2\text{CO}_3$ (2). Для твердофазного синтеза (3) в качестве исходных соединений использовались Co_3O_4 , CaCO_3 и Nd_2O_3 .

С помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа установлено, что во всех трех случаях, помимо NdCaCoO_4 , наблюдается образование промежуточной перовскитной фазы $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$. При этом в случаях (1) и (2) образование смеси $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ и $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$ происходит из аморфных продуктов термического разложения и завершается при 700-800 °С. Дальнейшие различия в процессах,

протекающих в продуктах (1) и (2), связаны с различной реакционной способностью $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$, которая в случае (1) оказывается заметно выше. Это, вероятно, связано с захватом примеси Na^+ на стадии осаждения, что подтверждается данными EDX-спектроскопии, и ее последующим выделением при формировании NdCaCoO_4 , что способствует более интенсивному протеканию твердофазной диффузии. Вследствие этого образование целевой фазы $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ в методе (1) происходит уже при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к среднему размеру кристаллитов $0,1-0,2\text{ }\mu\text{м}$, тогда как в методе (2) фазообразование завершается только при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, чему соответствует увеличение размеров частиц до $0,5-1\text{ }\mu\text{м}$.

В случае твердофазного синтеза (3) образование смеси NdCaCoO_4 и $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$ происходит непосредственно из кристаллических оксидов, поэтому протекает с меньшей скоростью и завершается только при $900-1000\text{ }^\circ\text{C}$. При этом реакционная способность образующегося $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$ сопоставима с реакционной способностью перовскита, получающегося в методе (2), поэтому формирование однофазного NdCaCoO_4 происходит при схожей температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к продукту схожей дисперсности.

Литература

1. Dedov A.G., Loktev A.S., Mazo G.N., Leonova L.S., Komissarenko D.A., Mamaev Yu.A. et al. // Doklady Phys. Chem. – 2011. – V. 2, № 441. – P. 233-236.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ИОНОВ Ho^{3+} НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТИСТОКСОВОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ПРИ ИК-ВОЗБУЖДЕНИИ

О.Я. Манаширов, Е.М. Зверева, В.А. Воробьев

ООО НПФ «ЛЮМ», г. Ставрополь

oshir@yandex.ru

В последние годы одной из актуальных проблем при создании полиспектрально-чувствительных изделий, в которых необходимо иметь уникальное сочетание нескольких отличительных спектрально-кинетических признаков, является создание нового полифункционального люминофора, сочетающего спектрально-кинетические свойства ионов Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} в видимой и ИК-областях спектра в одной матрице. Ранее нами были разработаны эффективные антистоксовые люминофоры на основе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, которые обладали необходимым для практического применения комплексом спектрально-кинетических свойств [1,2]. В связи с этим возникла идея создания вышеуказанного полифункционального ИК-люминофора путем совместной активации оксисульфида иттрия ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} . Настоящая работа посвящена установлению основных закономерностей изменения интенсивности и длительности затухания видимых и ИК-полос люминесценции твердых растворов $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z)_2\text{O}_3\text{S}$ при лазерном возбуждении 940 нм в зависимости от состава и определению механизма влияния ионов Ho^{3+} на люминесценцию ионов Er^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Комплексное исследование спектрально-кинетических параметров синтезированных образцов позволило определить основные закономерности изменения интенсивности и длительности затухания стоксовых и антистоксовых полос люминесценции ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} при лазерном

возбуждении 940 нм в зависимости от состава и установить, что в исследованных системах наблюдается эффективный перенос энергии от ионов Er^{3+} к иону Ho^{3+} . Этот процесс может быть интерпретирован как процесс с фоновой диссипацией энергии, соответствующей разности энергий метастабильных уровней $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} и $^5\text{I}_7$ иона Ho^{3+} .

Сенсибилизирующее влияние ионов Ho^{3+} на люминесценцию ионов Er^{3+} в видимой области спектра, приводящее к изменению соотношения интенсивности полос излучения в зеленой и красной областях спектра, можно объяснить, по-видимому, высокой вероятностью накачки возбужденных состояний $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} вследствие передачи им энергии переходов $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ и $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} соответственно, т.к. энергии возбужденных состояний $^5\text{S}_2$ и $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ несколько выше энергии возбужденных состояний $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

На основе установленных закономерностей разработаны новые полифункциональные люминофоры $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ комплексного принципа действия, обладающие при возбуждении лазерным излучением диапазона 0,94-0,97 мкм уникальным сочетанием люминесцентных признаков.

Литература

1. Манаширов О.Я., Саттаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, №10. – С.1372-1375.
2. Манаширов О.Я., Зверева Е.М., Синельников Б.М. и др. // Вестник Северо-Кавказского гос. техн. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 59-72.

НОВЫЙ КЛАСС АНТИСТОКСОВЫХ И ИК- ЛЮМИНОФОРОВ С ЭФФЕКТИВНОЙ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

О.Я. Манаширов, Е.М. Зверева, В.А. Воробьев
ООО НПФ «ЛЮМ», г. Ставрополь
oshir@yandex.ru

Одной из актуальных проблем при разработке не имеющих аналогов новых типов полиспектрально-чувствительных изделий, в которых необходимо иметь уникальное сочетание нескольких отличительных спектрально-кинетических признаков, является создание антистоксовых и ИК-люминофоров с эффективной фотостимулированной модуляцией стационарной стоксовой и антистоксовой люминесценции. Теоретический анализ процессов, протекающих в неорганических люминофорах при двухфотонном возбуждении, позволил предположить, что для создания люминофоров с фотостимулированной модуляцией стационарной стоксовой и антистоксовой люминесценции при воздействии УФ- и видимого излучения в области 250-650 нм необходимо:

– присутствие в составе люминофора редкоземельных ионов и их пар, обеспечивающих при возбуждении излучением лазеров 790, 810, 940, 975, 1550 нм стоксовую и антистоксовую люминесценцию в области 400-2100 нм;

– присутствие в составе люминофора ионов, образующих в запрещенной зоне донорные уровни (глубокие электронные ловушки) с малой вероятностью освобождения находящихся на них электронов. Образование подобного рода ловушек может быть достигнуто за счет частичного гетеровалентного замещения катионов матрицы другими ионами, обладающими большим сечением захвата электронов;

– присутствие в составе люминофора ионов, образующих в запрещенной зоне акцепторные уровни (глубокие дырочные

ловушки). Образование подобного типа ловушек может быть достигнуто за счет частичного гетеровалентного замещения катионов матрицы другими ионами, обладающими большим сечением захвата дырок.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке вышеуказанной идеи. Комплексный анализ результатов проведенных исследований позволил экспериментально подтвердить, что подбором специальных тушителей или сенсibilизаторов пространственно расположенных вблизи редкоземельных центров свечения действительно возможно целенаправленно сформировать каналы отбора носителей заряда от центров люминесценции или наоборот притока. В обоих случаях наблюдается эффективная модуляция стационарной фотолюминесценции в видимой и ИК-областях спектра (отрицательная – тушение, положительное – синергетическое увеличение).

В процессе практической реализации вышеуказанной идеи нами был синтезирован новый класс антистоксовых и ИК-люминофоров с эффективной фотостимулированной модуляцией стационарной стоксовой и антистоксовой люминесценции на основе различных классов неорганических соединений – оксиды, фосфаты, ванадаты, сульфиды, оксисульфиды, композиционные соединения щелочно-земельных и редкоземельных элементов, имеющих как рекомбинационный, так и внутрицентральной механизм люминесценции.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТЕРБИЙ–МАГНИЙ С ГАЛЛИЕМ

А.Н. Мерзликина, Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев
Алтайский государственный университет
strucheva@chem.asu.ru

Для исследования физико-химических характеристик сплавов тербий–магний с галлием образцы готовили из металлов непосредственным сплавлением в стехиометрических соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах в муфельной печи при 800 °С. Приведение сплавов в равновесное состояние осуществлялось путем гомогенизирующего отжига при 400 °С в течение 350 ч.

Из-за высокой химической активности магния и возможной его сублимации проводили химический анализ сплавов. Содержание магния в образцах уменьшалось на 0,5–3 ат.%.

Методом калориметрии растворения при 25 °С нами были определены энтальпии растворения сплавов тербий–магний с галлием в тройных системах. По полученным значениям энтальпий растворения по закону Гесса были рассчитаны энтальпии образования сплавов.

Энтальпии образования тернарных сплавов меняются не монотонно с увеличением содержания тербия ($-308,06 \pm 0,02$)–($-161,08 \pm 0,07$) кДж/моль. Более высокое абсолютное значение энтальпии образования характерны сплавов, имеющих в своем составе твердый раствор, а также термодинамически наиболее стабильные бинарные соединения TbGa₂ (1380 °С), TbMg(855 °С).

Изменение энтальпий образования тройных сплавов тербий–магний с р-металлами III группы происходит аналогично изменениям энтальпий образования сплавов бинарных систем тербия с р-металлами III группы. Для тройных сплавов также характерно сильное взаимодействие с галлием.

Исследование кинетики окисления сплавов проводили в неізотермических условиях в интервале температур от 20 до 1000 °С. Заметное окисление сплавов в тройных системах начинается при 320-430°С. В результате окисления сплавов, образуются галлаты, оксиды галлия, магния и тербия.

В качестве причин, обуславливающих особенности окисления сплавов системы Tb–Mg–Ga, выступают фазовые и полиморфные превращения. Фазовые переходы происходят как в самом сплаве, так и в защитной пленке. При этом скорость окисления существенно возрастает, что вызвано ускорением частоты разрывов пленки в результате снижения ее механической прочности, а также увеличением скорости диффузии ионов через защитный слой в момент перестройки структуры оксидов. Кроме природы легирующего элемента и фазового состава оксидной пленки необходимо учитывать величину растворимости добавок в твердом матричном элементе.

Кривые степени превращения имеют S-образный вид. Такая форма кривых связана с характером процессов. Степень превращения сплава возрастает с увеличением содержания тербия.

По данным термогравиметрического анализа были рассчитаны значения кажущихся энергий активации и констант скорости реакций окисления сплавов при различных температурах. Расчет энергий активаций проводили по программе, предусматривающей расчет кажущихся значений энергии активации по 13 различным механизмам. Более предпочтительным для наших сплавов является механизм случайного зародышеобразования.

Анализ кинетических параметров сплавов бинарных и тройных систем показал, что для окисления сплавов требуются большие энергетические затраты. В тройных сплавах значения кажущихся энергий активации 147-158 кДж/моль имеют сплавы, содержащие твердые растворы и бинарные интерметаллические соединений.

Таким образом, введение третьего компонента приводит к упрочнению сплавов.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ - ЛЮМИНОФОРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

*Т.С. Минакова¹, В.В. Бахметьев², М.М. Сычев²,
И.А. Екимова¹, Н.С. Еремина¹, И.А. Зятиков¹,
С.П. Богданов², А.Е. Совестнов²*

¹Томский государственный университет

²Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
tminakova@mail.tomsknet.ru

Ортофосфат цинка является нетоксичным химическим соединением, что позволяет использовать люминофоры на его основе в медицинских целях в составе фармакологических препаратов, предназначенных для введения в организм, чувствительных к рентгеновскому и гамма-излучениям. Исследованы образцы люминофоров химического состава $Zn_3(PO_4)_2:Mn$, синтезированные в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте золь-гель методом при осаждении в кислой среде и в нейтральной среде с добавлением этилового спирта, с содержанием марганца 0,7 или 3 мол.% и температурой отжига 900 или 1000°C. С помощью газоадсорбционного анализатора TriStar 3020 были определены удельные поверхности образцов, лежащие в пределах 1-2,8 м²/г и оценена пористость. Распределение частиц по размеру и химический состав образцов исследованы методом РЭМ на электронном микроскопе Hitachi TM 3000. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера (5-100 мкм). Представление об общем кислотно-основном состоянии поверхности образцов люминофоров состава $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ было получено при использовании метода рН-метрии. Расположение и характер кривых, построенных в координатах

$\text{pH}_{\text{суп}} = f(\tau)$, свидетельствует о разном, но близком к нейтральному кислотно-основному состоянию поверхности изучаемых соединений, а именно, для образцов, осажденных в кислой среде, значения $\text{pH}_{\text{инс}}$ лежат в пределах 6,9-7,05, для образцов, осажденных в нейтральной среде с добавлением этилового спирта, – 7,0-7,2. Результаты индикаторного метода указывают на наличие льюисовских основных центров с $\text{pK}_a = -0,29$ и брэнстедовских основных и кислотных центров. Концентрация их и сила меняются в зависимости от условий синтеза образца.

Особенностью люминофора $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ является наличие в спектре люминесценции двух полос: «зеленой», соответствующей иону Mn^{2+} в тетраэдрической координации, и «красной», относящейся к люминесценции иона Mn^{2+} в октаэдрической координации. Показано, что спектры люминесценции образцов люминофора $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, полученных в указанных выше условиях, представляют собой широкие бесструктурные полосы, лежащие в области от 410 до 650 нм с положением максимумов 496 нм ($\lambda_{\text{возб}}=356$ нм) и 508 нм ($\lambda_{\text{возб}}=416$ нм). Исключение составляет спектр люминесценции образца, содержащего 3 мол.% марганца и отожженного при 1000°C, в котором зафиксирована широкая полоса в красной области с максимумом при 628 нм, характерная для твердых растворов на основе $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Преобладание в спектре той или иной полосы определяется концентрацией активатора и кристаллической модификацией основы люминофора (α , β или γ).

На основании проведенных физико-химических исследований выявлена взаимосвязь структурных, кислотно-основных и люминесцентных свойств изученных образцов. Получены фосфатные люминофоры $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ с разными центрами свечения и кислотно-основными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.В37.211644.

ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННО НАПЫЛЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ V_2O_5+PbO И $NiO+PbO$ НА СОСТАВ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP

*И.Я. Миттова, Н.Н. Третьяков, А.А. Самсонов,
Б.В. Сладкопеевцев, Е.В. Томина*

Воронежский государственный университет
nikos31@mail.ru

Целью данной работы явилось установление закономерности воздействия предварительно нанесенных наноразмерных слоев композиций $(V_2O_5+PbO)/InP$ (60 мол.% PbO) и $(NiO+PbO)/InP$ (52 мол.% PbO) на процесс термоокисидирования InP .

В эксперименте использовали полированные пластины фосфида индия марки ФИЭ-1А, легированного оловом, ориентации [100] с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, n-типа проводимости, обработанные полирующим травителем состава: $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 2:1:1$ в течение 10 мин и многократно промытые в бидистиллированной воде.

На модернизированной установке УВН-2М в кислородно-аргоновой атмосфере реактивным магнетронным распылением наносили слои оксидных композиций (V_2O_5+PbO) и $(NiO+PbO)$ на поверхность InP , используя составные никелево-свинцовые и ванадиево-свинцовые мишени (чистота никеля 99,35%, ванадия 99,20%, свинца 98,70%). Расстояние от мишени до подложки составляло 10 см. Контроль толщины нанесенных слоев и пленок, выращенных термоокисидированием образцов, проводили на одноволновом лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 с длиной волны 632,8 нм. Измерения проводились в 4 зонах, расчет толщины пленок обрабатывался специализированной

компьютерной программой. Толщина напыленных слоев составляла 30 ± 1 нм.

Результаты исследования образцов методом РФА на рентгеновском дифрактометре Termo-scientific ARL X'tra показали, что состав сформированных термоокисидированием гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ (60 мол.% PbO) и $(NiO+PbO)/InP$ (52 мол.% PbO) пленок меняется значительно, в зависимости от режима термоокисидирования и состава используемого композитного хемостимулятора.

На развитом этапе термоокисидирования для гетероструктуры $(V_2O_5+PbO)/InP$ были обнаружены оксиды ванадия V_2O_5 , VO_2 , что указывает на осцилляцию степеней окисления и регенерацию оксида ванадия в ходе процесса, свидетельствующие о проявлении оксидом ванадия свойств катализатора и о протекании всего процесса термоокисидирования по частично каталитическому механизму. При наличии оксида ванадия в пленках после термоокисидирования гетероструктур появляются фосфаты свинца как результат вторичного взаимодействия оксидов (на развитом этапе процесса не обнаруживается PbO). Таким образом, нанесение слоя композитного хемостимулятора (катализатор+транзистор) интенсифицирует окисление компонентов подложки, способствуя блокировке отрицательного канала собственного термоокисидирования. Замена V_2O_5 на NiO в слое композитного хемостимулятора приводит к закономерному появлению в выращенной окисидированием пленке фосфатов никеля при сохранении фосфатов индия и свинца. Особенностью является образование фосфидной фазы никеля, относительное содержание которой возрастает при увеличении параметров термоокисидирования. Оксид никеля в процессах термоокисидирования InP выступает исключительно как транзистор кислорода из-за высокой стабильности степени окисления +2 для никеля и практической невозможности перехода между степенями окисления.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 13-03-00705-а.

ОТБОР ПРОБ ГАЗА ИЗ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков

Томский политехнический университет

izhoykinda@tpu.ru

При разработке физико-химических процессов, протекающих в условиях низкотемпературной плазмы, необходима информация о составе газовой фазы [1]. При отборе газовых проб из плазмы происходят искажения состава газовой фазы как из-за введения пробоотборника, так и продолжающихся в отбираемой пробе химических реакций. Состав анализируемой пробы отличается от состава газовой фазы плазмы в точке отбора. Поэтому необходимо принимать меры по замораживанию химического состава пробы.

Для оценки искажений газового состава при отборе из плазменного потока проводили моделирование процессов теплообмена и газодинамики с помощью пакета программ ANSYS. Оценивали эффективность охлаждения в двух типах пробоотборников. При этом учитывали физико-химические процессы, протекающие при отборе проб из плазменного шнура высокочастотного факельного разряда в смеси Ar–C–O₂, при заданных полях скоростей и температур потока. Геометрические и электрофизические параметры модели задавали в соответствии с экспериментальным стендом.

В пробоотборнике также оценивали параметры высокотемпературного потока методом последовательного аналитического расчета [2].

При прохождении в цилиндрическом пробоотборнике расстояния 50 мм температура газового потока понижается до 1700 К. Таким образом, в отбираемом потоке могут продолжаться газофазные химические реакции.

Интегрирование изменения скорости потока по сечениям пробоотборника показало, что время достижения указанной температуры составляет 0,2 мс. Для достижения таких условий необходим перепад давления в 0,6 атм.

При использовании сопла Лавалю с теми же линейными размерами в качестве пробоотборника температура газового потока в конце сопла снижается до 630 К, что позволяет значительно снизить скорости химических превращений. Давление на выходе из сопла, необходимое для достижения такого условия охлаждения, составляет 0,05 атм.

Различие температуры газового потока для численного и аналитического расчета на выходе из сопла не превышает 5%. Температура, при которой скорость газового потока достигает скорости звука, равна 1430 К для численного и 1554 К для аналитического решений. Наибольшее различие температуры, определяемой по указанным методам, достигается в области диффузора. Это может быть связано с возрастанием ошибок численного расчета. Учет распределения скоростей потока вдоль оси сопла показывает, что время охлаждения потока до 630 К составляет 7,3 мкс.

Оценено влияние состава газовой смеси, скорости отбора и давления в пробоотборнике на изменение концентраций в отбираемой пробе от состава исходного плазменного потока.

Эффективное образование дисперсного углерода (существенное изменение состава газовой фазы) в плазменном потоке в смеси Ar-C-O_2 происходит в диапазоне температур 650-750 К. Температуры ниже указанных формируются соплом Лавалю за малое время при давлении менее 0,2 атм в выходном сечении сопла.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке по «Соглашению №8510 между Минобрнауки РФ и ФГБУН ИОА им.В.Е. Зуева о предоставлении гранта».

Литература

1. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А. // Известия вузов. Физика. –2013.– Т. 56. – №. 4/2. – С. 205-207.
2. Дейч М.Е. Техническая термодинамика.– М.: Энергия, 1974. – 592 с.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.Ф. Мышкин, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин

Томский политехнический университет

matay2008@bk.ru

В неравновесных плазменных системах формируются уникальные условия для осуществления физико-химических процессов: изменяются скорости реакций, становится возможным проведение процессов, не протекающих при нормальных условиях. Как правило, за счет электронного удара формируется неравновесное распределение по возбужденным состояниям. Поэтому энергия, требуемая для диссоциации молекул, может быть меньше.

Известно, что образование химической связи ограничивается принципом Паули. Без внешнего воздействия спины электронов ориентированы хаотически. Внешнее магнитное поле приводит к ориентированию спинов неспаренных электронов и их прецессии вокруг силовых линий. В магнитном поле частоты прецессии валентных электронов частиц с магнитными и немагнитными ядрами отличаются, что приводит к различной вероятности столкновений двух реагентов в реакционноспособном состоянии. Поэтому изменяется вероятность образования новой молекулы, содержащей разные изотопы.

Путем подбора изотопного состава можно получать материалы с лучшими физико-химическими параметрами. При этом необходимы методы и технологии формирования материалов с заданным изотопным составом.

Приводятся результаты исследований, связанных с поиском условий, обеспечивающих значительное отличие скоростей плазменного окисления изотопов углерода.

Для создания факельного разряда использовался стенд на основе высокочастотного генератора ВЧГ-2-4/27 (27,2 МГц, 4 кВт). Разряд возбуждался в кварцевом плазмохимическом

реакторе с графитового расходуемого электрода. Плазмообразующий газ ($\text{Ar}+\text{O}_2$) подавался тангенциально в нижнюю часть плазмохимического реактора. Газовый поток, двигаясь тангенциально вдоль оси реактора, способствует радиальному сжатию и осевому вытягиванию плазменного канала. Изменение газовой температуры вдоль оси плазменного потока в реакторе сравнительно мало. Резкое снижение температуры наблюдается за пределами кварцевого реактора. Постоянные магниты с остаточной намагниченностью 1,2 Тл располагали, так, чтобы перекрыть точку отбора газовой фазы и область закалки продуктов реакции. Изотопный состав газовой смеси анализировали на масс-спектрометре ЭМГ-20.

Отбор газовой пробы производили при помощи Г - образного кварцевого пробоотборника, установленного вертикально по оси плазменного канала из области видимого свечения плазмы за пределами плазменного реактора.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что газовую фазу продуктов реакции можно обогащать как по легкому изотопу (^{12}C), так и по тяжелому (^{13}C) углерода [1,2]. Нами показано, что изотопный эффект в плазмохимических реакциях связан с парамагнитными явлениями.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке по «Соглашению № 8510 между Минобрнауки РФ и ФГБУН ИОА им. В.Е. Зуева о предоставлении гранта».

Литература

1. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А., Хан В.А. // Известия вузов. Физика. – 2012.– Т. 55, № 11/2.– С. 348-352.
2. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А. // Известия вузов. Физика. – 2013.– Т. 56, № 4/2. – С. 205-207.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ BaTiO_3 СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

*С.В. Мякин¹, М.М. Сычев¹, Е.С. Васина¹, Т.С. Минакова²,
К.А. Фролкина², Т.В. Хамова³, О.А. Шилова³*

¹Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

²Томский государственный университет

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
sergey_mjakin@mail.ru

Полимерно-неорганические композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью необходимы для создания тонких защитных слоев в составе различных электронных устройств, в частности дисплеев и гибких люминесцентных панелей. Одними из наиболее перспективных материалов данного типа являются композиты на основе сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария (BaTiO_3), обладающего одним из наивысших значений ϵ среди неорганических материалов (~4400), и цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве полимерной матрицы с одним из наиболее высоких значений ϵ среди полимеров (до ~25). Актуальной задачей является управление функциональным составом поверхности дисперсного наполнителя, в частности формирование структуры наполнителя типа «ядро-оболочка» с особой функциональностью поверхности, обеспечивающей усиление межфазных взаимодействий по кислотно-основному и донорно-акцепторному механизму.

В данной работе была проведена серия экспериментов по модифицированию поверхности субмикронных (300-400 нм)

частиц титаната бария (НРВТ-1В, производства FujiTitanium, Япония) следующими методами: гидратацией в дистиллированной воде; формированием структур ядро-оболочка путем нанесения нанослоев (в количестве 1 мас.%) SiO_2 и его смесей с Al_2O_3 , полииононом ПИ (олигомерная соль четвертичного аммония) и гиперразветвленным полимером ГРП (четырёхлучевой полиол с 64 концевыми ОН-группами, а также нанослоев Ta_2O_5 (гидролизом TaCl_5) согласно методике, описанной в [1] с последующим отжигом при 700°C в течение 1 ч для удаления не прореагировавших компонентов; плазменным нанесением слоев MgO_x и ZrO_2 .

Измерение диэлектрических свойств композитов, полученных при введении модифицированного BaTiO_3 в количестве 40 об.% в состав матрицы ЦЭПС (ОАО «Пластполимер», $M_w \approx 55000$, $\varepsilon \approx 19$), показало, что значительный (примерно в 2 раза) рост ε композитов достигается только при осаждении слоя SiO_2 без дополнительных добавок, в то время как во всех остальных случаях диэлектрическая проницаемость композитов существенно снижается. Обнаружена четкая корреляция между ε композитов и измеренным методом адсорбции кислотно-основных индикаторов содержанием брэнстедовских нейтральных ($\text{pK}_a \sim 7,3$) и основных ($\text{pK}_a \sim 12,8$) центров (ОН-групп) на поверхности наполнителя, что свидетельствует о специфическом взаимодействии наполнителя со связующим с участием указанных центров и кислотных гидроксильных групп в составе ЦЭПС. Данная зависимость хорошо аппроксимируется уравнением Лихтенеккера $\varepsilon^a = \varphi_1 \varepsilon_1^\alpha + \varphi_2 \varepsilon_2^\alpha$, где ε_1 и ε_2 – значения ε компонентов (соответственно 4400 и 19), а φ_1 и φ_2 – их объемные доли (0,4 и 0,6), $\alpha = m_1 + m_2 \cdot Q_{(7,3+12,8)} = -1 \dots 1$ – коэффициент, учитывающий концентрацию указанных функциональных групп; m_1 и m_2 – коэффициенты.

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

*Г.И. Назарчук, С.С. Коцюда, Н.В. Столярчук,
И.В. Мельник, В.В. Слесаренко, О.А. Дударко,
В.В. Томина, Ю.Л. Зуб*

Институт химии поверхности
им. А.А.Чуйко НАН Украины
zub_yuriy@isc.gov.ua

В последнее время значительный интерес вызывают сорбенты, в первую очередь на основе диоксида кремния, с бифункциональным поверхностным слоем. Это обусловлено тем, что введение дополнительной функциональной группы позволяет вести более тонкую настройку сорбционных свойств. Обычно для их получения используется реакция гидролитической поликонденсации тетра- и трифункциональных силанов. Ее применение – в отличие от многих других методов – позволяет в одну стадию создавать бифункциональный поверхностный слой, а варьирование условий синтеза позволяет влиять на структурно-адсорбционные характеристики финальных продуктов.

В данном сообщении рассматриваются условия получения ксерогелей, содержащих в поверхностном слое аминные, тиольные и алкильные радикалы; мезопористых кремнезёмов, содержащих в поверхностном слое тиомочевинные, аминные, тиольные, (тио)фосфорильные, алкильные и арильные группы; субмикронных сфер, содержащих в поверхностном слое фторалкильные, аминные, алкильные и арильные группы, а также факторы, которые влияют на состав, строение и сорбционные свойства полученных гибридных органо-неорганических материалов.

Авторы благодарят ЦНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42) и проект НАТО (#983498) за частичное финансирование этих исследований.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂

*А.Ю. Петрова¹, О.Н. Чайковская¹, Т.Д. Малиновская²,
В.Р. Артюшин²*

¹Томский государственный университет

²Томский государственный архитектурно-строительный университет

speromeliora@sibmail.com

В настоящее время в качестве метода очистки воды и воздуха от различных загрязнений широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках, самым эффективным из которых является диоксид титана. Было показано, что фотокаталитическое окисление на TiO₂ под действием УФ-излучения происходит с высоким квантовым выходом (до 80% в газовой фазе). Однако существует проблема его закрепления на носителях. В настоящей работе эта проблема решалась для носителя, в качестве которого использовалось полипропиленовое волокно (ППВ).

Для синтеза и закрепления наночастиц TiO₂ на поверхности ППВ впервые был использован термолиз пленки 15%-ного водного раствора TiCl₃, покрывающей поверхность волокна, в условиях микроволновой обработки в СВЧ печи с выходной мощностью 1000 Вт и рабочей частотой 2,45 ГГц в течение 2-3 мин. Первоначальное содержание TiO₂ на ППВ, установленное методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии, было 4,8±0,9 мг/г. После отмывки волокон в воде стало 2,8±0,9 мг/г.

Перед использованием в фотокаталитических процессах модифицированного ППВ его промывали: брали навеску 0,025 г, заливали 5 мл H₂O и на 20 мин помещали в мешалку HeidolphMultiReax, после чего отжимали и снова заливали 5 мл H₂O. В качестве токсиканта использовался водный раствор фенола (C=5·10⁻⁴ М). В качестве источников излучения использовалась ультрафиолетовая лампа

«КАТУНЬ» (220 В, 50 Гц; $\lambda_{\text{изл}}=180-275$ нм). Электронные спектры поглощения и флуоресценции исследуемых растворов регистрировали с помощью спектрофотофлуориметра СМ2203.

Чтобы убедиться, что частицы TiO_2 закрепились на поверхности ПВМ, после промывки ПВМ отжимали и снимали спектры поглощения (рис. 1) полученного водного раствора в кварцевой кювете 1 см. Для этого в водный раствор фенола помещали ПВМ, затем эта система при перемешивании облучалась лампой. Полученный раствор исследовался на спектрофотофлуориметре. По спектрам поглощения и флуоресценции (рис. 2) фенола в воде после облучения видно, что УФ-облучение приводит к интенсивному образованию фотопродуктов в системе и, следовательно, наночастицы диоксида титана не только закрепляются на ППВ, но и могут быть использованы в фотокаталитических реакциях окисления фенола.

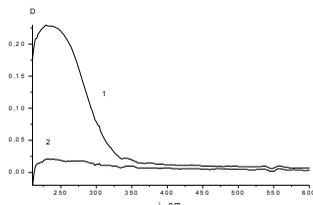


Рисунок 1 – Спектр поглощения образца от 23.10.13 в воде после 1^{ой} (1) и 2^х (2) промывок

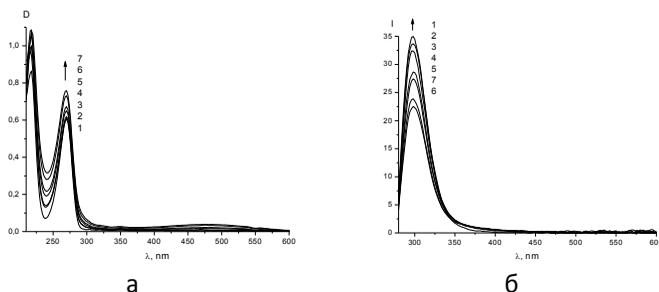


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) фенола в воде при облучении УФ лампой «Катунь»:
1 – 0 мин; 2 – 5 мин; 4 – 15 мин; 6 – 30 мин;
и в присутствии ПВМ: 3 – 5 мин; 5 – 15 мин; 7 – 30 мин

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА SnO

А.А. Пичугина, К.В. Нехай

Томский государственный университет
alina.com9@mail.ru

Один из наиболее перспективных методов получения полупроводниковых оксидов металлов является гидротермально-микроволновой синтез. К его достоинствам относят: низкую продолжительность синтеза, высокую скорость и однородность нагрева, а также возможность получать вещества с контролируемой микроструктурой.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния времени синтеза SnO в гидротермально-микроволновых условиях на его состав, структуру и фотокаталитическую активность.

Оксид олова(II) получали разложением аммиачного раствора $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в гидротермально-микроволновых (ГТМВ) условиях на установке МС-6 Вольта. Мощность излучения составляла 539 Вт, время разложения гидроксоформы олова(II) – 3-15 минут. Скорость роста давления в автоклавах заполненных раствором на 30%–1,8 атм/мин. Идентификацию полученных веществ проводили методом рентгенофазового анализа на приборе Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α -излучения. Морфологию поверхности исследовали при помощи растровой электронной микроскопии на приборе Hitachi TM 3000 с приставкой QUANTAX 70 для элементного анализа. Оценку фото каталитической активности порошков SnO проводили по модельной реакции фотодеградация азокрасителя метилового оранжевого (МО) с использованием ультрафиолетовой I₂-эксилампы (модель I₂_BD_P) с $\lambda_{\text{max}}=342$ нм. Оптическую плотность растворов МО до и после облучения измеряли на спектрофотометре марки ПЭ-5400УФ.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что за три минуты ГТМВ обработки происходит частичное разложение $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с образованием небольшого количества тетрагональных кристаллов SnO с параметрами решетки $a = b = 3,8075$; $c = 4,8455$. Увеличение времени обработки до семи минут приводит к полному разложению $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ и образованию одной фазы SnO с параметрами кристаллической решетки ($a = b = 3,8006$; $c = 4,8354$).

Качественный и количественный элементный анализ поверхности полученного SnO согласуется с данными рентгенофазового анализа ($\text{Sn}:\text{O} = 51,74:48,26$ ат.%). Как видно из рисунка, образец представляет собой тонкие четырехугольные пластинчатые кристаллы SnO размером 50–300 мкм.

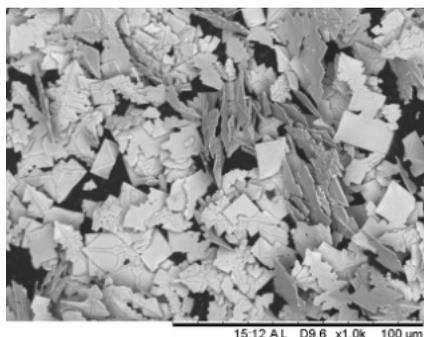


Рисунок – Морфология поверхности SnO

Исследование фотокаталитической активности SnO , полученного за семь минут в условиях ГТМВ, в реакции разложения MO показало, что он не обладает сорбционной способностью, а степень разложения MO в его присутствии под УФ-облучением один час, составляет всего 20%.

Увеличение времени синтеза SnO в ГТМВ условиях до пятнадцати минут при мощности излучения 539 Вт приводит к росту давления до значения, превышающего критическое давление работы установки МС-6 Вольта. Синтез оксида олова(II) в данных условиях не представляется возможным.

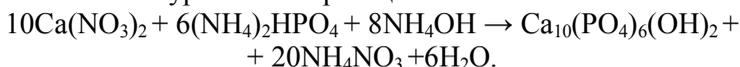
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ВЫГОРАЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко
Томский государственный университет
ly_2207@mail.ru

Синтез наноразмерного гидроксиапатита (нГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в настоящее время является весьма актуальной задачей. Это связано с высокими показателями его биологической активности, биосовместимости и улучшенными механическими свойствами относительно обычного кристаллического ГА. Керамика на основе такого нГА обладает высокой поверхностной энергией, что приводит к улучшенной адгезии протеинов и остеокластов.

В связи с этим целью данной работы являлось получение наноразмерного ГА под воздействием микроволнового излучения в присутствии различных выгорающих добавок.

В основу синтеза наноразмерных порошков гидроксиапатита положен метод осаждения его из растворов в соответствии с уравнением реакции:



В качестве выгорающих добавок (органических компонентов) в растворы реагентов были введены агар-агар (синтез 1), желатин (синтез 2), глицерин (синтез 3). По результатам рентгенофазового анализа выделенных порошков, выполненного на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение), установлено, что все образцы соответствуют фазе гидроксиапатита. Используя метод Шеррера, оценен средний размер кристаллитов; он изменяется в интервале от 21 до 24 нм для всех порошков нГА. Анализ ИК-спектров поглощения образцов, зарегистрированных на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$, выявил характеристические полосы

валентных и деформационных колебаний связей входящих в структуру частиц ГА фосфат- и гидроксо-групп.

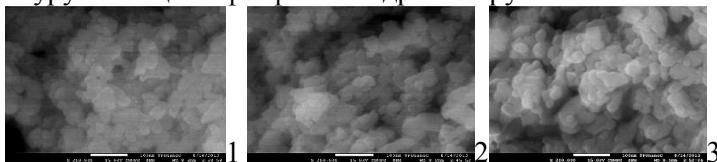


Рисунок – СЭМ-изображения поверхности порошков синтетического гидроксиапатита 1-3 (увеличение 200000 раз)

Полученные при двухсоттысячном увеличении СЭМ-изображения (сканирующий электронный микроскоп JEOL-7500FA) показывают, что синтезированные порошки нГА состоят из мелких частиц размером менее 100 нм и позволяют рассчитать (методом секущей) дисперсность синтезированных порошков ГА. Распределение частиц всех образцов ГА по размерам лежит в интервале 10-90 нм. Пикнометрическую плотность (ρ , г/см³; $V = 5$ мл) выделенных порошков ГА определяли по методу вытеснения жидкости. Значение плотности составляет $(2,60 \pm 0,07)$ г/см³. По полученным результатам измерения плотности и удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков (метод БЭТ, прибор TriStarII Micromeritics) произведена оценка размеров их частиц в предположении о сферичности формы частиц (таблица).

Таблица – Результаты оценки размера частиц порошков 1-3 по удельной поверхности

Образец	1	2	3
d, нм	47	43	52

Таким образом, результаты определения размера частиц синтезированных порошков гидроксиапатита, полученные методами РФА, СЭМ и БЭТ, хорошо согласуются между собой, учитывая приближенность оценок, и позволяют отнести порошки к наноразмерным.

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов ГА выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований ТГУ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

А.А. Редозубов, О.И. Давыдова, А.С. Краев,

А.В. Агафонов

Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

e-mail: ask@isc-rac.ru

В последние несколько лет, для получения высокоактивных электрореологических жидкостей (ЭРЖ), синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, алюмосиликаты, углеродсодержащие вещества, частицы, построенные по типу ядро-оболочка, нанокompозиты и т.д. Изучение свойств ЭРЖ является важным и значимым с точки зрения их практического применения в электроуправляемых устройствах, например, амортизаторах, муфтах сцепления, клапанах, тормозах. ЭРЖ представляют собой суспензии поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях, способные изменять свои вязкопластичные свойства при наложении внешних электрических полей, за несколько миллисекунд, переходя от состояния текучести к твердому телу. Данное явление представляет собой электрореологический эффект (ЭРЭ).

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния кристалличности диоксида титана на величину электрореологического эффекта – изменения вязкопластических характеристик суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической жидкости под воздействием электрического поля. Для получения диоксида титана использовали золь-гель метод. Кристалличность диоксида титана регулировалась различным значением рН раствора во время синтеза. Для измерения электрореологической

активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для растяжения-сжатия в условиях постоянного электрического поля. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL-метра E7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях постоянного электрического поля для диоксида титана с различной кристалличностью при напряженности поля до 5 кВ/мм. Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд: TiO_2 (pH 11,4) > TiO_2 (pH 9,8) > TiO_2 (pH 8,8) > TiO_2 (pH 7,1) > TiO_2 (pH 5,1) > TiO_2 (pH 4,7). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации материалов. Показано, что наибольшими значениями электрореологического отклика обладают системы с медленной диэлектрической релаксацией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_a.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ Mn-Zn-ФЕРРИТА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ

Е.В. Саврук, С.В. Смирнов

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники
saruk@mail.ru

Магнитные, электрические и механические свойства марганец-цинковых ферритов (Mn-Zn-ферриты) тесно связаны с их микро- и наноструктурой. На данный момент интенсивно исследуется возможность управления микро- и наноструктурой путем обработки поверхности материалов лазерным излучением и сильноточным пучком низкоэнергетических электронов [1,2].

Обработка поверхности изделий из Mn-Zn-феррита потоком низкоэнергетических электронов (10...20 кэВ) в кислородсодержащей среде приводит к выравниванию рельефа поверхности, уменьшению межзеренных и внутризеренных пор и трещин и тем самым к повышению качества и стойкости к разрушению ферритовых изделий.

Для исключения процесса деферризации (для уменьшения потерь цинка из приповерхностной области образцов) необходимо малое время воздействия электронного пучка на образец, а также переход от непрерывного режима обработки поверхности к импульсному.

Данный метод электронной обработки с соответствующей модификацией может быть перспективен для управления микро- и наноструктурой поверхности ферритовых подложек изделий микро- и наноэлектроники.

Литература

1. Саврук Е.В., Смирнов С.В. // Доклады ТУСУРа. – 2010. – Т. 21, № 1, ч. 2. – С. 123-127.
2. Саврук Е.В., Смирнов С.В., Климов А.С. // Доклады ТУСУРа. – 2012. – Т. 26, № 2, ч. 2. – С. 172-174.

РЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

*Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, П.А. Сечейко,
Е.С. Климашина*

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
t3470641@yandex.ru

Создание osteокондуктивных, биорезорбируемых керамических материалов для развития регенеративного подхода является важной задачей современного материаловедения. В качестве резорбируемых фаз рассматривают фосфаты кальция с более низким по сравнению с гидроксиапатитом (ГА) соотношением Ca/P (Ca/P=1,67). Такими фазами являются пирофосфаты кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Ca/P=1) и магния ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Mg/P=1). Присутствие фосфата магния повышает биоактивность пирофосфатной керамики, поскольку магний незаменим в процессах клеточного метаболизма, а его высвобождение из материала снижает риск возможного кратковременного повышения концентрации иона кальция в клеточной жидкости.

Целью данной работы являлось получение керамических материалов на основе пирофосфатов кальция и магния, предназначенных для замены костной ткани и обладающих повышенным по сравнению с ГА уровнем резорбируемости.

Порошковые прекурсоры для пирофосфатной керамики получали сливанием растворов, содержащих ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и HPO_4^{2-} . Раствор нитрата кальция смешивали с раствором нитрата магния в разных мольных соотношениях ((1-x) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + x $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, x=0,00; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00), а затем приливали его к 1М раствору гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Образцы, спрессованные из подготовленных порошков, обжигали в интервале температур 900-1100°C.

В работе получены высокодисперсные порошки, содержащие $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Данные порошки и порошковые смеси на их основе использовали для получения резорбируемой пирофосфатной керамики.

Получена серия керамических материалов в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, содержащая заданные (целевые) фазы пирофосфатов кальция и магния ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaMgP_2O_7 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), с плотностью 2,1-2,4 г/см³. Исследованы микроструктура (рис. 1) и поведение керамики в модельных средах. Показано, что растворимость пирофосфатных материалов выше, чем материалов на основе ГА. Уровень pH водных растворов, при выдерживании образцов в дистиллированной воде в течение 2-х суток, близок к нейтральному. Биологические исследования доказали отсутствие цитотоксичности разработанных керамических материалов.

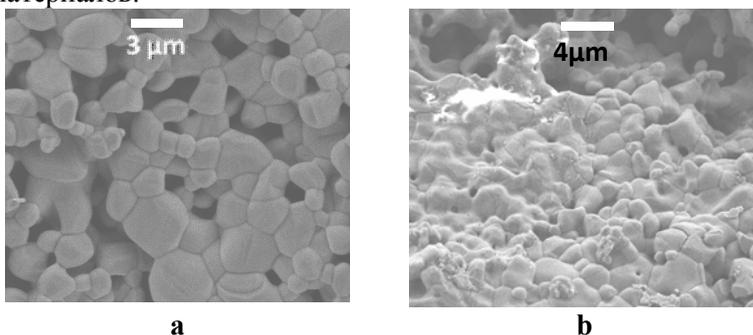


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов керамики на основе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (a) и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (b) после обжига при 1100 °С с выдержкой в течение 2 ч

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данной керамики для создания неорганической пористой основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол_а_вед.

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Л.А. Селюнина, М.С. Бабушкина
Томский государственный университет
SeluninaL@sibmail.com

Известно, что материалы на основе оксидов щелочноземельных металлов и алюминия обладают высокой термической устойчивостью, химической инертностью, механической прочностью, благодаря чему привлекают большой интерес исследователей-материаловедов. Одним из наиболее динамично развивающихся способов получения материалов с заданными свойствами является золь-гель технология, способствующая равномерному распределению компонентов в исходной смеси, улучшению фазового и гранулометрического состава, а также снижению температуры формирования конечного продукта.

Целью данной работы являлась разработка технологии получения алюминатов щелочноземельных металлов необходимого фазового и гранулометрического состава золь-гель методом.

В качестве источников металлов использовали карбонат кальция, стронция, бария и гидроксид алюминия. Роль хелатобразующего и полимеризующего агента выполняла лимонная кислота. Идентификацию соединений, полученных в результате термической обработки, проводили методом рентгенофазового анализа, морфологию поверхности и размеры частиц исследовали на растровом электронном микроскопе. Варьирование температуры отжига прекурсора от 900 до 1250 °С в течение 1-7 часов позволило получить кристаллический моноалюминат с общей формулой MA_2O_4 (где $M = Ca, Sr, Ba$) с размером частиц в диапазоне 0,1-3,0 мкм.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СЛОИ V_2O_5 КАК КАТАЛИЗАТОР ОКСИДИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ InP

*Б.В. Сладкопеев, И.Я. Миттова, Е.В. Томина,
А.А. Самсонов*

Воронежский государственный университет
dp-kmins@yandex.ru

Механизм термоокислирования фосфида индия, включающий взаимодействие между формирующимся оксидом индия и диффундирующим фосфором с образованием неокисленного индия, предопределяет металлизацию растущих оксидных пленок на поверхности InP и появление омической проводимости. Хемостимулированное окислирование фосфида индия за счет смены механизма процесса по сравнению с собственным окислированием позволяет решить эту проблему, целенаправленно изменяя состав и свойства растущих пленок.

Хемостимулированное окислирование может протекать как по транзитному, так и по каталитическому механизму. Для реализации каталитического эффекта в качестве хемостимулятора был выбран оксид ванадия(V), обладающий каталитической активностью в гетерогенных реакциях окисления и способный к быстрой регенерации высокой степени окисления (+5) активного элемента хемостимулятора (ванадия).

В результате обработки кинетических данных процесса окислирования магнетронно сформированных структур V_2O_5/InP с толщиной слоя пентаоксида ванадия 25 нм с использованием уравнения $d=(k\tau)^n$ установлено резкое снижение эффективной энергии активации (ЭЭА) процесса (30 кДж/моль) по сравнению с собственным окислированием InP (273 кДж/моль). Одновременно наблюдающееся при этом значительное увеличение темпа прироста толщины пленок (от 70% до 110% в зависимости от температуры) практически не

зависит от времени процесса и количества нанесенного на полупроводник V_2O_5 . Все вышеизложенное указывает на реализацию синхронного каталитического механизма оксидирования фосфида индия с магнетронно нанесенными слоями V_2O_5 нанометрового диапазона толщины. Спектрально-эллипсометрическое исследование сформированных пленок показывает незначительное включение индия на уровне 0,5%, что свидетельствует о практически полной блокировке диффузии неокисленного индия в оксидную пленку при термооксидировании.

При оксидировании nanoостровковых структур $(V_2O_5)/InP$, моделирующих активные центры на поверхности фосфида индия и синтезированных модифицированным методом электровзрыва проводника, на начальном этапе (в среднем до 10 мин процесса) наблюдается значительное увеличение скорости роста пленок и уменьшение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием InP . Оценочный расчет ЭЭА для изохронных сечений 5 и 10 мин оксидирования дает значения 60 и 70 кДж/моль, соответственно, что в совокупности с установленным ускорением в 50-80% позволяет сделать вывод о синхронном механизме каталитического действия островков V_2O_5 на начальном этапе процесса.

Таким образом, нанесение пентаоксида ванадия в виде наноразмерных пленок и nanoостровков непосредственно на поверхность InP приводит к реализации каталитического механизма термооксидирования, что подтверждается эллипсометрическими исследованиями и данными о фазовом составе пленок (РФА). Использование данного хемостимулятора приводит к снижению параметров процесса термооксидирования (уменьшение времени, температуры процесса) и улучшению характеристик формируемых в результате тонкопленочных гетероструктур.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 13-03-00705-а.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. Смороков

Томский политехнический университет

wolfraum@yandex.ru

Одной из проблем производства политетрафторэтилена является малоэффективная технология переработки его отходов. Отходы политетрафторэтилена (ПТФЭ) практически не поддаются регенерации, и при получении изделий более 50% произведенного политетрафторэтилена утилизируется в виде стружки.

Предложен метод, позволяющий повторно использовать отходы политетрафторэтилена, основанный на пиролизе шихты, представляющей собой смесь ПТФЭ и гидродифторида аммония (ГДФА)– NH_4HF_2 . Наличие второго компонента изменяет процесс термического разложения фторполимера и образования порошка в газообразной фторуглеродной среде.

Проведенные исследования показали, что степень конденсации продуктов термодеструкции политетрафторэтилена в среде NH_3 и HF возрастает с увеличением концентрации NH_4HF_2 в исходной шихте.

При увеличении в шихте концентрации NH_4HF_2 до 30% обеспечивается выход полезного продукта в твердую фазу более 60 мас.% от исходной навески шихты, а процент потерь, в виде газов, около 20%.

Изучена возможность совместной возгонки ПТФЭ–гексафторосиликат аммония и ПТФЭ–гексафторотитанат аммония. При совместном термическом разложении ПТФЭ и сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ при температуре 500 °С наблюдается высокая скорость процесса.

На основании проделанной работы можно сделать выводы:

1. Совместная перегонка политерафторэтилена и гидродифторида аммония позволяет регенерировать до 60% некондиционного политерафторэтилена.

2. При совместной сублимации политетрафторэтилена и гексафторотитаната аммония (гексафторосиликата аммония) образуется композит из TiO_2 (SiO_2), внедренных в полимерную структуру ПТФЭ путем смешения исходных компонентов в газовой фазе с последующей конденсацией смеси и обработкой ее раствором аммиака. Данные композиты представляют практический интерес в области создания новых конструкционных материалов.

**РОЛЬ ДВУХЗАРЯДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В
ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ
 $Y_{1-x}M_xFeO_3$ (M = Ca, Sr, Ba, Zn)**

*Д.О. Солодухин¹, И.Я. Миттова¹, В.О. Миттова²,
М.В. Кнурова¹, Н.А. Тьен³*

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежская государственная медицинская
академия им. Н.Н. Бурденко

³ Хошиминский государственный педагогический
университет, Хошимин, Вьетнам
solodukhin@chem.vsu.ru

Нанокристаллический ортоферрит иттрия представляет собой магнитомягкий ферромагнитный материал. Твердые растворы на его основе имеют высокую скорость движения доменной границы, позволяющие с успехом применять их в качестве элементов памяти в логических устройствах и приборах. Одной из проблем является уменьшение размера частиц для повышения плотности магнитной записи. Допирование двухзарядными ионами позволяет изменить магнитные характеристики материала такие, как намагниченность и коэрцитивная сила.

В качестве метода синтеза был выбран золь-гель синтез. Этот метод обладает рядом достоинств, которыми обусловлен его выбор: возможность формировать высокодисперсные порошки с узким распределением частиц по размерам, высокая гомогенность образующихся частиц, простота и технологичность.

Синтезированные золь-гель методом нанокристаллические порошки $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$) согласно данным РФА представляют собой однофазные продукты со структурой перовскита. При $x=0,35$ наблюдается образование второй фазы ($Y_3Fe_5O_{12}$), таким образом, предельное замещение иттрия кальцием соответствует значению x ,

лежащему между 0,3 и 0,35. Согласно данным РФА и ПЭМ размеры сформированных частиц лежат в диапазоне 25-50 нм, при этом средний размер частиц уменьшается с ростом содержания кальция. Замещение иттрия кальцием увеличивает его намагниченность: в магнитном поле 640 кА/м $YFeO_3$ (0,049 Ам²/кг) < $Y_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$ (0,070 Ам²/кг) < $Y_{0,8}Ca_{0,2}FeO_3$ (0,078 Ам²/кг) < $Y_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$ (0,148 Ам²/кг). При этом коэрцитивная сила уменьшается в ряду: $YFeO_3$ (3,66 кА/м) > $Y_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$ (3,36 кА/м) > $Y_{0,8}Ca_{0,2}FeO_3$ (3,32 кА/м) > $Y_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$ (2,84 кА/м).

Для нанопорошков $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3) наблюдается картина аналогичная $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$, синтезированные образцы представляю собой однофазные продукты, вторая фаза выделяется при x=0,35. Размеры частиц находятся в диапазоне 55-35 нм и так же падают с ростом содержания стронция. Намагниченность уменьшается с ростом содержания стронция $Y_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$ (0,12 Ам²/кг) < $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (0,06 Ам²/кг) < $Y_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ (0,45 Ам²/кг). Коэрцитивная сила уменьшается: $H_c = 3,86$ кА/м и 5,15 кА/м для x = 0,1 и 0,3, соответственно.

В случае $Y_{1-x}Ba_xFeO_3$ (x = 0,05; 0,1) примесные фазы образуются уже при x=0,15. При степени допирования x = 0,05 отмечается увеличение удельной намагниченности ($H_c = 3,2$ кЭ, $M = 0,4$ А·м²/кг). Для x = 0,1 наблюдается значительное увеличение удельной намагниченности и уменьшение коэрцитивной силы ($H_c = 1$ кЭ, $M = 4$ А·м²/кг). Характер кривой намагниченности отвечает материалу, сочетающему в себе одновременно магнитомягкие и магнитожесткие свойства.

Для нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ сформированы образцы с x = 0,05; 0,1, представляющие собой однофазные продукты со структурой перовскита. Размер частиц по данным РФА и ПЭМ 40-50 нм. Исследование магнитных свойств продолжается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА И ОКСИДА ВИСМУТА(III)

В.Э. Суровая¹, Л.Н. Бугерко

¹Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева

Кемеровский государственный университет

epsur@kemsu.ru

Выяснение особенностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов, представляет интерес в связи с необходимостью создания прочного физико-химического фундамента наноструктурированного состояния вещества.

В работе представлены результаты измерений контактной разности потенциалов (КРП) между относительным электродом из платины, пленками висмута и оксида висмута(III) до и после тепловой обработки при $T = 673$ К в атмосферных условиях и в вакууме ($P = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^5$ Па) на экспериментальном комплексе.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3-100 нм) пленок висмута на подложки из стекла (ГОСТ 9284-59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров.

Контактную разность потенциалов между образцами висмута, оксида висмута(III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 673$ К в интервале давлений ($P = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^5$ Па), на экспериментальном комплексе, используя модифицированный метод Кельвина.

В ходе исследований было установлено, что КРП для образцов висмута и оксида висмута практически не зависит от изменения давления в экспериментальной ячейке. Предварительный прогрев пленок висмута в вакууме при 673 К приводит к значительному уменьшению значений КРП. Причем, значения КРП для пленок висмута, подвергнутых предварительной тепловой обработке в вакууме, практически совпадают со значениями КРП измеренными для пленок Bi_2O_3 . При термической обработке пленок Bi_2O_3 в вакууме КРП незначительно уменьшается.

Формирование на поверхности пленок висмута оксидного слоя Bi_2O_3 , а также десорбция адсорбированных на поверхности пленок Bi_2O_3 донорных газов приводят к изменению значений КРП. Наличие поверхностных уровней приводит к зарядению поверхности полупроводника. От заряда поверхности зависит работа выхода полупроводника, кроме того, работа выхода зависит и от степени заполнения поверхности адсорбированными частицами и от их природы.

Термоэлектронная работа выхода висмута меньше термоэлектронной работы выхода оксида висмута(III). На основании полученных данных была рассчитана напряженность электростатического поля в пленке в системе $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$ по формуле:

$$E = V_{\text{КРП}} / d,$$

где $V_{\text{КРП}}$ – контактная разность потенциалов; d – толщина слоя Bi_2O_3 .

Таким образом, расчетная напряженность электростатического поля на границе контакта $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$ (для пленок висмута различной толщины) составляет $\sim 10^6$ В/см и уменьшается на наружной поверхности оксидного слоя по мере увеличения толщины (d) оксидной пленки.

Полярность $U_{\text{ф}}$ соответствует положительному знаку со стороны оксида висмута(III). Генерация $U_{\text{ф}}$ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок висмута гетеросистем $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$, переходы носителей заряда, на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения.

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ

А.А. Сухорукова, А.М. Клепова

Кемеровский государственный университет

epsur@kemsu.ru

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры наноразмерной толщиной. Галлий (Ga) благодаря низкой температуре плавления и высокой температуре кипения используется для изготовления высокотемпературных термометров и манометров, электроплавких предохранителей и пожарных сигналов. Галлиевые оптические зеркала отличаются высокой отражательной способностью и устойчивы при высоких температурах. Небольшие добавки галлия и оксида галлия при варке стекол обладают способностью увеличивать коэффициент преломления стекла и применяются, поэтому в производстве оптических стекол и зеркал. Галлиевые оптические зеркала отличаются высокой отражательной способностью и устойчивы при высоких температурах [1,2].

В данной работе представлены результаты исследований оптических свойств наноразмерных пленок галлия ($d=2-55$ нм) до и после термообработки при $T = 573-623$ К в атмосферных условиях.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок галлия на подложки из стекла (ГОСТ 9284–59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Наноразмерные пленки галлия подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка-3П». Оптические свойства (спектры поглощения и отражения) регистрировали в диапазоне длин волн 190-1100 нм на спектрофотометре «ShimadzuUV-1700» [3].

В процессе измерений оптических свойств наноразмерных пленок галлия, до и после тепловой обработки в атмосферных

условиях, было установлено, что спектры поглощения и отражения, зависят от первоначальной толщины пленок галлия, температуры и времени воздействия.

Анализируя спектры поглощения и отражения пленок Ga, можно отметить, что при увеличении времени термообработки оптическая плотность уменьшается во всем исследуемом диапазоне (190-1100 нм). По мере увеличения времени теплового воздействия на пленки галлия наблюдается смещение края полосы поглощения в коротковолновую область. Это может быть связано с модификацией пленок галлия в оксид Ga₂O₃ при взаимодействии с кислородом окружающей среды.

Исходя из полученных результатов (гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок галлия разной толщины, до и после теплового воздействия при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. В результате анализа кинетических кривых степени превращения установлено, что степень превращения наноразмерных пленок галлия (d=7 нм) при T=623 К достигает единицы за $\tau = 1800$ с.

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2009. – 414 с.
2. Химический энциклопедический словарь / ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2003. – 792 с.
3. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Суевая В.Э., Бин С.В. // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 4. – С. 702-709.

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА

А.А. Сухорукова

Кемеровский государственный университет

epsur@kemsu.ru

Изучение закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях кобальта и на его поверхности, представляется необходимым как для выяснения процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [1,2].

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках кобальта различной толщины ($d = 2-35$ нм) в зависимости от температуры ($T = 473-873$ К) и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па). Наноразмерные пленки кобальта подвергали термической обработке в интервале температур 473...873 К. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700» спектрофотометрическим методом.

Термическая обработка наноразмерных пленок кобальта приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 250...1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 190...250$ нм значений оптической плотности образца, формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится

при $\lambda \approx 309$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 4$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида кобальта(III) [3]. Поэтому было сделано предположение, что при термической обработке происходит модификация пленок кобальта в оксид кобальта(III) при взаимодействии с кислородом окружающей среды.

По мере увеличения температуры обработки закономерные изменения спектров поглощения пленок кобальта сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов).

По полученным результатам были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ по формуле:

$$\alpha = (A_{Co}^1 - A_{обр.}) / (A_{Co}^1 - A_{Co_2O_3}^1),$$

где A_{Co}^1 , $A_{Co_2O_3}^1$ – предельные значения оптической плотности пленок кобальта и оксида кобальта(III) при $\lambda = 720$ нм; $A_{обр.}$ – оптическая плотность пленки кобальта.

Степень термостимулированного превращения пленок кобальта с увеличением температуры (при одинаковой толщине) и уменьшением толщины пленок кобальта (при одинаковой температуре) возрастает.

Литература

1. Суровой Э.П., Сухорукова А.А., Сирик С.М. // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 105-109.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
3. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК

$\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ И $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова

Томский государственный университет

Chalipova@mail.ru

В настоящее время все больше внимания уделяется исследованиям, направленным на создание тонкопленочных материалов на основе CeO_2 , которые широко используются при изготовлении противоэлектродов электрохромных устройств и газовых сенсоров. Целью работы являлось установление влияния процессов формирования пленкообразующих растворов (ПОР) на морфологию и свойства тонкопленочных материалов на основе CeO_2 с добавками SiO_2 и SnO_2 , полученных золь-гель методом.

Пленки $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ получали из предложенных нами ранее ПОР [1,2] на основе 96 мас.% этилового спирта, нитрата церия(III) и салициловой кислоты (Sal), с добавкой хлорида олова(IV) (ПОР № 1) или тетраэтоксисилана (ТЭОС) (ПОР № 2) на кремниевых и стеклянных подложках.

Методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр Nicollet-6000) определили, что ПОР № 1 представляет собой спиртовой раствор нитрата гидроксосалицилата церия(III) и хлорида гидроксосалицилата олова(IV), которые образуются за счет процесса гидролиза соответствующих солей и реакции комплексообразования. Анализ ИК-спектров ПОР № 2 показал, что помимо полос колебаний связей, характерных для нитрата гидроксосалицилата церия(III), присутствуют также полосы колебаний связей Si–O–Si, соответствующие продуктам поликонденсации ТЭОС. Методом вискозиметрии (вискозиметр ВПЖ-2), по изменению констант Джонса – Дола во времени, установили, что формирование ПОР №1 происходит преимущественно за счет электростатического взаимодействия комплексных ионов. При формировании

ПОР №2 основную роль играют процессы поликонденсации, что подтверждено значением рассчитанной константы скорости лимитирующей стадии.

Результаты термического анализа (анализатор STA 449) показали, что термическая деструкция исследуемых ПОР протекает стадийно. Процессы идут последовательно и завершаются при температуре 600 °С. В результате термолиза ПОР формируются смеси оксидов: оксида церия(IV) кубической модификации с оксидом олова(IV) структуры рутила и оксида церия(IV) с аморфной фазой оксида кремния(IV), что подтверждено результатами рентгенофазового (дифрактометр XRD-6000) и микрорентгеноспектрального (микроанализатор ShiftED 3000) анализов.

В работе установили, что введение добавок SnCl₄ или ТЭОС в ПОР на основе Ce(NO₃)₃-Sal оказывает влияние на процессы его формирования, изменяя силу электростатического взаимодействия ионов в растворе (ПОР №1) и образуя молекулярный каркас (ПОР №2). Увеличение содержания SnO₂ в пленках оксида церия(IV) одной толщины не оказывает влияния на морфологию их поверхности, но изменяет плотность покрытий. Увеличение содержания SiO₂ в пленках оксида церия(IV) приводит к более равномерному распределению CeO₂ по поверхности подложки и повышению пропускающей способности пленок в видимой области спектра. Пленки 20 мас.% CeO₂-80 мас.% SiO₂ (d = 60 нм) обладают максимальным значением пропускания 94% и могут быть использованы при изготовлении противoeлектронов электрохромных устройств.

Литература

1. Козик В.В., Халипова О.С., Кузнецова С.А., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // ДАН, серия «Химия». – 2012. – Т. 444, № 2. – С. 172-175.
2. Халипова О.С., Кузнецова С.А. // Неорганическая химия. – 2013. – Т. 58, № 8. – С. 1005-1010.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ХРОМФОСФАТНЫМИ ПИГМЕНТАМИ

С.В. Чуппина, М.В. Ларина, Г.А. Воронин

Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)

mary_larina@mail.ru, tchoup@rambler.ru

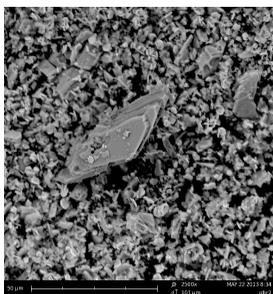
Исследования в области наполненных полимерных систем, в том числе и наполненных полимерных покрытий (Пк), показали, что введение минеральных пигментов и наполнителей позволяет регулировать важнейшие свойства композиционных материалов – деформационно-прочностные, изолирующие, противокоррозионные, а также придавать Пк специальные свойства.

Физико-химические основы технологии градиентных органосиликатных Пк (ОСПк) базируются на закономерностях взаимосвязи «состав–технология изготовления и применения– структура– свойства материала», определяющих область применения, эксплуатационную надежность и долговечность материалов [1].

В виду необходимости сочетания в одном ОСПк множества функциональных слоев: поверхностного низкоэнергетического, противокоррозионного и адгезионного, задача введения новых пигментов, изменение существующих рецептур является непростой.

Необходимо при введении пигмента улучшить имеющиеся свойства Пк, возможно придать новые свойства, не повышая при этом свободную поверхностную энергию Пк.

Целью данной работы является создание гидрофобного ОСПк с использованием синтезированного [2] хромфосфатного пигмента, придающего Пк необходимые свойства: гидрофобность, грибостойкость при сохранении теплостойкости, укрывистости и адгезии Пк к подложкам.



а) увеличение x 2550 крат



б) увеличение x 5200 крат

Рисунок – СЭМ (фирмы Phenom pro X, Голландия)
синтезированного хромфосфатного пигмента

Установлено, что хромфосфатный пигмент представляет собой частицы размером от 2 до 50 мкм с ярко выраженной слоистой структурой. Пигмент хорошо совмещается с компонентами ОС композиции, при его использовании возможно получение суспензий с высокой степенью дисперсности.

Показано, что при использовании синтезированного пигмента могут быть получены ОСПк светло-зеленого цвета с высокими физико-механическими, защитными и электроизоляционными свойствами (удельное объемное сопротивление Пк $\rho_v = 8,3 \cdot 10^{10}$ Ом), теплостойкостью не менее 400 °С, необходимыми энергетическими характеристиками поверхности (поверхностная энергия $\gamma_s = 20,2$ мДж/м²), что позволяет прогнозировать наличие фунгистатических свойств у нового гидрофобного ОСПк.

Литература

1. Чуппина, С.В. // Физ. и хим. стекла. – 2006. – Т. 32, № 2. – С. 339-351.
2. Чуппина, С.В., Жабрев В.А., Ларина М.В., Воронин Г.А. // Неделя науки 2013: сб. тезисов. – СПб., 2013. – С.115-116.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА

А.Н. Шамсутдинова

Томский государственный университет
selenet_1408@mail.ru

Комплекс модифицирующих свойств наноструктурного углерода (НСУ) обуславливает повышенный интерес ученых к поиску новых областей для его применения. Актуальным направлением среди множества проводимых исследований является анализ процессов, протекающих при взаимодействии НСУ с органическими растворителями, в том числе смесового состава. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния наноструктурного углерода на свойства товарного бензина.

В качестве объекта исследования был выбран НСУ, пропитанный товарным бензином марки АИ-95. Термический анализ высушенных при комнатной температуре образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos в области температур 20-900°C со скоростью нагрева 10°C/мин в инертной атмосфере. Анализ бензина проводили с помощью газожидкостной хроматографии на приборе «Chrom-5».

При нагревании исследуемых образцов до 160 °C происходит удаление воды, что подтверждается данными масс-спектрометрии (рисунок). В интервале температур 300-460 °C на ДСК-кривой отмечается экзотермический эффект, обусловленный протеканием процесса расщепления связи между атомами углерода, несущими ОН-группы в 1,2-этиленгликоле. В этом случае можно говорить об образовании оксониевого иона $\text{H}_2\text{CCH}=\text{OH}^+$ [1]. Дальнейшее нагревание образца до 560 °C сопровождается потерей массы на 2,21% и появлением в масс-спектре углеводородных ионов с

массовыми числами 36 и 38, которые идентифицированы как производные дизамещенных циклогексена и бензола, соответственно.

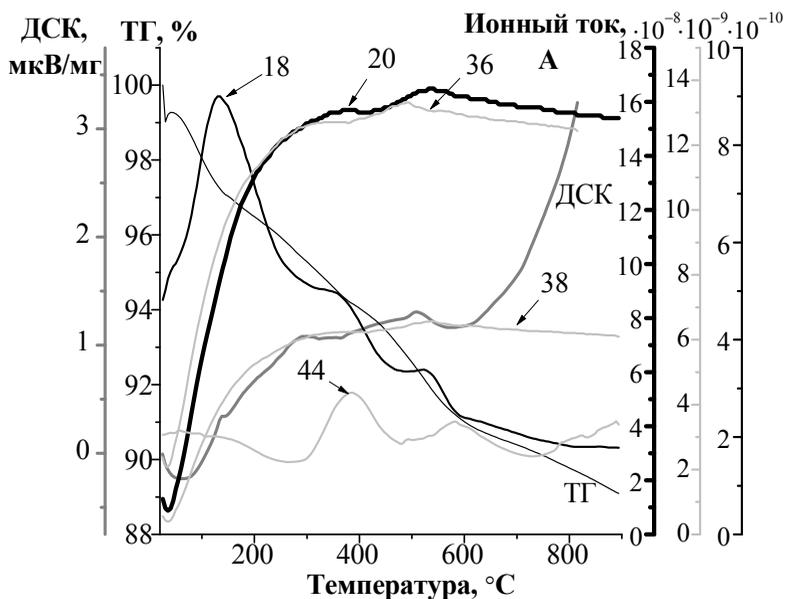


Рисунок – Термограмма и масс-спектрограмма НСУ, пропитанного товарным бензином марки АИ-95

Анализ данных хроматографических исследований бензина, модифицированного наноструктурным углеродом, позволил установить повышение его октанового числа на 4 пункта.

Таким образом, установлено, что НСУ обладает модифицирующим свойством в отношении органических растворителей смесового состава.

Литература

1. Вульсов Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Д. Япрынцев¹, А.Е. Баранчиков², В.К. Иванов^{1,2}

¹Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
yaprynsev@mail.ru

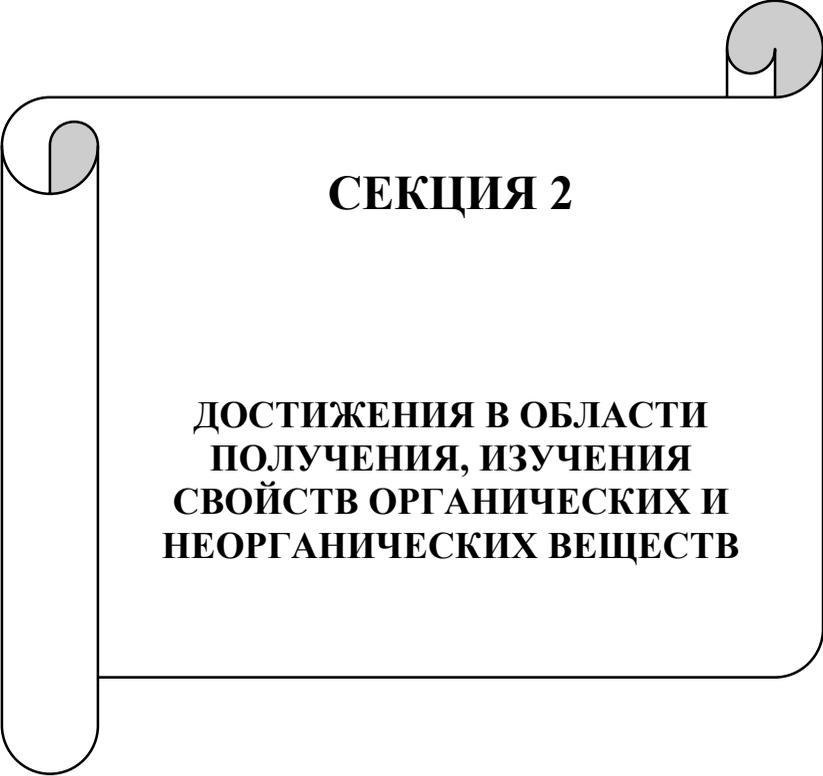
Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и, с точки зрения структурных особенностей, во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ) и являются вторым (после СДГ) примером слоистых анионообменных соединений. Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой $M_2(OH)_5X \cdot nH_2O$, где М – ион редкоземельного элемента, Х – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев состава $[M_2(OH)_5(H_2O)_n]^+$, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы различных органических и неорганических кислот. Известные методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксо соединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилен тетрамина (ГМТА) при температуре 90-100°C. В этих условиях происходит гомогенный гидролиз ГМТА с образованием гидроксида аммония, который и выступает в качестве осадителя. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ в присутствии щелочей или триэтиламина с использованием гидротермальной обработки. К основным недостаткам существующих методов синтеза данных соединений относится большая продолжительность процессов их получения, а также низкий выход реакции (10-20%).

Указанные особенности этих соединений открывают путь к созданию на их основе ряда гибридных полифункциональных материалов. Целью данной работы является разработка нового эффективного метода получения слоистых гидроксосоединений иттрия, основанного на использовании гидротермально-микроволновой (ГМТВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина.

Синтез слоистых гидроксосоединений иттрия (СГИ) проводили следующим образом. К 0,1 М водному раствору $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ прибавляли 1 М водный раствор $NaNO_3$ и заданное количество ГМТА. Полученную смесь доводили до объема 30 мл и подвергали ГМТВ обработке при различной температуре и в течение различных промежутков времени. Результаты рентгенофазового анализа показали, что наибольшей кристаллическостью обладают СГИ, подвергнутые гидротермально-микроволновой обработке при 180 °С в течение 30 мин. Увеличение/уменьшение температуры синтеза, при одновременном уменьшении/увеличении его длительности, а также увеличение длительности при неизменной температуре приводит к образованию менее кристаллических продуктов. По результатам СЭМ показано, что в результате высокотемпературной ГМ обработки (> 180 °С) СГИ образуются в виде структур, представляющих собой гексагональные пластинки размером ~2 мкм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером ~10 мкм. Отметим, что независимо от условий синтеза все полученные СГИ обладают высоким выходом, который приближается к теоретическому.

Таким образом, использование предложенного подхода позволяет значительно сократить продолжительность получения конечных слоистых соединений (в ~10 раз) и значительно увеличить выход реакции (на ~60-80%). Указанный метод не имеет аналогов и может быть распространен на синтез других неорганических материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907, № 11-03-00828).



СЕКЦИЯ 2

**ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ПОЛУЧЕНИЯ, ИЗУЧЕНИЯ
СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

А.Н. Афаньков, В.В. Коньшин, В.К. Козлова
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»
vadandral@mail.ru

В последнее время при производстве строительных материалов большое внимание уделяется использованию отходов различных производств, в том числе и химических. Одним из часто используемых отходов являются сульфатосодержащие отходы (фосфогипс, борогипс и т.д.). Применение данных материалов ограничивается разработкой технологий производства гипсовых вяжущих. При этом основным технологическим процессом является обжиг, в процессе которого происходит выделение вредных веществ в окружающую среду.

Другим многотоннажным отходом, не нашедшим широкого применения, являются золы ТЭЦ некоторых месторождений (например, Канско-Ачинского угольного бассейна), которые не могут быть использованы в качестве самостоятельного вяжущего (или добавки к вяжущему) из-за содержания большого количества свободного, пережжённого СаО.

Нами предлагается совместное использование сульфатосодержащих отходов и золы для производства гидравлических вяжущих. Проведённые исследования показали возможность применения отходов без их предварительной обработки.

В ходе проделанной работы были получены смеси, содержащие в своём составе 70-80% золы и 20-30% сульфатосодержащих отходов. Анализ прочностных характеристик (предел прочности на сжатие до 14,1 МПа на

14 сутки) показал, что полученные составы могут быть использованы при производстве сухих строительных смесей различного назначения, закладочных смесей и их аналогов.

О РАСТВОРЕНИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Д.Б. Абжанова, А.Ю. Годымчук

Томский политехнический университет

adb_a@mail.ru

Наночастицы никеля и его соединений получают все более широкое применение практически во всех отраслях промышленности, благодаря его уникальным свойствам (высокий уровень поверхностной энергии, высокий магнетизм, низкая температура плавления, большая удельная поверхность и др.). Более того, благодаря размеру, наночастицы Ni могут легко проникать в биологические системы в результате их производства и использования.

При работе с нанопорошками основным путем проникновения частиц в организм человека является респираторный тракт. При известной высокой токсичности никеля [1], возникает вопрос о биологической опасности для персонала и окружающей среды при контакте с наноразмерными частицами. В настоящей работе показана высокая степень растворения наночастиц никеля в физиологических растворах и предложен химизм его растворения.

Объектом исследования являлись электровзрывные наночастицы Ni (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Содержание металла составляло 94 мас.%, среднеарифметический размер частиц – 77,5 нм, удельная поверхность – 6,61 м²/г.

Для приготовления суспензий в работе использовали следующие физиологические растворы:

1. Синтетический раствор слюны (SS, состав: NaCl – 8,77 г/л; $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 1,71 г/л; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,55 г/л; pH = 6,9) [2].

2. Простейший легочный раствор (SLF, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 20 г/л, pH = 3,0).

3. Дистиллированная вода (DW, pH = 5,3).

В работе в термостатируемом режиме выдерживали наночастицы Ni в приготовленных физиологических растворах, затем после разделения фаз центрифугированием (Centrifuge 5702 Eppendorf, Германия) определяли концентрацию Ni^{2+} в растворе фотоколориметрическим методом (спектрофотометр PD-303 Apel, Япония). Результаты использовали для расчета степени растворения наночастиц никеля.

Экспериментальные результаты показали, что параметры растворимости наночастиц Ni (скорость растворения, концентрация растворенного продукта, степень растворения, механизм) зависят от состава физиологического раствора. Определено, что степень растворения наночастиц никеля через 24 ч составляет 98% в синтетической альвеолярной жидкости, 62,8% в синтетической слюне и 58,3% в воде.

Предложен механизм растворения электровзрывных наночастиц никеля, включающий растворение энергонасыщенной оксидной пленки никеля, образующейся в насыщенной кислородом синтетической слюне, а также образование комплексов в альвеолярной жидкости.

Было определено, что в синтетической альвеолярной жидкости наиболее вероятно образование гидроксоникелата никеля.

Литература

1. Zhao J., Shi X., Castranova V., Ding M. // Environmental pathology toxicology oncology. – 2009. – V. 28. – P. 177-208.
2. Marques M.R.C., Loebenberg R., Almukainzi M. // Dissolution Technologies. – 2011. – V. 8. – P. 15-28.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО СВЧ ПЛАЗМЕННЫМ ПИРОЛИЗОМ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*В.Б. Антипов, Ю.В. Медведев, С.А. Фирсов,
Ю.И. Цыганок*

Сибирский физико-технический институт ТГУ
antipov50@mail.ru

Одним из главных признаков наноматериалов, определяющим их применение в технике, является большая величина соотношения поверхность/объем, в силу чего они обладают высокой реакционной активностью. К числу таких материалов относятся наноуглерод в формах нанотрубок, наноалмазов, графенов и т.п. Высококачественные сорта наноуглерода типа нанотрубок широко применяются в исследованиях, однако, массовое применение для модификации свойств композитных материалов сдерживается высокой ценой нанотрубок. Низкосортные разновидности наноуглерода могут эффективно конкурировать с ними, производя аналогичные модифицирующие эффекты при большей концентрации. При этом эффект может быть достигнут при меньшей конечной себестоимости продукта.

Разработанная авторами, технология получения наноуглерода из природного газа путем разложения в плазме СВЧ разряда [1] относится к наименее затратным технологиям. Расход электроэнергии составляет около 100 кВт-час на 1 кг продукта, исключено применение катализатора и буферного газа. Для сравнения, в альтернативных технологиях энергозатраты составляют 600-1000 кВт-час на 1 кг, расход катализатора достигает 10% массы продукта, разбавление буферным газом – 70%. Себестоимость 1 кг продукта может составлять 250-300 руб.

Продукт, получаемый СВЧ пиролизом, представлен в основном двумя фракциями. Более плотная фракция, конденсирующаяся в области разрядного электрода, содержит конгломерат многостенных нанотрубок толщиной порядка 50 нм. Температура сгорания достигает 900 °С. Пылевидная фракция, конденсирующаяся вне разряда, содержит чешуйчатые структуры с характерными размерами 10-100 нм и температурой сгорания 650 °С.

Высокая дисперсность углеродного продукта позволяет использовать его для придания токопроводящих свойств полимерным материалам и лакокрасочным покрытиям при расходе в несколько раз меньшем, чем при использовании технического углерода. Успешно испытаны композиционные экраны для защиты от СВЧ излучения.

При оценке влияния порошка мелкодисперсного углерода на несущую способность смазки в подшипниках скольжения было установлено, что добавка на уровне долей процента повышает допустимую нагрузку (порог пробоя масляной пленки и возникновение задира) не менее чем в 2 раза. Это результат находится на уровне типичном для нанодобавок, т.е. подтверждает высокую дисперсность углеродного продукта.

Добавки мелкодисперсного углерода на уровне менее 0,1% способны увеличивать прочность цементных смесей. Предварительные эксперименты показали, что прочность цементно-песчаных образцов увеличивается на 15-25%. Ввиду гидрофобности мелкодисперсного углерода его суспензию получали УЗ обработкой в присутствии ПАВ.

Таким образом, полученный по предлагаемой технологии наноуглерод имеет перспективы применения в различных областях техники при конкурентоспособной низкой цене.

Литература

1. Антипов В.Б., Медведев Ю.В., Фирсов С.А., Цыганок Ю.И. // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – № 2(24), часть 2. – декабрь 2011. – С. 7-9.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА, ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ

*А.И. Апарнев¹, И.А. Кашир¹, Л.И. Афонина^{1,2},
А.Г. Баннов¹, Н.Ф. Уваров^{1,2}, Б.Б. Бохонов²*

¹Новосибирский государственный технический университет, ²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
apaliv@mail.ru

Наноконпозиты на основе диоксида олова с различными добавками, обладающие высокой удельной электрической емкостью, могут быть использованы в качестве анодных материалов литиевых аккумуляторов. Недостатком полученных материалов является относительно высокая температура синтеза и, в связи с этим, относительно большой размер зерен компонентов композита. Известно, что углеродно-оксидные наноконпозиты могут быть использованы в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

Целью настоящей работы являлся золь-гель синтез наноконпозитов в системе $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ и комплексное исследование их физико-химических свойств. В качестве прекурсоров для получения конпозитов $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ выбраны $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которые растворяли в 1 М растворе хлороводородной кислоты при атомном отношении $\text{Sn}:\text{Co} = 1:1$. Осаждение золь проводили добавлением 1 М раствора аммония гидроксида до $\text{pH} = 5\text{-}6$. Полученный объемный аморфный осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и отжигали при температурах от 100 до 1000 К. Фазовый состав и микроструктуру порошков изучали методом рентгеновской дифракции на приборах BrukerD8 Advance и ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Средний размер зерен кристаллических фаз оценивали по уширению рефлексов на

дифрактограммах с помощью формулы Шеррера. Исследование термических свойств образцов проводили на системе синхронного термического анализа NETZSCHJupiterSTA 449C сопряженного с масс-спектрометром QMS403CAëolos (TG-QMS) в потоке аргона (99,999%). Поверхностные свойства порошков изучали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе статического типа QuantachromeNova 1000e. Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на воздухе в интервале температур 20-600 °С на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц – 1 МГц. Электрохимические свойства изучали методом циклической вольтамперометрии.

Методом совместного осаждения из солянокислых растворов был получен двойной гидроксид $\text{CoSn}(\text{OH})_6$, кристаллизующийся в виде кристаллитов размером 1 мкм. Структура гидроксида остается стабильной до температуры 250 °С. При нагревании этого соединения выше 250 °С происходит эндотермический процесс дегидратации с образованием псевдоморфозы, состоящей из сросшихся наночастиц рентгеноаморфного продукта. При нагревании выше температуры 650 °С (температуры, при которой на кривых ДТА наблюдается экзотермический эффект) на дифрактограммах наблюдается появление рефлексов, соответствующих фазам SnO_2 и Co_3O_4 с размером частиц 5 и 8 (± 2) нм, соответственно. При дальнейшем прокаливании при 800 °С размеры зерен обеих фаз возрастают, особенно для Co_3O_4 . Нагревание до 1000 °С приводит к образованию новой фазы SnCo_2O_4 со структурой шпинели. В образующемся композите SnO_2 – SnCo_2O_4 размер частиц обоих компонентов превышает 100 нм. В работе проведены измерения проводимости, определены параметры поверхностных дефектов. Измерены величины удельной емкости электродных материалов на основе полученных нанокompозитов.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ZrO_2 , ДОПИРОВАННЫХ Y_2O_3

*А.И. Апарнев, Л.И. Афонина, И.А. Кашиур,
Н.Ф. Уваров, С.В. Веселов, А.Г. Баннов, К.А. Кузьмин,
А.О. Лазарев*

Новосибирский государственный технический
университет
apaliv@mail.ru

Твердые растворы на основе диоксида циркония широко используются на практике для получения керамических материалов со специальными свойствами. В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 с низким содержанием оксида иттрия для использования полученных нанокмпозитов в качестве гетерогенной упрочняющей добавки в изделиях медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты.

В качестве прекурсоров для синтеза твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 содержащих 2 мол.% Y_2O_3 , использовали соли цирконила $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Методом обратного совместного осаждения реагентов путем нейтрализации концентрированного раствора аммиака в присутствии этиленгликоля кислыми растворами солей циркония и иттрия, полученные аморфные осадки центрифугировали, промывали дистиллированной водой, отфильтровывали под вакуумом, сушили при комнатной температуре и отжигали при температурах до 800 °С. Фазовый состав и микроструктуру порошков изучали методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М с использованием CuK_{α} -излучения и электронном микроскопе HitachiTM-1000. Средний размер зерен кристаллических фаз оценивали по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера. Исследование термических свойств образцов

проводили на системе синхронного термического анализа NETZSCHJupiterSTA 449C в потоке аргона. По данным термического анализа после завершения основной стадии дегидратации, при ~ 260 °C наблюдается слабый экзотермический эффект, возможно, связанный со структурной перестройкой аморфного гидроксида. При температурах 430-470 °C завершается выделение воды и наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, связанный, по-видимому, с кристаллизацией моноклинной фазы диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$. В области температур 640-680 °C фиксируется размытый эндотермический тепловой эффект, обусловленный, по-видимому, фазовым переходом из моноклинной фазы в тетрагональную фазу диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$. Результаты исследований образцов методом рентгеновской дифракции показали, что на рентгенограммах образцов, не подвергнутых отжигу, присутствуют рефлексы, относящиеся к тетрагональной и моноклинной модификациям. При термической обработке образцов происходит увеличение концентрации тетрагональной фазы. Средний размер кристаллитов (точнее, областей когерентного рассеяния) составляет $14 \pm 0,4$ нм. По данным сканирующей электронной микроскопии все полученные образцы являются сильно агрегированными. Учитывая фрактальный характер агрегатов, их прочность не высока, что позволяет легко разрушать агрегаты и получать качественную керамику.

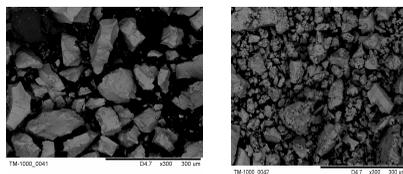


Рисунок 1 – Морфология порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных из нитрата (слева) и хлорида (справа) цирконила

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по договору № 02.G25.31.0060.

О НЕОДНОРОДНОСТИ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Д.С. Ахметбаев¹, Н.Ш. Кусамбаева²

¹Евразийский национальный университет имени
Л.Н. Гумилёва, г. Астана, ²Казахская академия
транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева,
г. Алматы, Казахстан
nt_centre@mail.ru

Практически в любой современной технике используются микроэлектронные устройства. Это компьютеры, телефоны, телевизоры. В основе микроэлектронных устройств используются кристаллы. При этом качество кристаллов определяют технические характеристики используемых кристаллов. Качество кристаллов определяют содержание примесей и наличие структурных нарушений.

Многие элементы имеют два или более изотопов. Известно, что изотопы одного элемента, кроме массы, отличаются размерами. Поэтому малую изотопную примесь можно рассматривать как центр, в окрестности которого нарушается строгая повторяемость кристаллической структуры. Поэтому кристалл с таким природным содержанием изотопов, как кремний не является идеальным.

Наоборот, кристалл из элемента, содержащего равное количество двух изотопов, является идеальным. Это связано с тем, что при попеременном расположении изотопов, имеющих разные размеры, силы связи между атомами по кристаллу распределены равномерно.

В докладе приводятся методы формирования кристаллов заданного изотопного состава. Обсуждается возможность использования таких структур в системах оптической линии связи. Доказывается, что такие световоды имеют большую пропускную способность.

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ *IN VITRO*

Л.П. Бабенко, В.В. Мокрозуб, Н.М. Жолобак,
О.Ю. Сокольвяк, Е.И. Степаненко, Л.Н. Лазаренко,
Н.Я. Спивак

Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАН Украины
babenkolidiia@gmail.com

Нанофармацевтика – это междисциплинарное направление, сформированное с целью решения биологических и медицинских проблем с помощью наноматериалов. Один из таких современных перспективных материалов – нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) [1]. Поэтому целью нашей работы было определение антибактериальной активности НДЦ (размер частиц ~ 4,2 нм [2]) *in vitro* и степени ингибирования жизнеспособности тест-культур (*S. aureus*, *C. albicans* и *E.coli*).

Было установлено, что влияние присутствия НДЦ в суспензии микробных клеток по-разному влияет на их жизнеспособность в зависимости от вида микроорганизма. Так, НДЦ практически не угнетал жизнеспособность *E.coli*. Незначительное (по сравнению с контрольным значением $2,79 \pm 0,09$ lg КОЕ/мл) снижение числа живых клеток в суспензии, содержащей 1,0 и 0,1 мМ CeO_2 отмечалось только после 24 ч инкубации ($1,11 \pm 0,02$ и $1,92 \pm 0,07$ lg КОЕ/мл, соответственно). Следует отметить, что инкубация культуры в среде, содержащей 10,0 мМ CeO_2 не давала достоверного снижения количества живых клеток, что может быть связано со способностью наночастиц агрегировать при высоких концентрациях.

S. aureus оказался более чувствительным к присутствию НДЦ в среде. Наивысшая концентрация НДЦ, как и в случае *E. coli*, оказалась неэффективной, однако культивирование

S. aureus в присутствии 1,0 мМ CeO₂ снижало число живых микроорганизмов (значение в контроле – $3,09 \pm 0,23$ lg КОЕ/мл) после трех часов инкубации до $2,55 \pm 0,11$ lg КОЕ/мл. С увеличением времени культивации наблюдалось дальнейшее снижение жизнеспособности *S. aureus* ($1,53 \pm 0,07$ lg КОЕ/мл после 24 ч инкубации).

Наиболее чувствительными к присутствию НДЦ в среде инкубации оказались клетки *C. albicans*, концентрация которых в присутствии 1,0 мМ CeO₂ уже после часа инкубации снижалась до $2,49 \pm 0,07$ lg КОЕ/мл ($3,05 \pm 0,20$ lg КОЕ/мл в контроле). Эффект снижения жизнеспособности определялся под действием всех трех концентраций НДЦ на третий час инкубации, а последующее культивирование приводило к полному ингибированию культуры для концентраций НДЦ 1,0 и 10,0 мМ. В отличие от *E. coli* и *S. aureus*, наименьшая концентрация НДЦ (0,1 мМ) эффективно снижала жизнеспособность *C. albicans*: после 24 ч инкубации в суспензии определялось $1,96 \pm 0,02$ lg КУО/мл живых клеток.

Анализируя результаты, необходимо принимать к сведению, что использованные в эксперименте микроорганизмы характеризуются различным строением клеточной стенки. Поэтому антибактериальная активность наночастиц диоксида церия, которая была установлена нами, требует более детального изучения с целью последующего использования НДЦ в составе препаратов с антибактериальной и противогрибковой активностью.

Литература

1. Ivanov V.K., Poleghaeva O.S., Shaporev A.C., Baranchikov A.E., Shcherbakov A.B., Usatenko A.B. // Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Т.55, № 3. – Р. 368 – 373.
2. Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K., Tretiakov U.D., Spivak N.Ja. // Biotechnology. – 2011. – Т.4, №1. – Р. 9-28.

СИСТЕМА $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3\text{--Gd}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$

В.А. Батырева, В.А. Беркутова
Томский государственный университет
Severina_@mail.ru

В продолжение исследований [1-2] изучена система $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3\text{--Gd}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости при 298 К.

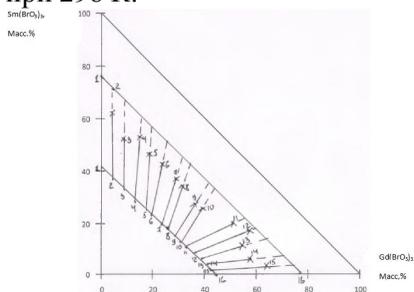


Рисунок 1 – Диаграмма растворимости системы

Точка 1 соответствует растворимости соли $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3$, содержание соли в этой точке 41,35%; точка 16 соответствует растворимости соли $\text{Gd}(\text{BrO}_3)_3$, содержание соли в этой точке 43,0%.

Точка 1 штрих соответствует кристаллизации в твердой фазе девятиводному кристаллогидрату бромата самария, с содержанием 76,92%, точка 16 штрих – кристаллизации девятиводного кристаллогидрата бромата гадолиния с содержанием 76,95%. В данной системе непрерывный ряд твердых растворов замещения. Построена прямоугольная диаграмма растворимости по Йенике (рис. 2).

Состав твердой фазы не содержит маточного раствора.

Диаграмма распределения была построена по полученному аналитически составу жидкой фазы и определенному графически (из диаграммы растворения по Йенике) твердой фазы (рис. 3). Твердая фаза обогащена

броматом самария, а жидкая фаза обогащена броматом гадолиния. Следовательно, обогащение твердой фазы происходит менее растворимым броматом самария, что можно использовать для получения концентратов самария в присутствии гадолиния.

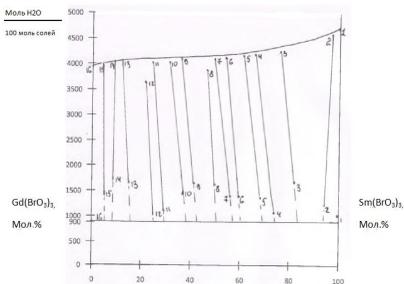


Рисунок 2 – Диаграмма растворимости системы $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3\text{--Gd}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$

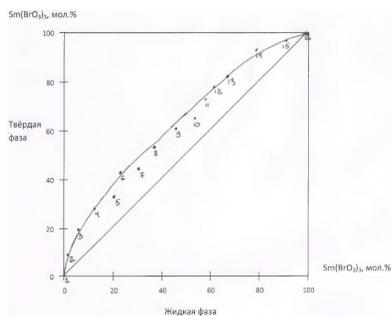


Рисунок 3 – Диаграмма распределения системы $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3\text{--Gd}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$

Литература:

1. Батырева В.А, Клещенок М.С., Григорьева Л.С. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, Волгоград: ИУНЛ Волг. – 2011. – С. 102.
2. Серебренников В.В., Батырева В.А., Цыбукова Т.Н. // Журнал неорганической химии. – 1974. – Т. 23, № 7. – С. 1947.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ

А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина
Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева
bobrownickowa.al@yandex.ru

Координационные соединения представляют наиболее многочисленный класс неорганических соединений и находят применение практически во всех областях химии и химической технологии.

Расширение знаний об особенностях образования двойных комплексных солей вообще и получение новой информации об их комплексах с редкоземельными элементами в частности, является актуальным и укладывается в рамки подпрограммы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 г.».

Целью работы явились синтез тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с гексаметилфосфортриамидом и нитрато-группами в качестве лигандов, исследование их кристаллографического строения и физико-химических характеристик.

Разработаны условия синтеза и получены новые координационные соединения составов $[\text{Ln}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$. Индивидуальность синтезированных комплексов подтверждена методами химического, ИК-спектроскопического, рентгеноструктурного анализов. Изучена их термическая устойчивость. На состав соединений в исследованных системах значительное

влияние оказывает кислотность раствора, поскольку в них возможно протекание конкурирующих реакций. При смешивании водных растворов нитратов лантаноидов(III) и соли Рейнеке, взятых в мольных соотношениях 1:1, с последующим добавлением по каплям органического лиганда – НМПА, при рН 6-7 и концентрациях растворов 0,05-0,5 моль/л выпадают мелкокристаллические осадки, состав которых по данным химического анализа соответствует брутто-формуле $C_{28}H_{78}CrN_{20}LnO_{10}P_4S_4$. При низких значениях рН растворов (рН 2), происходит образование комплекса тетра(гексаметилфосфортриамид)сольвататетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония.

Обратимого изменения окраски соединений в ходе термического анализа в интервале температур 298-1273 К не обнаружено.

Методом РСА монокристаллов определена кристаллическая структура комплекса $[La(HMPA)_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (рис 1.).

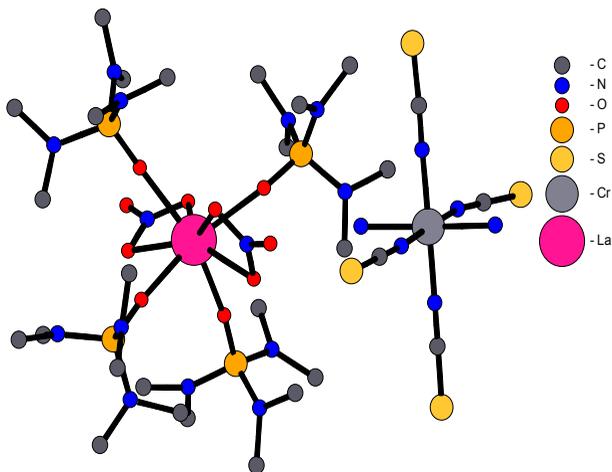


Рисунок 1 – Строение соединения $[La(HMPA)_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (атомы водорода не показаны)

РОСТ ПЛЕНОК TiO_2 ИЗ РАСТВОРА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

О.В. Бойцова^{1,2}, А.Е. Баранчиков¹, В.К. Иванов¹

¹ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН,

² МГУ имени М.В. Ломоносова

boytsova@gmail.com

Мировое научное сообщество посвящает многолетние труды разработке и синтезу новых материалов – ядру материаловедения. Задача получения материалов в виде пленок оказывается до сих пор остро актуальной для многих практических применений, в том числе полупроводниковой отрасли, оптоэлектроники, медицины, технологии преобразования и накопления энергии и многих других. В данной работе описан принципиально новый метод получения кристаллических пленок из раствора при низких температурах и воздействии микроволнового излучения. В качестве рабочего материала был выбран диоксид титана. Диоксид титана в виде пленок анатаза используется в фотодетекторах [1], сенсорах [2], самоочищающихся покрытиях [3], гибридных полимерных материалах солнечных батарей [4], фотокатализаторах для очистки воды [5], а также анодных покрытий в литий-ионных батареях [6].

Пленки были выращены на стеклянных подложках, покрытых оксидом индия-олова (ИТО). В ходе синтеза установлены оптимальные условия получения однофазных кристаллических пленок со структурой анатаза (температура, давление, продолжительность эксперимента, концентрация и состав раствора, из которого происходит образование пленки). Кристаллическая структура и фазовый состав пленок охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии.

Данный одностадийный метод для получения пленок в случае диоксида титана уникален ещё и тем, что не требует последующего дополнительного отжига для формирования кристаллической фазы.

Исследование выполнено в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ №13-08-01382.

Литература

1. Xue H. et al. TiO_2 // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90 – P. 201118-1-201118-3.
2. Dutta P. K. et al. // J. Phys. Chem. – 1999. – В 103.–P. 4412-4422.
3. O'Regan B. & Gratzel M. // Nature 353. – 1991. – P. 737-740.
4. Fujishima A. & Honda K. // Nature 238. – 1972. – P. 37-38.
5. Coakley K. M. & McGehee M.D. // Appl. Phys. Lett. – 2003. –V. 83. – P. 3380-3382.
6. Djenizian T., Hanzu I. & Knauth P. // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 9925–9937.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ДОЖИГА ПРОПАНА

*А.С. Бричков¹, В.Ю. Бричкова¹, В.В. Козик¹,
Е.А. Паукитис², В.Н. Пармон²*

¹ФГБОУ ВПО Томский государственный университет

²ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН

vicabri@rambler.ru

Активность катализатора зависит не только от количества активных компонентов, введенных в его состав, но и от геометрии, а также природы материала носителя. В связи с этим для синтеза пространственно-упорядоченных каталитических систем перспективно применение золь-гель метода.

Целью работы являлось получение на стекловолокнистом носителе пленок на основе оксидов титана, кремния и кобальта из пленкообразующих растворов (ПОР) и исследование их каталитической активности.

Тонкопленочные материалы синтезировали из спиртовых ПОР, основными исходными компонентами которых являлись тетрабутоксититан, тетраэтоксисилан и шестиводный хлорид кобальта(II). Растворы наносили на поверхность стекловолокна методом вытягивания, затем сушили (60 °С) и отжигали (700 °С). Каталитическую активность полученных образцов в процессе дожигания пропана исследовали на проточной установке в интервале температур 25-500°С. Объемная скорость подачи газовой смеси, содержащей 0,08% пропана, составляла 1,5 л/ч. Анализ состава исходной и конечной реакционных смесей проводили в режиме «on-line» с помощью ИК Фурье спектрометра FTIR 8300 (Shimadzu).

Конверсию пропана определяли по интенсивности пика в области 2965 см^{-1} .

Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладают пленки состава, мол. %: 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ и 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ (рисунок).

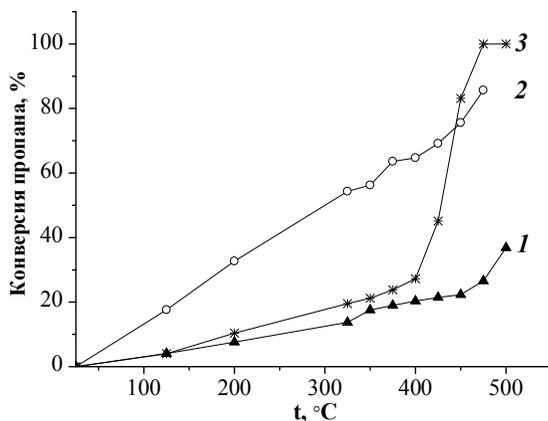


Рисунок – Конверсия пропана на оксидных катализаторах состава, мол. %: 1 – 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$; 2 – 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$; 3 – 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$

Катализатор на основе тонкопленочной системы (состав мол. %: 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$) проявляет заметную активность уже при 125 °C – конверсия продуваемого через него пропана достигает $17,5\%$, что примерно в 4 раза выше соответствующих показателей оксидных пленок системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$ при этой температуре. Однако максимальное значение конверсии пропана (86%) на этом катализаторе достигается при 475 °C , в то время как каталитическая активность тонкопленочного катализатора (состав, мол. %: 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$) становится заметной уже при 425 °C , а при 475 °C подаваемый газ полностью сгорает в реакционной ячейке. Каталитическая активность пленок (состав, мол. %: 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$) относительно невысока – конверсия пропана едва достигает 37% при 500 °C .

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФОРМОВАНИЯ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

*Т.А. Бугрова, К.А. Бирюкова, А.А. Крейкер,
О.В. Магаев, Г.В. Мамонтов*
Томский государственный университет
bugrova.tatiana@gmail.com

Процессы получения олефиновых углеводородов методом каталитического дегидрирования парафинов являются одними из самых широко применяемых в химической и нефтехимической промышленности мира. Существуют различные методы аппаратного представления и проведения реакции дегидрирования: в кипящем и стационарном слое катализатора [1,2], окислительное дегидрирование и т.д. При этом используют катализаторы различного типа и состава [3-6]. В России в настоящее время используют микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования C_4 – C_5 парафинов в кипящем слое, производство которых является крупнотоннажным и достигает 12 тыс.т/год [7]. Важнейшими недостатками процесса в кипящем слое являются загрязнение окружающей среды токсичными соединениями хрома, износ оборудования, значительный расход катализатора за счет уноса катализаторной пыли, а также достаточно низкая селективность процесса. С другой стороны, экономически выгоднее проведение процесса дегидрирования в стационарном слое катализатора, что связано с более высокой производительностью, низкой ценой и увеличением срока службы катализаторов. Важно отметить, что в России катализаторов для дегидрирования C_4C_5 парафинов в стационарном слое не производится. В связи с этим, работы по созданию и исследованию новых каталитических материалов для дегидрирования C_4 –

C₃парафинов являются актуальными и востребованными промышленностью.

Настоящая работа направлена на разработку способа формирования алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов, а также исследование влияния пористой структуры и модифицирующих добавок на каталитические свойства синтезированных образцов. Синтез алюмохромовых катализаторов проводили методом пропитки по влагеёмкости, в качестве носителя использовали активированный оксид алюминия и силикагель, модифицированный оксидом алюминия. Цилиндрические гранулы катализатора получали методом экструзии.

Катализаторы, синтезированные в ходе работы, сопоставимы по активности с промышленными образцами. Показано, что синтезированные образцы менее подвержены процессам углеотложения, за счет более развитой пористой структуры, по сравнению с зарубежным аналогом. Введение в структуру катализатора силикагеля приводит к снижению селективности и не увеличивает долю процессов углеотложения, а также обеспечивает более развитую пористую структуру катализатора за счёт вклада крупных мезопор. Введение калия снижает долю процессов углеотложения за счёт снижения кислотности поверхности катализаторов.

Литература

1. Vernikovskaya N.V., Savin I.G. et al. // Chem. Engin. J. – 2011. – P. 176–177, 158–164.
2. Pakhomov Nikolay A., Kashkin Vitalii N. et al. // Chem. Engin. J. – 2009. – V. 154. – P. 185–188.
3. Harlin M.E., Niemi V.M. et al. // Journal of Catalysis. – 2000. – V. 195. – P. 67–78.
4. Neri G., Pistone A. et al. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 260. – P. 75–86.
5. Gueguen E., Delsarte S. et al. // J. of the Europ. Ceram. Society. – 1997. – V. 17. – P. 2007–2010.
6. Ohta Michitaka, Ikeda Yoshihiro et al. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 258. – P. 153–158.
7. Нестеров О.Н. Разработка технологии стабилизации фазового состава и структуры носителя алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана: Автореф. дисс. канд. тех. наук. – Казань, 2012. – 21 с.

СИНТЕЗ Mg,Al-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Е.В. Булатова, М.И. Маханова, Е.В. Севастьянова,
Ю.Ю. Петрова*

ГБОУ ВПО «Сургутский государственный университет
ХМАО-Югры»

bulatova_e_v@mail.ru

Создание чувствительных и селективных тест-методов является актуальной задачей аналитической химии. В частности, в методах экспресс тестирования применяются индикаторные каталитические реакции, проводимые на носителях, в качестве которых могут выступать сорбенты различной природы. Поиск новых носителей представляет несомненный интерес для разработки чувствительных и селективных методов определения металлов-катализаторов и органических веществ по их действию на катализатор (активирование или ингибирование катализа). Такими носителями могут являться слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые обладают развитой поверхностью, высокой сорбционной ёмкостью и легко подвергаются целенаправленному модифицированию, что позволяет варьировать их состав.

В данной работе были синтезированы методом соосаждения образцы Mg,Al-СДГ и Mg,Cu,Al-СДГ с различным содержанием меди (0,05÷0,15 мас.%), исследованы их состав и структура. На дифрактограммах всех полученных образцов присутствуют интенсивные кратные друг другу рефлексы, характерные для слоистых структур.

Для разработки методики сорбционно-каталитического определения меди(II) и α -аминокислот по их ингибирующему действию на Cu(II) использовали реакцию восстановления железа(III) тиосульфатом натрия в присутствии *o*-фенантролина, проводимую на таблетках СДГ.

Изучение сорбции меди(II) на Mg,Al-СДГ проводили в статических условиях. Для концентраций $\leq 0,10$ мкг/мл полное извлечение Cu(II) из раствора наступало уже через 10 мин; для 0,5 мкг/мл – в течение первых 10-20 мин наблюдали быструю сорбцию с последующим замедлением. Показано, что рН 8-9 в растворе оптимально для количественного извлечения Cu(II).

Получена градуировочная зависимость скорости реакции от концентрации Cu(II) на таблетках Mg,Al-СДГ после сорбционного концентрирования в диапазоне 0,05-1,00 мкг/мл. Методику применили в анализе речных и сточных вод. Показано, что существенным ограничением методики является её недостаточная селективность. Градуировочная зависимость скорости реакции от концентрации α -аланина на таблетках Mg,Cu,Al-СДГ (0,10 и 0,15 мас.% Cu) линейна в диапазоне 0-0,05 М. Полученная методика чувствительна ($c_{\min} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ и $8,0 \cdot 10^{-3}$ М для образцов с содержанием 0,10 и 0,15 мас.% Cu, соответственно), однако не достаточно воспроизводима и селективна. Для повышения селективности предложено было реализовать ее в гибридном варианте в сочетании с тонкослойной хроматографией (ТСХ) в тонком слое СДГ.

Были изготовлены пластины для ТСХ с использованием в качестве неподвижной фазы Mg,Cu,Al-СДГ. Порошки СДГ наносились в виде суспензии со связующим гипсом с использованием деионизированной воды в качестве дисперсионной среды. В качестве подвижной фазы использовали *n*-пропанол и аммиак (7:3, 1:1).

Проведено разделение модельной смеси пяти α -аминокислот (аланина, глицина, лизина, метионина и триптофана). С увеличением содержания Cu(II) в СДГ подвижность α -аминокислот уменьшается, а селективность увеличивается. Однако эффективность разделения низкая и требует дальнейшей оптимизации условий ТСХ.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И ВИСМУТА

М.С. Вайсбеккер, Л.А. Егорова, Е.В. Воробьева
Томский государственный университет
brungilda@sibmail.com

Гетерополисоединения (ГПС) – комплексные соединения, образованные центральным атомом в октаэдрическом или тетраэдрическом окружении и каркасом из октаэдров молибдена, вольфрама, ниобия и некоторых других элементов V-VI групп.

Для исследования термической стабильности молибдо- и вольфрамововисмутых гетерополисоединений из солянокислых растворов были выделены W-Bi-Ni и Mo-Bi-Cu-ГПС, последнее соединение было также получено из азотнокислого раствора.

Результаты термического анализа синтезированных

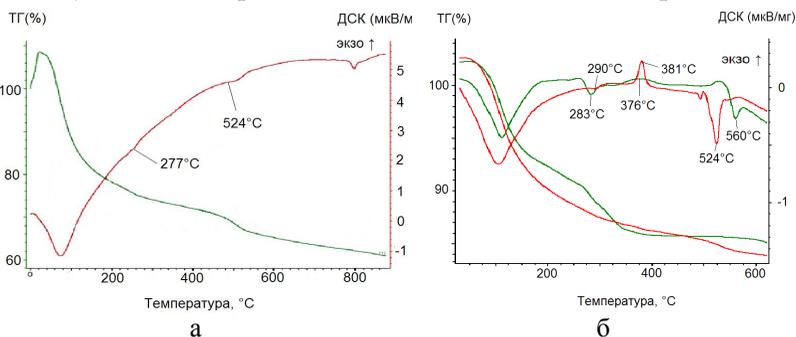


Рисунок – Результаты термического анализа:
а – W-Bi-Ni-ГПС; б – Mo-Bi-Cu-ГПС, выделенных
из солянокислого и азотнокислого растворов.

образцов имеют схожий характер (приведены на рисунке) – при нагревании происходит потеря кристаллизационной воды, сопровождающаяся значительным эндоэффектом при 100-120 °С, в интервале температур 270-290 °С отмечен слабый

эндоэффект, знаменующий начало удаления структурной воды. После потери структурной воды (у молибденовых ГПС экзoeffект при 360-380 °С) начинается разложение гетерополиструктуры. Сопоставление результатов термического анализа висмутовых гетерополисодинений с аналогичными соединениями фосфора [1] указывает на идентичность термической стабильности исследуемых соединений – ТГ- и ДСК- кривые имеют схожий вид. Фосфорсодержащие ГПС более стабильны при термическом разложении – полная потеря кристаллизационной воды отмечена при 280-310 °С, что, в среднем, на 15 °С выше, чем для аналогичных соединений висмута; разрушение гетерополиструктуры соединений фосфора отмечается при температурах выше 400 °С, в отличие от 360-380 °С для висмутовых ГПС.

Термическая стабильность гетерополисоединений обусловлена не только природой центрального атома, она зависит от множества факторов: наличия дефектов в каркасе ГПС; чистоты выделенной фазы; присутствия иных элементов (помимо гетероатома), связанных с гетерополиструктурой или находящихся в ней, самого вида ГП-структуры.

Литература

1. Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Матвеева Е.Ю. // Современная техника и технологии, сборник трудов в 3-х т.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 109.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

*Н.Ю. Вертелецкая, Л.М. Левченко, Б.М. Шавинский,
О.Е. Шестакова*

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт неорганической химии им.

А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Nataverteleckaya@mail.ru

В настоящее время существует множество активных углей, углеродных сорбентов, которые отличаются составом поверхностно-функциональных групп и выбранным способом активации. Сорбционные свойства углеродного материала зависят как от текстурных особенностей (пористости), так и степени гидрофильности поверхности.

Целью работы было создание высокопористой структуры, при модификации каменных углей совокупностью методов химической и парогазовой активации с использованием в качестве катализаторов соединений кобальта, никеля, железа. Образцы углей марок Д (длиннопламенный), Г (газовый), К (кокосовый), ОС (отощено-спекающийся), СС (слабоспекающийся) подвергали измельчению на лабораторном планетарно-фрикционном активаторе АГО-2С при ускорении до 100 g при времени измельчения 20 мин. Образцы каменных углей были охарактеризованы по величинам насыпной и пикнометрической плотности, зольности, удельной поверхности и составу. Морфологию и размер частиц определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM 6390 LA.

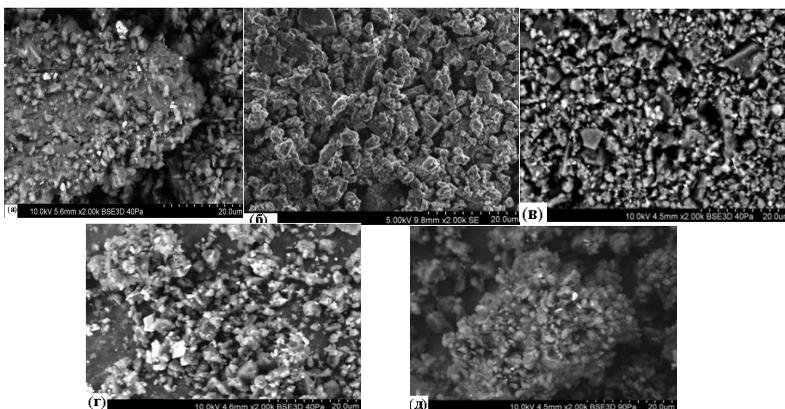


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии каменных углей:

- (а) длиннопламенный уголь; (б) коксовый уголь;
 (в) слабоспекающийся уголь; (г) отошненно-спекающийся уголь;
 (д) газовый уголь

Для характеристики пористости угля был выбран адсорбционный метод определения площади поверхности (с помощью СОРБТОМЕТРа-М). Были проверены два способа получения модифицированных углеродных материалов: способ № 1 (карбонизация – обработка активирующим веществом – активация водяным паром); способ № 2 (обработка активирующим веществом – карбонизация – активация водяным паром). Показано, что введение катализирующих добавок позволяет значительно увеличить удельную поверхность углеродных материалов (с 6 до 200-300 м²/г) по способу 1, и (с 6 до 400-500 м²/г) по способу 2. Отмечено, что введение каталитических добавок способствует снижению выхода карбонизата, что может привести к улучшению сорбционных свойств получаемых углеродных материалов.

Оптимизирован способ получения пористого углеродного материала из каменноугольного сырья.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

*А.А. Водянкин, М.П. Никитич, К.О. Пасальская,
О.В. Водянкина*

Томский государственный университет
orzie@mail.ru

В настоящее время всё большее число исследований направлено на разработку материалов с улучшенными фотокаталитическими свойствами, высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью. Основной проблемой фотоактивных материалов является очень высокая скорость рекомбинации свободных носителей заряда по сравнению с вероятностью их взаимодействия с адсорбированными на поверхности молекулами кислорода, воды и других соединений [1,2]. Активность фотокаталитических систем может быть повышена за счёт повышения дисперсности активного компонента, что способствует стабилизации носителей заряда [3]. Одним из способов повышения дисперсности является нанесение TiO_2 на подложку и допирование полученных систем благородными металлами с целью организации барьера Шоттки на границе металл-полупроводник [4]. Целью настоящей работы является исследование влияния наночастиц Ag на фотоактивность нанесенных $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторов.

Методом гетерогенного нанесения была получена серия образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [3].

Осаждение частиц Ag на поверхность синтезированных систем проводилось фотохимическим методом. Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Для тестирования активности использована модельная реакция разложения красителя метиленового синего, согласно [3].

Таблица – Фотоактивность

Состав катализатора	Константа $K_{\text{фк}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
TiO ₂ DegussaP25	0,20
6%TiO ₂ /SiO ₂	1,67
0,5 % Ag/6% TiO ₂ /SiO ₂	3,17

В тестовой реакции разложения метиленового синего синтезированные системы Ag/TiO₂/SiO₂ показали значительное повышение константы скорости реакции по сравнению с TiO₂/SiO₂, тем более значительное по сравнению с коммерческим образцом TiO₂DegussaP25 (таблица).

Из результатов исследований можно сделать вывод, что добавка Ag существенно влияет на фотокаталитическую активность образца и его характеристики поглощения в диапазоне 200-800 нм. Результаты РФА-исследований показали наличие пиков кристаллизации, характерных для фаз Ag и Ag₂O. Пористая структура образца после добавления серебра практически не претерпевает изменений, что говорит о равномерности распределения введенных компонентов на поверхность SiO₂ с образованием частиц, не превышающих размеры мезопор систем TiO₂/SiO₂.

Литература

1. Капинус Е.И., Викторова Т.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 45 – С. 159-163.
2. Евстратов А.А., Киш К., Малыгин А.А., Тольмез Ж.М., Гудон П., Вэнсан Т. // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI, № 6. – С. 52-60.
3. Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю., Радишевская Н.И., Водянкина О.В. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №8. – С. 1539-1543.
4. Mandal S.S., Bhattacharyya A.J. // J. Chem. Sci. – 2012 – V. 124, № 5. – P. 969-978.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Ю.Р. Гиниятуллина, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова
Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева
ctg.htnv@kuzstu.ru

В последние годы возрос интерес к координационным полимерам. Это вызвано возможностью использования их как материалов с наноразмерными монодисперсными порами [1]. В качестве исходных веществ для синтеза были использованы кристаллические $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ марки «хч», ϵ -капролактam (ϵ -Cpl), а также $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Координационные соединения кадмия(II) с ϵ -Cpl закристаллизовались из водных растворов $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -Cpl в мольных соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:6. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что индивидуальные соединения кадмия с ϵ -Cpl соответствуют составу 1:1 (I) и 1:2 (II). В работе [2] описан синтез и химический анализ координационного соединения состава $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (III).

Плотность соединений I и III, определенная пикнометрическим методом в толуоле, составила 2,09 и 1,44 г/см³, соответственно. По данным ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр System 2000 фирмы Perkin-Elmer, 4000 – 480 см⁻¹, матрица KBr) в комплексах I, II и III наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -Cpl (1665 см⁻¹) в низкочастотную область на 42, 19 и 41 см⁻¹, соответственно, что свидетельствует о координации ϵ -Cpl по атому кислорода карбонильной группы. Полосы поглощения $\nu(\text{CN})$ в комплексе III составляют 2080 и 2123 см⁻¹, что свидетельствует о наличии как концевых, так и мостиковых NCS^- групп. Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ до 869 см⁻¹ (значение $\nu(\text{CS})$ в ионе NCS^- равно 744 см⁻¹) подтверждает

координацию с ионом Cr^{3+} через атом азота [3]. Термический анализ I и III был проведен на воздухе и в инертной атмосфере аргона при скорости нагревания 10 град/мин в интервале температур 25-1000 °С на синхронном термоанализаторе NETZSCHSTA449 CJupiter.

Присутствие на кривой ДСК эндотермических эффектов при 127, 184, 254 и 301 °С отражают сложный характер процессов термической деструкции капролактамовых комплексов. Потеря массы вещества в интервале температур 50-360 °С связана с удалением молекул $\epsilon\text{-CrI}$ и последующим их разрушением, сопровождающимся экзотермическим эффектом в интервале 320-505 °С. Дальнейшая потеря массы вещества обусловлена испарением тонкодисперсных частиц CdCl_2 .

Вещество III на воздухе изменяет окраску из сиреневой в темно-зеленую при температуре 120 °С. Этот переход является необратимым и не сопровождается изменением массы образца. Эндотермический эффект при 120 °С связан с разрушением мостиков Cd-SCN-Cr . Ряд экзотермических эффектов в интервале 240-580 °С обусловлен разложением молекул $\epsilon\text{-CrI}$ и последующим разрушением ионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. По данным РСА кристаллическая структура III состоит из бесконечных анионных цепочек $[(\text{Cd}(\epsilon\text{-CrI})_4)(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^{n-}$ и трехъядерных катионных комплексов $[\text{Cd}(\epsilon\text{-CrI})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$, расположенных между цепочками [2].

Литература

1. Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. // Координационная химия. – 2012. – Т. 38, № 5. – С. 323.
2. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 881.
3. Химия псевдогалогенидов // Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко. – Киев: Вища шк., 1981. – 360 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МА СВС В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{Mg}$

Е.Н. Горина, Ю.А. Реутенок, Т.А. Удалова

¹НГТУ, 630073, г. Новосибирск,

²ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск,

³ИПМ НАН Б, г. Минск

Snowflake1717@mail.ru

Восстановление оксидов активными металлами, такими как Al, Mg, хорошо известно. Такие реакции вследствие их высокой экзотермичности могут быть осуществлены и механохимически (МХ) и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. В работе показана возможность безуглеродного получения кремния с использованием активного металла Mg методом МАСВС с последующим выщелачиванием образующихся примесей.

Исследование механохимического и МАСВС взаимодействия SiO_2 и Mg показало, что чисто механохимический синтез ведет к формированию силикатов магния. Показано, что при нагрузке в мельнице 20 g, после 40 с активации происходит только формирование механокомпозита, ДСК-исследования которых показали, что Δ_rH снижается на порядок, химическое взаимодействие компонентов начинается при значительно более низкой температуре. Поэтому более перспективным для получения кремния оказался МАСВС. Режим механоактивации был отработан на стехиометрическом составе и выбран для создания прекурсоров Mg/SiO_2 для СВС процесса. СВ-синтез и исследование его технологических параметров проведены на экспериментальной установке, разработанной в ГНУ Институт порошковой металлургии (г. Минск, РБ). Проведены исследования смесей (Mg/SiO_2) как с избыточным содержанием Mg, так и с уменьшенным (от 4:1 до 1,5:1). Различие в соотношении компонентов и добавление оксида магния в смеси было взято для ускорения отведения тепла в

ходе СВС процесса и снижения температуры горения. ИК-спектры и РФА продуктов СВС свидетельствуют об образовании силикатов магния во всех исследованных смесях. Введение MgO в прекурсор не приводит к заметному изменению структуры продуктов МА СВС. Для выделения кремния из образцов, полученных в результате МАСВС, на основе литературных данных [2,3], была разработана методика кислотного выщелачивания. Результаты РФА показали, что после кислотной обработки образцов МАСВС, кремний удается очистить от основных примесей, таких как MgO, Mg₂Si, Mg₂SiO₄ и SiO₂. Изучение степени извлечения MgO, Mg₂Si и силикатов магния из продуктов МАСВС в зависимости от концентрации ряда кислот и температуры показало, что выделение кремния из продукта МАСВС в системе Mg/SiO₂ следует проводить последовательно в три стадии (соответственно соляной, смесью соляной и уксусной, смесью плавиковой и уксусной кислот).

Исследование содержания примесей в образцах порошка кремния проводили на аттестованном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ACTIVA M» (Франция). Содержание примесных элементов в образцах порошка кремния, %: Mg – 0,08; Al – 0,02; Ca – 0,07; Cd – 0,01; Cr – 0,02; Fe – 0,03; Mn – менее 0,01; K – 0,14; Ni – 0,04; Zn – менее 0,01. Средний размер агломератов частиц после диспергирования в ультразвуке порядка 500 нм, они состоят из дисперсных частиц с малым разбросом по размерам (50-80 нм) и почти сферической формой.

Литература

1. Мержанов А.Г. 40 лет СВС: счастливая судьба научного открытия. Черноголовка, 2007.
2. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. – М: Наука, 1973. – С. 254.
3. Raschman P., Fedoročková A. // Hydrometallurgy. – 2004. – V. 71. – P. 403-412.

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ

*Н.Н. Губанова¹, В.К. Иванов², А.Е. Баранчиков²,
Г.П. Копица¹, К.В. Ездакова¹*

¹ ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики»
НИЦ КИ, Гатчина

² Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН, Москва
gubnn@ins.pnpi.spb.ru

Пористые прозрачные стёкла на основе аморфного ZrO_2 являются перспективными материалами для создания фотохромных устройств, катализаторов и химических сенсоров. Кроме того, эти материалы можно использовать в качестве матриц для термостойких люминесцентных нанокompозитов и нелинейных оптических устройств. В настоящий момент, подавляющее большинство стёкол создается на базе кремнезёма. Циркониевые стёкла имеют ряд преимуществ перед кварцевыми, поэтому не удивительно, что в последнее время они вызывают особый практический интерес.

В представленной работе было впервые проведено комплексное исследование условий формирования стёкол на основе диоксида циркония при синтезе золь-гель методом, а также было изучено влияние условий синтеза на структуру и физико-химические свойства полученных функциональных наноматериалов. Был предложен новый метод получения стекол на основе диоксида циркония, основанный на проведении гидролиза пропилата циркония (IV) в присутствии азотной кислоты. Данный метод позволяет получать образцы монолитных оптически прозрачных стекол и не требует введения дополнительных стеклообразующих компонентов, а именно кремний-содержащих соединений.

Определение физико-химических характеристик аморфных стекол на основе ZrO_2 осуществляли с помощью химических методов, таких как низкотемпературная адсорбция азота, растровая электронная микроскопия, термический анализ, рентгенофазовый анализ, а также в качестве основного метода изучения структуры данных объектов использовали метод малоуглового (МУРН) и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР).

Комплексный анализ экспериментальных данных показал, что используемая методика позволяет получать прозрачные аморфные пористые циркониевые стекла со сложной – трехурвневой иерархической организацией мезоструктуры.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№12-03-31627).

БИОАКТИВНЫЙ КОСТНЫЙ МАТРИКС НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

*О.А. Гурова, Е.А. Зеличенко, В.В. Гузеев, А.С. Морозова,
Я.Б. Ковальская, С.В. Коношенко, А.А. Тоненчук*
Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
Goa120@yandex.ru

За последние 30 лет прошлого века было использовано более 40 различных материалов (керамика, металлы, полимеры) для лечения, восстановления и замены различных частей человеческого тела, включая кожные покровы, мышечную ткань, кровеносные сосуды, нервные волокна, костную ткань.

Работы по совершенствованию биodeградируемых композитов ведутся постоянно во всем мире всеми ведущими компаниями и научно-исследовательскими организациями. Исследования последних лет показали, что наиболее эффективными средствами для достижения полного восстановления опорно-двигательного аппарата являются биоактивные регенеративные, биорезорбируемые материалы. Организм сам может восстанавливать поврежденную костную ткань, если для этого созданы надлежащие условия: это матрикс, на котором происходит наращивание ткани. Одним из ключевых моментов является материал матрикса, который должен обладать определенными качествами: должен быть биологически совместим с организмом, быть резорбируемым и обладать остеоиндуктивными и остеокондуктивными свойствами [1]. В числе таких материалов находится гидроксиапатит (ГА), который составляет около 70% костной ткани, а около 30% составляют белковые волокна коллагена.

Создание и производство биологически активных материалов на базе гидроксиапатита занимает в настоящее время ведущее место. От биологической активности ГА и природного полимера зависит способность к регенерации конечного биоактивного матрикса для травматологии.

На рынке существуют цементы, способные к частичной биорезорбции. Поэтому поиск нового биоактивного костного матрикса природного происхождения, способного к биорезорбции, является актуальной задачей.

Возвращение к нормальной жизни и сокращение сроков реабилитации больных после хирургических операций на костных тканях является важной и актуальной социальной проблемой.

Разработан биоактивный костный матрикс на основе природных компонентов (биологического ГА и природного полимера), восстанавливающий костную ткань за счет резервов человеческого организма и не требующего последующего хирургического вмешательства.

Как показали исследования, биологический гидроксипатит имеет очевидные преимущества: стабильный химический состав и сбалансированный состав микропримесей (микроэлементов). Изготовленный на основе природных компонентов, костный матрикс представляет собой пластичную массу, хорошо заполняющий пустоты в дефектах кости [2]. Поскольку разработанный матрикс близок по составу костной ткани, он способен биодеградировать, а взамен его организм выстраивает полноценную костную ткань с кровеносными сосудами и нервной тканью. Полученный биоактивный костный матрикс успешно прошел санитарно-гигиенические и биологические испытания. Токсикологические и доклинические исследования подтвердили его способность к регенерации костной ткани.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005.
2. Способ получения костнозамещающего материала. Заявка на патент. Положительное решение. Агапов И.И., Гузев В.В., Зеличенко Е.А., Гурова О.А., Гузеева Т.И.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

В.В. Дутов, Г.В. Мамонтов, О.В. Водянкина

Томский государственный университет

dutov_valeriy@mail.ru

Система Ag/SiO_2 представляет большой практический интерес благодаря своим уникальным каталитическим свойствам во многих реакциях, в том числе низкотемпературном окислении СО [1,2]. В работе [3] исследовано влияние соотношения изолированных и водородно-связанных силанольных групп поверхности силикагеля на размер частиц серебра и активность катализатора Ag/SiO_2 в селективном окислении СО. Показано, что катализатор, приготовленный на основе силикагеля, предварительно прокаленного при 700 °С, показывает наибольшую конверсию и селективность. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 900 °С приводило к снижению активности, что авторы связали со спеканием структуры, хотя данные по текстурным характеристикам носителей не приведены.

Авторы данной работы не учитывают возможность регидроксилирования поверхности прокаленного силикагеля в процессе приготовления катализатора методом пропитки из водного раствора. К тому же сильная зависимость степени регидроксилирования поверхности силикагеля от температуры предварительного прокаливания [4] заставляет усомниться в правильности каких-либо корреляций между количеством (соотношением) различных силанольных групп на исходной поверхности силикагеля и дисперсностью частиц серебра. Целью настоящей работы являлось выявление влияния силоксановых групп, образующихся при термической обработке силикагеля, на стабилизацию окисленных форм серебра и активность катализатора Ag/SiO_2 в окислении СО.

Катализаторы Ag/SiO₂ были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя использовали коммерческий силикагель марки КСКГ, который подвергали гидротермальной обработке, а затем прокаливали при 500, 700 и 900 °С. Перед каталитическим экспериментом катализаторы подвергались окислительной обработке при 500 °С и восстановлению при 200 °С.

Приготовленные носители были исследованы методом ТПД-H₂O. ТПД-пики интерпретировались согласно модели, предложенной Журавлевым [5]. Было показано наличие реакционноспособных («напряженных») силоксановых групп на поверхности силикагеля, прокаленного при 500-700 °С, способных легко реагировать с водой. Таким образом, не исключена возможность химического взаимодействия между окисленными формами серебра (AgO_{x<0.5}), образующимися при термическом окислительном разложении нитратного прекурсора, и «напряженными» силоксановыми группами. Под «напряженными» следует понимать поверхностные силоксановые мостики ≡Si-O-Si≡, значение величины соответствующего угла для которых существенно меньше равновесного. Количество таких групп для силикагеля, прокаленного при 900 °С, крайне мало, поскольку происходит перестройка поверхности с образованием более выгодных и менее реакционноспособных структур.

В результате химического взаимодействия происходит образование прочносвязанного кластерного состояния оксидных форм серебра, восстановление которых, согласно данным ТПВ-H₂, происходит при 400-560 °С, в то время как массивный Ag₂O восстанавливается при 160-240 °С.

Литература

1. Zhang X. et al. // Journal of catalysis. – 2013. – V. 297. – P. 264-271.
2. Afanasev D.S. et al. // Cat. Com. – 2012. – V. 22. – P. 43-47.
3. Qu Z. et al. // Journal of Catalysis. – 2005. – V. 234. – P. 33-36.
4. Shioji S. et al. // Adv. Powder Technol. – 2001. – V. 12. – P. 331-342.
5. Zhuravlev L.T. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – V. 173. – P. 1–38.

ОБ УЧАСТИИ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ МЕДИ В ЕЁ ОКИСЛЕНИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ В ОСНОВНЫЕ СОЛИ МЕДИ(II)

А.Ю. Елисеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов
ФГБОУВПО «Юго-Западный
государственный университет» (ЮЗГУ)
eaу-29@rambler.ru

При исследовании кинетики и механизма окисления меди различными соединениями меди(II) в модельных условиях медь должна быть свободной (очищенной) как от продуктов коррозии, так и других поверхностных отложений. При решении технологических задач это требование обязательным быть не может. Во-первых, природа отложений может быть слишком разной. Во-вторых, очистка – это дополнительная технологическая стадия, причём весьма затратная, что не всегда экономически оправдано. Тем не менее, разные поверхностные отложения могут оказывать далеко не однозначное влияние на ход процесса, что необходимо знать заранее как в качественном, так и количественном отношении.

Продукты коррозии меди представляют собой смеси разных соединений меди(II) и меди(I) в разной комбинации компонентов и в разном количественном соотношении друг с другом. В частности в их состав входят оксид и гидроксид меди(II), оксид меди(I), некоторые соли и комплексные соединения. Если всю эту смесь с помощью какого-либо взаимодействия или совокупности взаимодействий превратить в соединения меди(II), то можно снизить дозировку или отказаться вообще от использования автономных соединений меди(II) в качестве окислителей.

В поиске решения обозначенной задачи основное внимание уделено взаимодействию поверхностных отложений с минеральными и карбоновыми кислотами при свободном доступе кислорода воздуха, а иногда и с

барботажем последнего. Здесь наилучшие результаты были достигнуты с хлороводородной кислотой. В её присутствии в начальной реакционной смеси в количестве 0,2 – 0,5 моль/кг, даже умеренное содержание продуктов коррозии на металле способно разогнать процесс его окисления соединениями меди(II) до технологически приемлемых скоростей и степеней превращения металла как вторичного сырья. А если одновременно проводить подпитки расходуемой в процессе HCl и меди, благоприятствовать абсорбции кислорода воздуха и окислению соединений меди(I) в соединения меди(II) и периодически удалять часть накапливающейся твёрдой фазы, не допуская превращения реакционной смеси в загущенную суспензию, можно достичь стабильного превращения металла со скоростями в диапазоне (2,2-6,9) моль/(кг_{Cu}·ч) в течение длительного времени. Установлено, что никаких ингибиторов по ходу такого процесса не накапливается, а колебания скорости полностью предопределены изменением состава соединений Cu(II) и соотношением последних с количеством соединений Cu(I) на конкретный момент времени.

Доминирующим продуктом при запуске процесса обозначенным способом являются основные соли брутто-формулы $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$ с постепенным приближением $n \rightarrow 3$. Это существенно отличается от модельного варианта с CuO в качестве окислителя, где доминирующим продуктом является $n\text{Cu}(\text{OH})\text{A}$. Установлено, что смоделировать рассматриваемый процесс можно, если для очищенной меди в качестве окислителя брать $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или же смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO в определённом мольном соотношении. Прибавлять к ним среднюю соль CuCl_2 нет необходимости.

Иная картина, если HCl заменить на HNO₃ или H₂SO₄. Продукты коррозии такими кислотами с поверхности металла или сплава снимаются довольно легко и во многих случаях практически количественно. А вот превратить процесс очистки от продуктов коррозии в процесс быстрого и глубокого расходования металла без специальных дополнительных воздействий не удаётся.

Аналогичное положение и в отношении органических кислот. В присутствии должным образом подобранных соединений меди(II) в качестве окислителя и стимулирующей добавки удаётся получить балансовые и скоростные характеристики расходования металла, соизмеримые и даже близкие с наблюдаемыми для хлороводородной кислоты.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

А.В. Заболотская

Томский Государственный университет

salon7878@mail.ru

В настоящее время в современной технике и, особенно в строительстве, резко возросла потребность в экологически чистых, высокоэффективных негорючих теплоизоляционных материалах. Этим требованиям отвечают неорганические композиционные материалы с развитой макроструктурой, на основе микрогетерогенных силикатов и оксидов. В этом плане пеносиликаты являются перспективными тепло- и звукоизоляционными материалами, а применение природных наполнителей и наноструктурных модификаторов, при их получении позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики получаемых материалов. Хорошие теплоизоляционные свойства, достаточная механическая прочность, пожаробезопасность, экологическая безопасность открывают перспективы по их применению в различных областях народного хозяйства.

Среди низкотемпературных методов получения теплоизоляционных материалов перспективным является совместное использование микроволновых и термических процессов. В настоящей работе, по низкотемпературной технологии получены теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла с силикатными наполнителями и наноструктурными модификаторами. Предложена энергосберегающая технология получения пористых теплоизоляционных материалов, энергоэффективность которой достигается применением СВЧ технологий, что сокращает время вспенивания до 15-25 мин. Использование микроволнового и термического воздействий позволяет

добиться значительного уменьшения временных и энергетических затрат, а также существенно повысить экологичность процессов синтеза.

Установлены закономерности формирования структуры, фазового состава и физико-химических свойств высокопористых материалов с жесткой ячеистой структурой на основе жидкостекольных композиций и наноструктурных добавок; выявлены взаимосвязи состав-условия получения-свойства-композиционная структура и разработаны физико-химические принципы управления процессами термической и микроволновой поляризации, а также составы теплоизоляционных материалов обладающих высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Материалы, полученные микроволновым способом, имеют равномерную морфологию по всему объему, т.к. СВЧ-волна проходит одновременно по всему образцу. Добавки наполнителей из природных силикатов волластонит, тремолит, диопсид химически не взаимодействуют с жидким стеклом и сохраняют свою структуру в композитах, способствуют коагуляции растворов на основе жидкого стекла и быстрому гелеобразованию. Наноструктурные добавки способствует увеличению химической устойчивости, упрочнению, что объясняется протеканием микрогетерогенных реакций, в результате которых происходит построение гетерокристаллической нитевидной и микрокристаллической решётки каркаса, за счет образования в последних цепочечных и ленточных структур исходных силикатов. Основные, усредненные физико-химические характеристики полученных пеносиликатных материалов: теплопроводность при 25 °С 0,03-0,08 Вт/(м К); предел прочности при сжатии не менее 10 кг/м²; плотность – 50-200 кг/м²; водопоглощение (по объему) не более 18%; температура применения до 400°С; морозостойкость – высокая.

СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ЛЮМИНОФОР- ПОЛИМЕР ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ

Г.М. Мокроусов, В.И. Олешко, Н.С. Еремина

Томский государственный университет

n_eremina51@mail.ru

В последние годы интенсивное развитие получила технология освещения, основанная на использовании кристалла синего светодиода (СД) и расположенного над ним желтого люминофора, помещенного в полимерную матрицу. На цветовые характеристики системы синий светодиод-люминофор влияют спектры люминесценции люминофора и СД, содержание частиц люминофора в полимерной матрице и толщина композита люминофор-полимер.

Целью настоящей работы явилась разработка и исследование полимерных композитных люминесцирующих материалов для применения в световых приборах с синими светодиодами.

В работе исследованы спектры возбуждения и спектры фотолюминесценции трех исходных порошкообразных люминофоров (ЛФ) ЛЕЙД 560, АWB-3, ФЛЖ-7-11 и их композиций с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой. Концентрацию исследуемых ЛФ по отношению к раствору сополимера изменяли от 1 до 35 мас.%. Толщину пленок варьировали от 20 до 200 мкм. Спектральные исследования образцов проводили на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь).

Выявлено, что спектры возбуждения практически одинаковы для всех трех исследуемых порошкообразных люминофоров и характеризуются наличием полосы с $\lambda_{\max} \sim 450$ нм, что указывает на пригодность синего светодиода в качестве источника возбуждающего излучения. Спектры фотолюминесценции всех люминофоров как в

порошке, так и в полимере имеют вид широкой полосы в видимой области спектра с двумя небольшими максимумами, положение которых смещается в длинноволновую область от 537 до 580 нм в ряду: ЛЕЙД-560, ФЛЖ-7-11, АWB-3. Интенсивность фотолюминесценции люминофоров в полимерном композите зависела от их содержания и вида люминофора, толщины материала. Например, при одних и тех же условиях интенсивность излучения ФЛЖ-7-11 в полимере выше ~ в 1,5 раза по сравнению с ЛЕЙД-560 и АWB-3. Спектральные характеристики и интенсивность люминесценции люминофора ФЛЖ-7-11 и его композиций с полимером при возбуждении синим светодиодом не изменялась при термической обработке образцов до 200 °С.

На основании исследования люминесцентных свойств люминофоров ЛЕЙД 560, АWB-3, ФЛЖ-7-11 в порошке и в композициях с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой сделано следующее заключение. Люминофоры при возбуждении длиной волны 450 нм интенсивно люминесцирует в исходном виде (порошок) и в композитах состава ЛФ: полимер в широком диапазоне видимого спектра (450-750 нм). Приемлемая толщина полимерной композиции, обеспечивающая эффективное преобразование излучения синего светодиода и эффективную светоотдачу (до уровня не меньше интенсивности свечения люминофора в порошке), должна лежать в диапазоне 100-200 мкм при наполнении композиции люминофором 20-25 мас.%. При таком содержании люминофора полимерная матрица не влияет ни на спектр возбуждения люминофора, ни на его спектр люминесценции.

Работа поддержана ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг. Грант № 14.В37.21.0888.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАНТЕНОЛ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Н.М. Жолобак¹, А.Б. Щербаков¹, Е.С. Богорад-
Кобельская¹, А.Е. Баранчиков², О.С. Иванова²,
Н.Я. Спивак¹, В.К. Иванов²

¹Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАН Украины

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.В. Курнакова РАН
n.zholobak@gmail.com

Сегодня с целью защиты от УФ-облучения в качестве УФ-фильтров широко используется ряд неорганических материалов на основе диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO), хотя известно, что наночастицы диоксида титана могут вызывать повреждение как *in vitro*, так и *in vivo* клеток мозга [1] и крови [2]. Кроме того, наночастицы оксида цинка и титана в условиях УФ-облучения обладают значительной фотокаталитической активностью [3], индуцируют образование гидроксильных радикалов [4,5], разрушающих ДНК клеток кожи [6].

Одним из наиболее перспективных наноматериалов для применения в биомедицине является диоксид церия, который, благодаря таким свойствам как низкая токсичность и кислородная нестехиометрия, способен участвовать в окислительно-восстановительных процессах в живом, инактивируя образующиеся активные формы кислорода. Ранее нами показано, что цитрат-стабилизированные наночастицы диоксида церия способны защищать клетки от окислительного стресса, вызванного УФ-облучением [7]. Разработанный новый способ синтеза наночастиц диоксида церия с использованием в качестве стабилизатора пантенола позволил добиться более высоких результатов защиты клеток от окислительного стресса, вызванного введением в культуру

перекиси водорода или УФ-облучением. Указанный эффект был концентрационно-зависимым (минимально эффективная концентрация составила 20 мкМ диоксида церия) и существенно выше, чем у пантенола или наночастиц диоксида церия по отдельности.

Полученные результаты открывают перспективу разработки и создания новых УФ-защитных препаратов на основе наночастиц диоксида церия, стабилизированных пантенолом и обладающих более эффективными защитными свойствами, чем существующие сегодня на рынке.

Литература

1. Long T.C., Tajuba J., Sama P. et al. // Environ. Health Perspect. – 2007. – V. 115, № 11. – P. 1631-1637.
2. Kang S.J., Kim B.M., Lee Y.J. et al. // Environ. Mol. Mutagen. – 2008. – V. 49, № 5. – P. 399-405.
3. Linsebigler A.L., Lu G.O., Yates J.T. // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 735-738.
4. Dunford R., Salinaro A., Cai L., Serpone N. et al. // FEBS Lett. – 1997. – V. 418(1-2). – P. 87-90.
5. Uchino T., Tokunaga H., Ando M., Utsumi H. // Toxicol. In Vitro. – 2002. – V. 16, № 5. – P. 629-635.
6. Hidaka H., Kobayashi H., Koike T. et al. // J. Oleo. Sci. – 2006. – V. 55, № 5. – P. 249-261.
7. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – 2011. – V. 102. – P. 32-38.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ЛАНТАНА(III) И МАРГАНЦА(II) С РЕЙНЕКА-ИОНОМ В ВОДНО- ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ

И.В. Исакова, Т.В. Буланова

Кузбасский государственный технический университет
Isakovaiv@rambler.ru

Химия координационных соединений, в частности, двойных комплексных солей (ДКС), оказывает большое влияние на развитие наукоемких отраслей промышленности и химического материаловедения. На основе ДКС получают тонкодисперсные оксидные порошки определенного состава, широко применяемые в качестве катализаторов и материалов для микроэлектроники и оптики, причем состав порошков можно задавать с высокой точностью уже на стадии синтеза комплексов. Инертный объемный комплексный анион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ соли Рейнеке используется в аналитической химии для осаждения тяжелых металлов, а также применяется для обнаружения некоторых алкалоидов, таких как никотин и морфин. В последнее время наблюдается тенденция использования соли Рейнеке (тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония) в синтезе двойных комплексных солей благодаря ряду преимуществ при ее использовании в качестве анионного комплекса. Состав соединений $[\text{La}(\text{DmsO})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{DmsO}$ (I) и $\text{Mn}(\text{DmsO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2 \cdot 6\text{DmsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) подтвержден химическим анализом на компоненты, рентгенофазовым анализом, также получены монокристаллы, структурно охарактеризованные РСА. ИК спектры веществ регистрировали, области частот 400-4000 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре Инфралюм-ФТ801, образцы для съемки готовили в виде таблеток с матрицей КВг. Комплекс I

характеризуется следующими ИК спектроскопическими характеристиками (cm^{-1}): $\nu(\text{SO}) = 1008, 956$, $\delta(\text{CH}_3) = 1616, 1401$, $\nu(\text{NH}) = 3295, 3153$, $\delta(\text{NH}) = 1411$, $\nu(\text{NCS}) = 2087$, $\nu(\text{CS}) = 810$, $\delta(\text{NCS}) = 480$; комплекс II– $\nu(\text{CN}) = 2085$, $\nu(\text{CS}) = 850$, $\delta(\text{NCS}) = 491 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{SO})$ смещена в область 1003 cm^{-1} , свидетельствующими о том, что комплекс является изотиоцианатным, а связь органических лигандов осуществляется через атомы кислорода групп S=O. Таким образом, ИК-спектроскопические данные для соединения I согласуются с результатами РСА. Соединения I и II ионные, кристаллизуются в виде сольватов с DmsO. В I–координационный полиэдр атома лантана в соединении можно представить как искаженную трехшапочную тригональную призму, КЧ=9. Стехиометрия катион:анион=1:3 приводит к слоистой структуре, в которой слои однозарядных рейнекат-анионов, лежащие в плоскости *bc*, проложены трехзарядными катионами. Рейнекат-анионы в I и II имеют типичное искаженное октаэдрическое строение. Анионные слои в I представляют собой сетки кагомэ (тип 3636), налагающиеся в кристалле по примитивному закону. В объемных гексагонально-призматических пустотах, образованных анионными слоями, находятся катионы. Полости меньшего размера в виде тригональных призм занимают сольватные молекулы DmsO. В кристалле II помимо взаимодействий кулоновского типа реализуются межмолекулярные водородные связи N(H)...S и N(H)...OSolv с участием только анионов и сольватных молекул DmsO, приводящие к образованию бесконечных ассоциатов разной размерности: слоев $\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{DmsO}\}$ и цепочек $\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_6 \cdot 6\text{DmsO}\}$, построенных из сходных фрагментов. Таким образом, независимо от комплексообразователя в катионной части соединений, ДКС стабилизируется сольватными молекулами лигандов.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПТФЭ

А.С. Кантаев

Томский политехнический университет

akantaev@pu.ru

Для реализации процесса утилизации отходов ПТФЭ в качестве сырья могут выступать отходы ПТФЭ и фторид аммония кислый. Отходы ПТФЭ представляют собой бракованные изделия, состоящие из остатков заготовок, токарной стружки, всевозможных отработанных изделий и т.д., подвергаются измельчению на аппарате измельчитель-шредер до размера частиц, обеспечивающих свободную подачу шнековым питателем в реактор термического разложения. В качестве второго сырья применяем фторид аммония кислый, представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество, реализуется отечественными производителями по цене 125 руб/кг, без учета доставки до места. Эти два компонента подаются в смеситель сыпучих материалов, оснащенного рамной мешалкой. Смешанные компоненты сырья шнеком подаются в печь термического разложения. Печь представляет собой наклонную трубчатую печь со стационарной ретортой, оснащенной шнековым ворошителем. Температура процесса находится в интервале 525-575 °С. В результате термического разложения компонентов сырья образуются два продукта. Первый – твердый (огарки) – представляет собой порошок черного цвета и является смесью углерода и фторида углерода. Второй – газообразные продукты термического разложения ПТФЭ и гидродифторида аммония. Количество огарков составляет от 1 до 3 мас.% от суммарной загрузки исходного сырья, огарки являются отходом производства.

Газообразные продукты поступают в полый скруббер, где улавливаются путем орошения. Продукты сублимации скапливаются на водяном зеркале реактора. С поверхности

водяного зеркала раствор эмульсия раствора фтористого водорода и фторполимерного продукта направляется на фильтр, можно применять ленточный фильтр типа ЛОН. Фторполимерный продукт направляется на сушку. Сушится при 60-70 °С в течение 3 ч. Фильтрат направляется на регенерацию гидрофторида аммония.

Часть неполимеризованных фтормономеров, не уловленный аммиак и фтористый водород направляются обратно в печь термического разложения, остальное выводится. Газообразный фтористый водород улавливается на фториде натрия. Остаточный аммиак улавливается в насадочной колонне холодной водой. Оставшаяся фторорганическая составляющая дожигается с природным газом до фтористого водорода и углерода.

Выделенные фтористый водород, аммиачная вода направляются на регенерацию гидрофторида аммония. Углерод и избыточный фтористый водород являются полезными побочными продуктами.

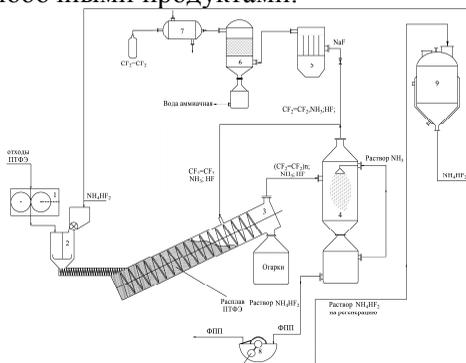


Рисунок 1 – Аппаратурно-технологическая схема переработки отходов ПТФЭ:

- 1) измельчитель; 2) бункер подготовки шихты; 3) печь термического разложения со шнековым ворошителем; 4) скруббер; 5) абсорбер; 6) абсорбционная колонна; 7) охладитель для C_2F_4 ; 8) барабанный вакуум фильтр; 9) кристаллизатор фторида аммония

АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ Са-ЭЛЕКТРОЛИТА РАЗНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

Е.Е. Карепина, А.Ю. Годымчук
Томский политехнический университет
karepina_ee@mail.ru

С каждым годом растет производство наноматериалов и создаются источники выделения наночастиц в окружающую среду. При работе с наноматериалами частицы нанопорошков даже в обычной лаборатории выделяются в воздух рабочей зоны и способны проникать внутрь организма с дыханием, через кожу и желудочно-кишечный тракт и вызывать множественные токсические эффекты.

При изучении вопросов потенциальной опасности использования наноматериалов и разработке критериев их безопасности для здоровья человека, одним из основных факторов является определение их потенциальной токсичности на клеточном уровне. Для создания питательной среды клеточных мишеней используют раствор хлористого кальция [1], в отсутствие которого наблюдается разрушение клеточной мембрана, что не позволяет оценить токсическое воздействие наночастиц на исследуемый организм.

Важно отметить, что наиболее значимым фактором, определяющим цитотоксичность порошковых частиц, является их размер [2]. Однако следует отметить, что в присутствии электролитов (т.е. при увеличении ионной силы раствора) частицы проявляют склонность к агрегации [3]. Однако, в литературе данных, позволяющих прогнозировать дисперсионный состав наночастиц в растворах с различным содержанием ионов Са²⁺ практически нет. Поэтому целью данной работы являлось определение пороговой концентрации Са-содержащего электролита, не влияющей на поведение наночастиц в растворе. Объектами исследования являлись наночастицы алюминия («Передовые порошковые

технологии», Томск) и оксида алюминия («Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.», США). Для приготовления суспензий наночастиц использовали растворы соли двуводного хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с разной ионной силой 0; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10 и 100 ммоль/л, приготовленные на дистиллированной воде ($\text{pH} = 5,5$). Полученные растворы приливали к навеске порошка, концентрация нанопорошка в готовой суспензии составляла 1 ммоль/л. Оценку агрегационной устойчивости проводили через определение дзета-потенциала на приборе Zetasizer Nano (Malvern, США) при температуре 25 °С через 2, 24 и 48 ч после смешивания суспензии.

В работе экспериментально показано, что для наночастиц Al и для наночастиц Al_2O_3 характерна агрегационная устойчивость водных суспензий при ионной силе растворов 0...0,1 ммоль/л (ξ -потенциал $45 \pm 1,5$ мВ) и от 0 до 0,01 моль/л (ξ -потенциал $40 \pm 1,5$ мВ), соответственно. При превышении указанного значения ионной силы агрегация усиливается. Также экспериментально показано увеличение ξ -потенциала всех суспензий нанопорошков в течение 2-х суток, что свидетельствует об ослаблении коагулирующего действия ионов Ca^{2+} .

Литература

1. Domingos R., Simon D., Hauser C., Wilkinson K.J. // Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – P. 7664-7669.
2. Römera T., Whiteb T., Baaloushaa M., Chipmanb K., Viantb M., Leada J. // Journal of Chromatography. – 2011. – V. 1218. – P.4226-4233.
3. Hoecke K., Schamphelaere K., Meeren P., Smagghe G., Janssen C. // Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – P. 970-976.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАГОТОВКИ ДЛЯ СВЕТОВОДА, ИМЕЮЩЕГО СВЕРХМАЛЫЕ ПОТЕРИ

Б.Ж. Кемельбеков, А.К. Оразымбетова, Н.А. Оспанова
Казахская академия транспорта и коммуникаций
им. М. Тынышпаева, г. Алматы, Казахстан
nt_centre@mail.ru

В любой отрасли промышленности и в быту используются информационные технологии. Это корпоративные информационные сети, телеметрическая сеть предприятия, телефон, интернет и кабельное телевидение, использующие оптические линии связи. Как правило, связующим звеном между объектами информационных технологий служат волоконно-оптические кабели. Разработка и внедрение перспективных информационных технологий требует дальнейшего уменьшения затухания сигнала в оптических кабелях.

Оптические волокна, основной функциональный элемент волоконных кабелей, изготавливают из кварцевых заготовок с заданным показателем преломления. При этом известно, что различного рода неоднородности показателя преломления не позволяют уменьшить потери до нуля. Одним из видов неоднородности являются участки кварцевого стекла, содержащие тяжелые изотопы кремния и кислорода. В работе анализируются возможности уменьшения содержания в кварцевом стекле тяжелых изотопов кремния и кислорода путем управления скоростями химического осаждения из паровой фазы при использовании стандартной технологии PCVD. Приводятся оценки изотопного содержания заготовок для световодов и анализ увеличения стоимости световодов.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СВЕРХДАЛЬНОЙ СВЯЗИ

Б.Ж. Кемельбеков, А.К. Оразымбетова, Н.А. Оспанова
Казахская академия транспорта и коммуникаций
им. М. Тынышпаева, г. Алматы, Казахстан
nt_centre@mail.ru

Телекоммуникации являются основой современного мира. При этом потери сигнала в волоконно-оптических кабелях ограничивают длину регенерационного участка междугородних линий связи.

Известно, что междугородние линии оптической связи используют одномодовые оптические волокна. При формировании сердцевины и оболочки световода изменяют показатель преломления путем легирования различными добавками с высокой однородностью.

Известно, что кислород и кремний, составляющие основу кварцевого стекла содержат 2 изотопа кислорода и 3 изотопа кремния. В кремнии содержится более 92,23% изотопа ^{28}Si , а в кислороде – 99,762% ^{16}O . При этом тяжелые изотопы, можно одновременно рассматривать как вредная примесь, так легирующая добавка. Поэтому центральная часть световода может быть сформирована из легких изотопов, а оболочка – содержать повышенное количество тяжелых изотопов. Такой одномодовый световод следует рассматривать как однородную среду.

Одномодовый световод с распределенными по радиусу изотопами можно сформировать из сырья заданного изотопного состава. В докладе обсуждается возможность изменения изотопного состава в традиционной технологии плазменного осаждения из паровой фазы. Показано, что для этого требуется незначительное изменение технологии формирования заготовки оптического волокна.

ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

О.В. Кичкайло, И.А. Левуцкий

Белорусский государственный технологический
университет»
keramika@bstu.unibel.by

В настоящее время термостойкая посуда пользуется повышенным спросом на мировом рынке, а ее производство является перспективным и экономически целесообразным. По сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, керамические изделия являются более конкурентоспособными ввиду безвредности их составов, а также экологической чистоты производства.

Предпосылкой получения термостойких материалов является образование в них таких кристаллических фаз, как эвкрипит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), сподумен ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) и петалит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$), обладающих при 1200°C следующими температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР): $-9,0 \cdot 10^{-6}$, $9,0 \cdot 10^{-6}$ и $3,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, соответственно. Однако, как показал анализ отечественной и зарубежной литературы, известные работы в данном направлении основываются на использовании методов полусухого, пластического формования, а также литья на термопластических связках, не способных обеспечить получение хозяйственных изделий сложного профиля. Кроме этого, свойства материалов в значительной мере зависят от способа изготовления образцов, что объясняется различием в структуре и фазовом составе синтезированной керамики. Поэтому проблемы, связанные с разработкой термостойких материалов, и получение их по шликерной технологии являются важными и актуальными.

Изучение керамических термостойких материалов проводилось на основе литийалюмосиликатной системы при

следующем содержании оксидов, мас. %: 2,5-12,5 Li_2O ; 12,5-47,5 Al_2O_3 ; 50-80 SiO_2 . В качестве исходных компонентов использовались просяновский каолин КС-1, огнеупорная глина «Керамик-Веско», кварцевый песок марки ВС-050–1, технический глинозем Г-0, карбонат лития марки ЛУ-1. Приготовление масс осуществлялось по шликерной технологии сливным методом. Высушенные образцы подвергались обжигу в электрической печи при температурах 1100-1200°С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч.

Фазовый состав синтезированной термостойкой керамики представлен твердыми растворами β -сподуменового и β -эвкриптитового типов, о наличии которых можно судить по смещению межплоскостных расстояний от эталонных, а также муллитом и метасиликатом лития. Оксид кремния присутствует в формах α -кварца и β -кристобалита, глинозем сохраняет исходную структуру α -корунда. Проведенные исследования позволили выбрать область оптимальных составов, обеспечивающую получение керамических материалов с наиболее высоким комплексом физико-химических свойств, предъявляемым к термостойкой керамике (низкие значения ТКЛР, высокая термостойкость, механическая прочность и плотность). Материалы на основе указанных составов при температуре обжига 1200°С характеризуются следующими параметрами: водопоглощение составляет 14,1-26,8%, кажущаяся плотность – 1494-1675 $\text{кг}/\text{м}^3$, открытая пористость – 22,9-40,2%, ТКЛР от $-7,2 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, механическая прочность при сжатии – 37,3-60,9 МПа. Установленная область составов ограничивается содержанием оксидов, мас. %: 7,5-10,0 Li_2O ; 27,5-42,5 Al_2O_3 ; 50,0-65,0 SiO_2 . Полученные результаты свидетельствуют о перспективности и целесообразности использования данных материалов, что обеспечивает возможность получения термостойких изделий хозяйственно-бытового назначения.

МОДИФИКАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5XSBF

*Е.С. Климашина¹, В.И. Путляев¹, А.В. Гаршев¹,
П.В. Проценко¹, Д.К.Юдин², Г.А. Воложин²*

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, ²Московский
государственный медико-стоматологический
университет

klimashina@inorg.chem.msu.ru

На сегодняшний день дентальная имплантация является одним из наиболее распространенных методов лечения адентии. Для успешных результатов лечения в ближайшие и отдаленные сроки необходимо наличие адекватной поверхности имплантата, сочетающей свойства смачиваемости и пористости, которая может быть получена осаждением гидроксиапатита (ГА) из пересыщенного раствора 5xSBF (SimulatedBodyFluid).

Цель – оптимизация качественных и количественных показателей остеоинтеграции дентальных имплантатов путем модификации поверхности методом осаждения ГА из пересыщенного раствора 5xSBF.

Задачи: изучение морфологии поверхности различных титановых заготовок, степени осаждения фосфатов кальция из 5xSBF на титановых заготовках с различной морфологией поверхности; определение влияния топографии поверхности на степень смачиваемости титановых заготовок кровяным сгустком.

Титановые заготовки гидроксидированные и обработанные дробеструйным методом помещали в заранее свежеприготовленный раствор 5xSBF-раствор на 10-28 суток и термостатировали при 36,6 °С. Далее исследуемые образцы были извлечены из раствора и высушены при комнатной температуре на воздухе.

Электронномикроскопические исследования образцов показали, что кристаллический слой, сформированный на поверхности титана, имеет плавный переход от поверхности образца к основной массе фосфата кальция без видимых границ за счет роста пластинчатых и сферических кристаллов фосфата кальция (гидроксиапатита). Смачивание образцов раствором $5\times\text{SBF}$ (а также дистиллированной водой и кровью) исследовали методом лежащей капли. Показано полное растекание раствора $5\times\text{SBF}$ по поверхности всех образцов (и несколько иное поведение в случае крови).

СЕНСОР-КАНТИЛЕВЕР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ВОДЫ

А.А. Клименко, О.В. Бойцова, А.В. Лукашин, В.А. Лебедев
МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ им. Н.С. Курнакова,
г. Москва
aleshablond@yandex.ru

Последнее десятилетие ученое сообщество уделяет много внимания изучению механических свойств пленочных объектов. Это обусловлено их важностью в описании и понимании поверхностных процессов в свете современных разработок нанотехнологии. Подобные исследования ведутся в том числе и на пористых пленках, ставших остро привлекательным материалом для сенсорики и медицины. Значительный материаловедческий интерес представляет изучение поверхностных процессов в пористых кантилеверах, которые эффективно могут заменить существующие объемные биосенсоры. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении механических свойств (сдвиг резонансной частоты, изгиб балки и т.д.) в результате адсорбции анализируемого вещества на поверхность кантилевера. Получение оптимальных эксплуатационных характеристик пленок (эффективности, экономичности, долговечности) сопряжено с технологическими трудностями. Результаты, полученные в более ранних исследованиях, как правило, не учитывают способы получения реальной пористой пленки, технологические особенности ее обработки, влияние пористой структуры на механические свойства твердой поверхности. Необходимо отметить, что связь величин, характеризующих процесс адсорбции, и механических параметров твердого тела (в том числе пористого) не изучена даже феноменологически.

Целью данной работы является изучение резонансных характеристик кантилеверов на основе пористого оксида

алюминия в различных средах, и выявление эффективности применения таких объектов в качестве датчиков влажности. Для структурирования оксидного слоя в работе применяли метод химической фотолитографии. Экспериментально установлено, что увеличение толщины пористой балки приводит к увеличению ее жесткости, это в свою очередь обуславливает увеличение резонансной частоты перпендикулярных колебаний. Общий вид амплитудно-частотной характеристики кантилеверов не зависит от области детектирования, а интенсивность анализируемого сигнала уменьшается при перемещении лазерного луча от конца к основанию балки. Экспериментально установлено, что при механическом возбуждении кантилеверов возникают как колебания перпендикулярные поверхности балки, так и торсионные. Добротность нормальных колебаний возрастает при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10^{-5} мбар). Выявлено, что сдвиг пиков, соответствующих нормальным колебаниям, при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10^{-5} мбар), происходит в сторону более высоких частот. Из изменения резонансных частот колебаний кантилевера при варьировании влажности окружающей среды было рассчитано, что на поверхности кантилевера адсорбированно 3-4% воды (в пренебрежении влияния на модуль упругости). Данные дальнейших исследований (термогравиметрический анализ) показали, что масса адсорбированной воды анодного оксида алюминия составляет не более 1% от общей массы. Следовательно, даже малое количество воды оказывает сильное влияние на модуль упругости данного материала. Резонансная частота колебаний кантилевера однозначно задается влажностью окружающей среды, при этом данная зависимость в интервале от 10 до 20% является линейной (при $t = 20$ °C), и малое изменение влажности вызывает значительный сдвиг пиков резонанса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АЛМАЗА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.С. Кованцев¹, Б.В. Спицын²

¹НИТПУ, г. Томск

²ИФХЭ РАН, г. Москва

Alex.Kovancev@gmail.com

Для синтеза алмазных пленок преимущественно применяется термическая или электрическая активация метан – водородной газовой фазы: CH_4 1 – 5% и H_2 99-95%[1]. При этом происходит конверсия метана в ацетилен и радикалы H , CH_3 , C_2H , C_2 [2]. Нами было проведено термодинамическое моделирование равновесий CH_4 – H_2 и C_2H_2 – H_2 по программному комплексу Terra. Результаты представлены на рис. 1. Параметры процесса в обоих случаях задавались идентичными: $P=0,0013$ МПа, $T=400$ - 4000 К, $\text{H}_2=95\%$.

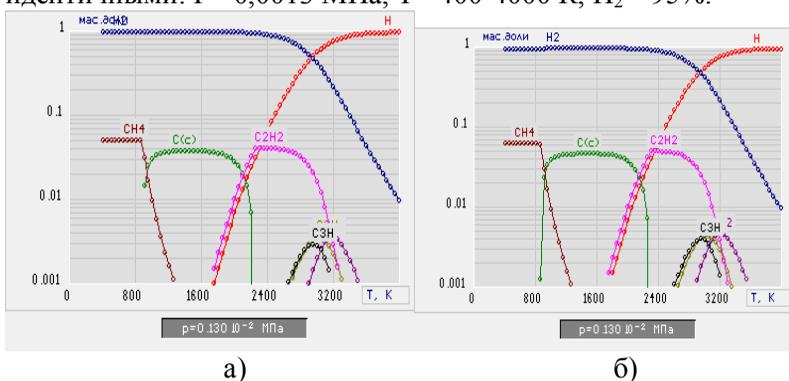


Рисунок – 1: а) метан–водородная смесь; б) ацетилен–водородная смесь

По результатам расчетов в смеси с ацетиленом (C_2H_2 – 5%, H_2 – 95%) содержание целевых радикалов выше, чем в смеси с метаном (CH_4 – 5%, H_2 – 95%). Значение максимальных массовых долей целевых компонентов приведены в таблице.

Таблица 1

P= 0,0013 МПа	C ₂ , массовые доли		CH ₃ , массовые доли		C ₂ H, массовые доли	
	Метан	Ацетилен	Метан	Ацетилен	Метан	Ацетилен
2400			0,0000259	0,0000286		
3200	0,0035	0,0045				
3050					0,0035479	0,0043742

Литература

1. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 456-474.
2. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицина В.И., Выровец И.И., Бизюков Ю.А., Крышталь П.Г. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (82). – 2002. – № 6. – С. 134-138.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ПОЛЕ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

*С.В. Коношенко, В.В. Гузеев, Е.А. Зеличенко, О.А. Гурова,
А.С. Морозова, А.А. Тоненчук, Я.Б. Ковальская*
Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»
Thevenom@sibmail.com

Электроспиннинг простой, но эффективный метод для получения полимерных нановолокон, и полученные, таким образом, волокна показывают огромный потенциал применения в различных областях. Эта технология была известна с начала 1930-х годов. Процесс исследовался в течение десятилетий с момента его открытия, однако только в 1990 годы было подтверждено, что значительный диапазон органических полимеров способен к электроспиннингу с наноразмерными диаметрами. С этого времени электроспиннинг находится в фокусе исследований для таких применений как фильтрация субатомных частиц, армирование композитов, многофункциональные мембраны, скаффолды для инжиниринга тканей, повязки на раны, доставка лекарств, искусственные органы и сосудистые трансплантаты. Для обычной установки электроспиннинга часто используют сопло игольного типа. Несмотря на способность производить двухкомпонентные нановолокна, обычный игольный электроспиннинг имеет малую скорость производства волокон, обычно менее 0,3 г/час для иглы, что негативно сказывается на его практическом применении [1]. В данной работе рассматриваются полимерные растворы полиэтиленоксида различных концентраций и желатина. Варьируются характеристики электрического поля и рассматривается диаметр получившихся нановолокон в связи с варьируемыми параметрами.

Литература

1. WangX., NiuH., WangX., LinT. // Journal of nanomaterials. – 2012.

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С ОКСИДОМ ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

*А.Н. Крестьянникова, М.Ю. Михайленко,
А.Л. Немойкина, О.В. Бабкина*
Томский государственный университет,
ООО «ПОЛИПЛАСТ ИНЖИНИРИНГ»
nemoykina@rambler.ru

В последнее время наблюдается растущий интерес к антимикробным полимерным материалам, особенно, в медицинской и пищевой промышленности. Бактерицидные полимерные материалы увеличивают сроки хранения продуктов питания, что повышает их конкурентоспособность. Подтверждение бактерицидных свойств и биобезопасности пленок с добавками являлось целью данного исследования.

В ходе работы были получены полиэтиленовые пленки экструзионным способом с добавками оксида титана, допированного серебром в концентрациях от 0,1 до 10% от массы полимера, которые были проверены против микроорганизмов *E. coli*. Результаты показали, что значительный антимикробный эффект был достигнут уже при содержании 0,5% концентрата. Увеличение содержания антимикробной добавки до 1% значительно снижает микробное число *E.coli*.

Наибольшая эффективность действия антимикробной добавки достигалась при её введении во внутренний слой многослойной упаковки, непосредственно контактирующий с поверхностью продукта.

На следующем этапе работы определяли эксплуатационные характеристики полученных пленок: прочность на разрыв и газопроницаемость.

Введение модифицирующей добавки приводит к незначительному уменьшению предела прочности у исследуемых материалов по сравнению с контролем, а также

способствует уменьшению относительного удлинения модифицированных материалов ($203\pm 10\%$) по сравнению с контролем ($250\pm 10\%$).

Изучение газопроницаемости полученных материалов показало, что введение добавки не оказывает влияния на этот показатель, для всех плёнок значение газопроницаемости равно $101,5\pm 0,15$ г/м² за 24 ч.

Модификатор не изменяет эксплуатационных характеристик материала. Возможность использования полимерного материала в контакте с пищевыми продуктами определяется токсичностью мигрирующих в продукт веществ. Вследствие чего проводили биологическую оценку на инфузориях.

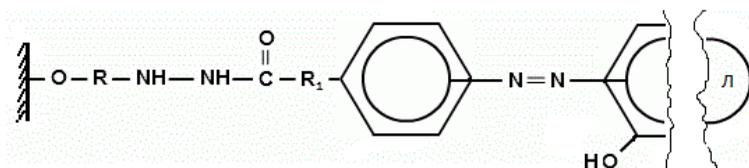
В ходе испытаний были получены пленки с содержанием антимикробной добавки на основе оксида титана, допированного серебром, не оказывающие пагубного действия на инфузорий.

НОВЫЕ ЭПОКСИАЗОАДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АФФИННОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

П.В. Кузнецов, П.В. Кульпин, Ю.С. Федорова
ГБОУ ВПО КемГМА Минздрава России
Pavellevar@inbox.ru

Недавно в наших работах [1] показаны уникальные перспективы применения аффинной хроматографии (в режиме drag-affinity chromatography) в тандеме с хромато-масс-спектрометрией.

В настоящей работе описано конструирование на основе эпоксиреагента Хуберта [2] новых адсорбентов аффинного типа (ААФТ) с различными биолигандами – производными кверцетина. Применение в синтезе ААФТ вставки Клящицкого [3] показано нами впервые. Общая формула полученных азоепоксиадсорбентов приведена ниже:



где R = фрагмент эпоксиреагента Хуберта; R₁ – фрагмент вставки Клящицкого; лиганд – производные кверцетина.

Синтез новых ААФТ проводили известными способами [3]. В качестве полимерной матрицы использовали гель SephadexLH-20 (Швеция). Емкость ААФТ по эпоксигруппам составила не менее 10-15 мкмоль/мл геля, по лиганду – не менее 3-5 мкмоль/мл геля. Полученные эпоксиазоадсорбенты имеют желто-оранжевую окраску, которая после восстановления дитионитом натрия исчезает (проба на азосвязь) [3]. Синтезированные ААФТ планируется

использовать для изучения биологически активных веществ фитопрепаратов (мангустин, копеечник и др.) в режимах аффинной хромато-масс-спектрометрии.

Литература

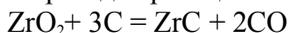
1. Федорова Ю.С. Сравнительное фитохимическое исследование некоторых видов растений рода *Hedysarum*.: Автореф. дис. ... к-та фарм. Наук. – Самара, 2011. – 24 с.
2. Дудин А.А. и соавт. // Сорбционные и хроматограф. процессы. – 2012, Вып. 4. – С. 481-500.
3. Кузнецов П.В. Эпоксидированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2002. – 104 с.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

В.В. Кузнецова, А.Г. Баннов, Ю.Л. Крутский
Новосибирский государственный технический
университет
j_krutskii@rambler.ru

Карбид циркония характеризуется высокой температурой плавления, значительной твердостью, химической инертностью и по этим причинам используется в современной технике, в частности в составе эвтектических жаропрочных сплавов [1].

Данная работа посвящена исследованию процесса синтеза карбида циркония карботермическим методом при использовании в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента нановолокнистого углерода (НВУ). Исходная шихта из диоксида циркония и НВУ готовилась по стехиометрии для реакции



Рассчитанная температура начала восстановления по этой реакции [1,2] составляет 1940 К (~ 1670 °С). С учетом возможного образования низшего оксида ZrO реальная температура процесса должна быть значительно выше.

Эксперименты по синтезу карбида циркония проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем. Температура процесса составляла 2000, 2100 и 2200 °С. Время выдержки при этой температуре во всех экспериментах было 4 ч. Полученные образцы представляли собой мелкодисперсные порошки. Рассчитанная убыль массы для приведенной выше реакции равна 35,2 мас.%. В экспериментах она составила 33,9, 34,5 и 34,4 мас.%, соответственно. Это свидетельствует о практически полном прохождении реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Рентгенофазовым анализом, выполненным на дифрактометре ДРОН-3, установлено наличие во всех образцах одной только фазы – карбида циркония.

Анализ образцов на содержание циркония выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе VRA-30 с Cr - анодом рентгеновской трубки, а на содержание углерода – на анализаторе С-144 фирмы «LECO» по углекислому газу. Полученные результаты (например, для образца, синтезированного при 2100 °С, содержание циркония равно 87,8 мас.%, а углерода 11,8 мас.%) близки к расчетным (88,35 мас.% и 11,35 мас. %, соответственно) для чистого карбида циркония.

Пикнометрическая плотность образцов определена на гелиевом автоматическом пикнометре «Ultrapycnometer 1200е». Она близка к приведенной в справочной литературе ($6,73 \text{ г/см}^3$) [3].

Во всех экспериментах образцы представляют собой карбид циркония с незначительным содержанием примесей.

Форма и размер частиц полученных материалов определены методом сканирующей электронной микроскопии. Частицы карбидов преимущественно сферической формы, их размеры составляют 2-4 мкм. Частицы частично агломерированы.

Удельная поверхность и пористость образцов определены методом БЭТ. Для образца, синтезированного при 2000 °С, она составила $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Для образцов, полученных при более высоких температурах, она ниже (составляет $1,5$ и $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно).

Литература

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. / Под ред. Т.Я. Косолаповой – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
3. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ИХ КОНЬЮГАТА С КАРДИОТРОПНЫМ ПРЕПАРАТОМ ЛЕВОСИМЕНДАН НА ПОКАЗАТЕЛИ ИММУНОРЕАКТИВНОСТИ ОРГАНИЗМА

*Л.Н. Лазаренко, Т.Г. Грузина, Н.А. Тимошок,
З.Р. Ульберг, Л.С. Резниченко, С.Н. Дыбкова,
А.М. Воробьева, Н.Я. Стивак*

Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАН Украины, Институт
биоколлоидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН
Украины, Научно-практический медицинский центр
детской кардиологии и кардиохирургии МЗ Украины
LazarenkoLM@yandex.ru

Разработка принципиально новых научно – обоснованных подходов к конструированию биобезопасных и биосовместимых наноконструкций на основе наночастиц золота и кардиотропных препаратов с целью улучшения эффективности их адресной доставки при сердечнососудистых патологиях является актуальной задачей современной нанобиотехнологии и медицины. Нами разработаны оригинальные протоколы коллоидно-химического синтеза биобезопасных наночастиц золота размером 30 нм [1], а также получен биобезопасный конъюгат этих наночастиц с кардиотропным препаратом Левосимендан (Финляндия), который на экспериментальных моделях доксорубици, индуцированной сердечной недостаточности у крыс оказывал более эффективное кардиопротекторное действие по сравнению с препаратом Левосимендан [2].

Целью работы было определение влияния наночастиц золота размером 30 нм и их конъюгата с Левосименданом на показатели иммунореактивности организма *in vivo* в условиях физиологической нормы на экспериментальных моделях.

Результаты проведенных исследований показали, что синтезированные нами наночастицы золота размером 30 нм при однократном внутривенном введении условно-здоровым лабораторным мышам линии Balb/c обладали иммуномодулирующими свойствами, что подтверждалось активацией клеток фагоцитарной системы, повышением продукции интерлейкина-12 (ИЛ-12) и интерферона- γ (ИФН- γ). В то же время, эти наночастицы золота не влияли на продукцию ИФН- α , ИЛ-2, -4 и -6, а также на количество CD3+, CD4+, CD8+ Т-лимфоцитов и CD19+ В-лимфоцитов в селезенке. Установлено, что конъюгат, созданный на основе наночастиц золота размером 30 нм и Левосимендана, при однократном внутривенном введении условно-здоровым лабораторным мышам линии Balb/c не оказывал влияние на функциональную активность клеток фагоцитарной системы, фенотипический состав лимфоцитов селезенки, а также на продукцию ИФН- γ и - α , ИЛ-2, -4, -6, -12.

Предполагаем, что биобезопасные наночастицы золота размером 30 нм могут быть использованы при разработке иммуномодулирующих препаратов для коррекции системы иммунитета в случае его нарушения при различных патологических состояниях. Вместе с тем, отсутствие иммуномодулирующих свойств у конъюгата, созданного нами на основе наночастиц золота размером 30 нм и Левосимендана, свидетельствует о биобезопасности и перспективности его использования для улучшения эффективности адресной доставки этого кардиотропного препарата при сердечнососудистых заболеваниях.

Литература

1. *Rieznichenko L.S., Dybkova S.M., Gruzina T.G. et al. // Exp. Oncol. – 2012. – V. 34, №; 1. – P. 25–28.*
2. *Spivak M.Ya., Bubnov R.V., Yemets I.M. et.al.// EPMA Journal.– 2013. –4:20 doi:10.1186/1878-5085-4-20.*

АРМИРОВАНИЕ ПОЛУФАБРИКАТА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ – ПОТЕНЦИАЛ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк
Белорусский государственный технологический
университет
keramika@belstu.by

Целью настоящей работы является снижение материалоемкости керамических плиток для внутренней облицовки стен промышленных и гражданских строительных объектов путем уменьшения ее толщины.

Проведенные нами детальные теоретические и экспериментальные исследования позволили разработать составы керамических масс, пригодные для получения плиток вышеуказанного назначения с комплексом требуемых физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик. Однако для уменьшения их толщины первостепенной задачей является повышение механической прочности полуфабриката на стадиях формования и в воздушно-сухом состоянии, поскольку возникает опасность его разрушения при однократном обжиге в процессе декорирования ангобами, глазурными покрытиями, а также при транспортировочных операциях в агрегатах. Известны различные способы повышения прочности полуфабриката плитки, в частности регулирование фракционного состава пресс-порошка, давления прессования и др. Нами выбран метод армирования полуфабриката керамической плитки рубленым стекловолокном марки Е, выпускаемым ОАО «Полоцк–Стекловолокно» (Республика Беларусь), единичные волокна которого диаметром 6-13 мкм. имеют длину 3-8 мм. Количество добавки, вводимой сверх 100 мас.% в сырьевую композицию при совместном помолу компонентов, составляло 0,5-4,5 мас.%. Определение механической

прочности при изгибе образцов плиток на стадиях прессования и сушки позволило установить, что добавка стекловолокна в количестве 0,5-1,0 мас.% повышает показатели механической прочности после прессования на 33-34,5%, в воздушно-сухом на 42,0-43,5 %. Такое резкое повышение показателей прочности связано с армирующим действием стекловолокна. Проведенное электронно-микроскопическое изучение структуры полуфабриката плиток при различных увеличениях свидетельствует, что волокна сохраняются при мокром помоле сырьевых материалов в шаровой мельнице, при этом они имеют длину от 30 до 120 мкм. Стекловолоконно ориентировано в различных направлениях, при этом довольно равномерно по всему объему образца. Такая ориентация волокон сохраняется и после сушки изделий, что также подтверждено микроскопическими исследованиями.

Удаление влаги в процессе сушки приводит к уплотнению полуфабриката и увеличивает показатель механической прочности при изгибе (3,3-3,8 МПа) по сравнению с производственными образцами (2,2-2,4 МПа). За счет большого содержания элементарных волокон, приходящихся на единицу объема, в керамической матрице создаются многочисленные поверхности раздела, которые могут тормозить распространение трещин. Последние, образующиеся в результате усадки при сушке плиток или вследствие развития напряжений, вызываемых механической нагрузкой при их транспортировке, перпендикулярно волокнам, при этом разрушаются границы раздела и появляются небольшие сдвиги волокон относительно матрицы. Достигнув волокна, трещина вызывает появление в нем растягивающих напряжений. Поскольку волокно является пластичным и характеризуется высоким значением модуля упругости (72000-73500 МПа), оно тормозит развитие трещины и предотвращает разрушение полуфабриката плиток.

Введение стекловолокна в количестве 0,5-1,0 мас.% позволило изготовить образцы керамических плиток с поэтапным снижением толщины от $6,3 \pm 0,2$ до $5,5 \pm 0,2$ мм.

СТЕКЛОВИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Л.Ф. Папко

Белорусский государственный технологический
университет
keramika@belstu.by

Данная разработка посвящена волоконной оптике на основе жесткого оптического волокна, которое представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Стабильность процесса вытягивания оптического волокна и качество изготавливаемых волоконно-оптических изделий (волоконно-оптических жгутов и пластин, фоконов и твистеров) определяется согласованием структур «световедущая жила–светоотражающая оболочка». В частности, возможно химическое взаимодействие стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки в местах контакта в процессе вытягивания оптического волокна и как следствие кристаллизация либо газообразование. В связи с этим при разработке стекловидных материалов проведена оценка согласованности стекол для светоотражающей оболочки и световедущей жилы.

Существенной проблемой производства волоконно-оптических изделий является низкий выход годной продукции, что связано, главным образом, с кристаллизацией стекла для световедущей жилы в процессе вытягивания волокна. Подавление процессов кристаллизации стекол в процессе изготовления оптического волокна является сложной технологической задачей и требует выполнения экспериментальных работ, связанных с оптимизацией составов стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. При разработке составов стекол для оболочек первостепенной и наиболее сложной задачей являлось их согласование со стеклом для световедущей жилы

по реологическим характеристикам, от которых зависит стабильность геометрических параметров оптического волокна и чистота поля зрения волоконно-оптических изделий. Стекло для световедущей жилы синтезировано на основе системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, в которой содержание оксидов SiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 и Nb_2O_5 сохранялось постоянным и составляло 60 мол.%; для светоотражающей оболочки – на основе системы $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ограниченной содержанием оксидов, мол. %: SiO_2 65-80, B_2O_3 15-30 и K_2O 5-20; для защитной оболочки – на основе системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ограниченной содержанием, мол. %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5-25 и Na_2O 10-30. Соотношение оптических постоянных стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки обеспечивает числовую апертуру, составляющую 1,03. Термомеханическая прочность достигается за счет минимального различия по величине ТКЛР между стеклом световедущей жилы и защитной оболочки, составляющим $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Значение ТКЛР светоотражающей оболочки ниже ТКЛР световедущей жилы на $24,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Обеспечение требуемых геометрических параметров оптического волокна и стабильность процесса его вытягивания достигается при согласованности стекол по вязкостным характеристикам. Согласованность стекол по показателям вязкости определяется температурным интервалом ее изменения в интервале значение $10^{10}\text{-}10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Стекла для оптического волокна разработанных составов устойчивы к кристаллизации в интервале $600\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ при их термообработке в течение 24 ч, не взаимодействуют между собой на границе спая в процессе вытягивания волокна и согласованы между собой по показателю преломления, величине ТКЛР и вязкостным характеристикам, что обеспечивает повышенное светопропускание готового волоконно-оптического элемента.

Использование разработанных составов стекол позволяет получить волоконно-оптические пластины с высокой разрешающей способностью и требуемой чистотой поля зрения, что позволяет использовать их в приборах ночного видения II+ поколения.

ГЛАЗУРИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ФАРФОРА

И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, А.А. Надудик
Белорусский государственный технологический
университет
keramika@bstu.unibel.by

На основе анализа отечественной и зарубежной литературы для синтеза глазурей выбрана алюмосиликатная система $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O - Na_2O+K_2O$, $RO - CaO+MgO$ в области составов, включающих, мас. %: SiO_2 50,0-80,0; Al_2O_3 10,0-20,0; CaO 3,0-15,0; MgO 1,5-10,5; Na_2O 0,5-3,0; K_2O 0,5-6,0. В качестве сырьевых материалов использовали кварцевый песок и аморфный кремнезем, полевой шпатфинский EF 501-E25, пегматит чупинский, каолин просяновский, глину Гранитик-Веско, мел природный и доломит, тальк онотский, магнезит саткинский. Синтез глазурей проводили методом совместного мокрого помола всех компонентов в шаровой мельнице. Глазурь наносили на предварительно высушенный, изготовленный из фарфоровой массы керамический черепок и обжигали при температуре 1280–1300 °С. Скорость нагрева составляла 160 °С/ч, выдержка при конечной температуре – 1 ч. Принятый в работе режим обжига должен обеспечивать продолжительность обжига 12 ч.

Для изучения процессов, протекающих при термической обработке глазурей, была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Исследования осуществлялись на приборе DSC 404 F3 Pegasus® фирмы NETZSCH в интервале температур 25-1250 °С в инертной среде. В результате проведения DSC выявлено, что при термической обработке глазурей наблюдаются три эндотермические эффекта с максимумом при температурах 573, 775-799 и 1141-1149 °С. Первый эффект связан с полиморфным превращением кварца, второй связан с

декарбонизацией компонентов, входящих в состав глазурей, третий – характеризует плавление глазури.

Анализируя кривые DSC, можно заключить, что формирование покрытий начинается при температурах 1090-1149 °С, обеспечивая хороший разлив и наплавление глазурей в температурном интервале 1280-1300 °С. Качество глазурей оценивали в соответствии с техническими требованиями по ГОСТ 13873 «Изоляторы керамические. Требования к качеству поверхности».

Изучение глазурованной поверхности с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия) позволило установить, что основными дефектами в глазурном слое являются наколы и закрытые пузыри, а также кристаллические новообразования тридимита. Преобладающий размер пузырей 0,04-0,15 мм. Наколы и пузыри в глазурях оптимальных составов содержатся в пределах значений, допустимых техническими требованиями. Одним из свойств, регламентируемых для электротехнического фарфора, является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Согласованность ТКЛР глазурных покрытий $((50,79-65,97) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1})$ и керамической основы $((60,3-76,4) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1})$ обеспечивает их хорошую термостойкость. При проведении испытаний на термостойкость образцы нагревались до 90 °С и резко охлаждались в воде при 20 °С. Все образцы выдержали трехкратный перепад температур в 70 °С. Для исследованных образцов значения микротвердости находятся в пределах значений 4237-5843 МПа.

В результате проведенных исследований разработан состав глазури для высоковольтного фарфора, обжигаемого по скоростному режиму (12 ч) при максимальной температуре 1280-1300 °С и обеспечивающий требуемое качество поверхности по ГОСТ 13873. ТКЛР глазури составляет $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, микротвердость – 5335 МПа.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

*И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, О.В. Кичкайло,
А.И. Олехнович*

Белорусский государственный технологический
университет

keramika@bstu.unibel.by

Целью работы является разработка составов и технологии получения цветных ресурсосберегающих износостойких полуфриттованных покрытий для декорирования плиток для полов с использованием в качестве окрашивающих компонентов осадков сточных вод гальванического производства.

Наличие в гальванических отходах значительного количества оксидов железа в совокупности с другими красящими оксидами – Cr_2O_3 , NiO , CuO , ZnO – оказывает положительное влияние на процессы стеклообразования и создает предпосылки для получения глазурей широкой цветовой гаммы преимущественно коричневых тонов. В связи с этим представляет практический интерес использование в качестве окрашивающего компонента при синтезе цветных глазурей железосодержащих осадков сточных вод ПО «Минский тракторный завод» (МТЗ, Республика Беларусь). Применение осадков взамен импортируемых из России и стран дальнего зарубежья жаростойких пигментов делает данный тип глазурей экономически выгодными.

Сырьевая композиция для получения цветных полуфриттованных глазурей включала две системы.

Система 1: осадок МТЗ, доломит, специально синтезированную на кафедре технологии стекла и керамики фритту ОРШ, технический глинозем, огнеупорную глину «Гранитик-Веско», кварцевый песок, белила цинковые и

каолин глуховецкий.

Система 2: осадок МГЗ, доломит, производственные фритты ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) марок 131/3 и 141/А (в соотношении 1:1), технический глинозем, огнеупорную глину «Гранитик-Веско», кварцевый песок, колеманит, белила цинковые и каолин глуховецкий.

Синтезированные цветные покрытия обладали преимущественно коричневой цветовой гаммой различных оттенков матовой, полуматовой и блестящей фактуры. При содержании отходов 15-23 мас.% цвет покрытий рыже-коричневый, увеличение их содержания обуславливает окраску до темно-коричневых тонов. Проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных глазурей показали, что микротвердость составляет 5400-9150 МПа, блеск – 13-71 %, температурный коэффициент линейного расширения находится в интервале $(58,3-72,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180. Термическая стойкость всех образцов составляет 125 °С. Степень износостойкости составляет 3. Фазовый состав покрытий системы 1 представлен ганитом, магнетитом, маггемитом, анортитом, корундом, α -кварцем волластонитом и шпинелью типа MgFeAlO_4 ; системы 2 – волластонитом, гематитом, анортитом, магнетитом, α -кварцем и маггемитом. Количество окрашивающих фаз закономерно увеличивается с ростом содержания в глазурном покрытии осадка.

В результате исследования показана эффективность использования осадка сточных вод гальванического производства в количестве 15-19 мас.% в составе сырьевых композиций для получения качественных цветных износостойких стеклокристаллических покрытий.

Таким образом, применение железосодержащих осадков сточных вод позволяет не только утилизировать образуемые отходы, но и заменить дорогостоящие пигменты при производстве глазурей для декорирования плиток для полов с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

КОМПЬЮТЕРНАЯ СИМУЛЯЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ В УСТРОЙСТВЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Лысак¹, Т.Д. Малиновская², Г.В. Лысак¹, С.И. Королев³

¹ Томский политехнический университет,

² Томский государственный архитектурно-строительный университет,

³ Томский государственный университет

h-0-h@yandex.ru

Разработка и техническое освоение новых видов структур нетканых материалов в соответствии с областью их применения является одним из перспективных направлений современного материаловедения. При этом решающее значение имеют параметры процесса волокнообразования [1]. Однако вопросы формирования структуры материалов, получаемых при аэродинамическом воздействии, в настоящее время недостаточно изучены. В связи с этим целью данной работы являлось исследование распределения скоростей, формируемых в устройствах волокнообразования газовых потоков, методами математического моделирования.

Компьютерная симуляция выполнена для кольцевого конвергентного сопла, образующегося при взаимном позиционировании деталей волокнообразователя и представляющего собой сужающийся канал, ограниченный двумя коаксиальными поверхностями усеченных конусов [2].

Для решения поставленной задачи в настоящей работе использовался пакет конечно-элементных расчетов COMSOL multiphysics версии 4.3a. Рассматривался ламинарный поток воздуха с учетом сжимаемости (уравнение Навье-Стокса) в осесимметричной постановке. В качестве начальных условий принято, что температура воздуха равна 293,15 К и не изменяется, начальные значения скорости равны нулю, а давление соответствует атмосферному. Граничные условия:

скорость скольжения на стенках принята равной нулю ($u = 0$), избыточное давление на входе (P_{in}) менялось от 0,1 до 2,0 атм, на выходе – нуль ($P_{out} = 0$). Сгенерирована физически обусловленная сетка, количество степеней свободы задачи составило 40434, использовался прямой (PARDISO) стационарный решатель.

Таким образом, установлено поле скоростей в сужающемся сопле аэродинамического волокнообразующего устройства в зависимости от давления на его входе (рис. 1).

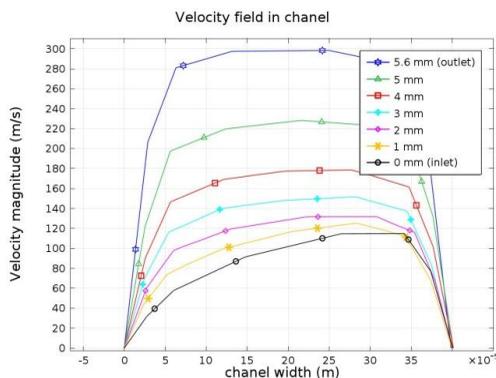


Рисунок 1 – Распределение скоростей в канале при $P_{in} = 0,6$ атм

Полученные результаты необходимы для задания граничных условий при моделировании воздействия воздушного потока на расплав полимера в процессах аэродинамического формирования нетканых материалов.

Литература

1. Lysak G.V. et.al. // Russian Journal of Applied Chemistry – 2010. – V. 83 (12). – P. 2193-2195.
2. Шияев А.И. и др. Технология и оборудование для производства волокнистых материалов способом вертикального раздува: монография. – Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2008. – 248 с.

СОЗДАНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

*Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова, Е.Г. Шаповалова,
М.А. Поздняков, В.В. Ботвин*
Томский государственный университет
darya-lytkina@yandex.ru

Композиты на основе гидроксиапатита (ГА) и полилактида являются перспективными материалами, применяемыми в медицине. Олигомолочная кислота (ОМк) представляет собой нетоксичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер. Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) – основная составляющая кости, непосредственно участвует в биохимическом цикле регенерации костной ткани, продуцируя новую минерализованную основу. Несмотря на определенные успехи в разработке композитов ГА-полимер, оптимальные их составы до сих пор не определены.

Цель данной работы заключается в получении и исследовании ряда физико-химических и биологических свойств композитов на основе ГА и ОМк различных составов.

Для создания композитов использовали раствор молочной кислоты и полученный по СВЧ-технологии ГА [1]. Синтез проводили *in situ* в ротационном испарителе при 180 °С и давлении 75 мм рт. ст. в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Изменяя соотношение компонентов, получили композиты следующих составов: m(ГА):m(ОМк) = 25:75 (композит 1), 50:50 (композит 2), 75:25 (композит 3).

Идентификацию композитов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, RigakuMiniFlex 600) и ИК спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700; диапазон 4000-400 cm^{-1}).

ИК-спектры композитов содержат полосы, отвечающие колебаниям $\nu(\text{CH}_3-)$, $\nu(-\text{C}=\text{O})$, $\delta(-\text{CH}-)$, $\nu(\text{OH}-)$ в структуре

ОМк, а также деформационным колебаниям фосфатных групп PO_4^{3-} , входящих в структуру ГА. Помимо этих колебаний обнаружена полоса в интервале 1580-1630 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям карбоксилат-иона RCO_2^- , что свидетельствует об образовании связи между молекулами ГА и ОМк. Это подтверждается тем, что после экстракции в аппарате Сокслета в спектрах нерастворимой фракции (ГА) наблюдаются полосы, принадлежащие колебаниям групп ОМк.

Исследования биологической активности образцов проводили в модельном SBF-растворе при 37 °С в течение 28 дней с ежедневным обновлением SBF-раствора и контролем концентрации ионов кальция [2]. Установлено, что все образцы являются биологически активными, так как на их поверхности адсорбируются ионы Ca^{2+} из SBF-раствора и формируется кальций-фосфатный слой. Наибольшей скоростью роста минерального слоя обладает композит 3, что связано, очевидно, с большим содержанием ГА.

Получены биологически активные композиты *in situ* на основе СВЧ-синтезированного ГА и ОМк. Методом ИК-спектроскопии образцов, полученных экстракцией в аппарате Сокслета подтверждено предположение об образовании химических связей между ГА и ОМк. Композиты проявляют достаточно высокую скорость формирования новой фазы на своей поверхности; деструкции при этом не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке гранта У.М.Н.И.К. № 9/14278 от 1.02.2012.

Литература

1. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М., Зеер Г.М. // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 744-748.
2. Kokubo T. // Biomaterials. – 1991/ – V. 12. – P. 155-163.

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

*Т.Д. Малиновская, В.А. Литвинова,
М.А. Мищенко, А.С. Рухов*

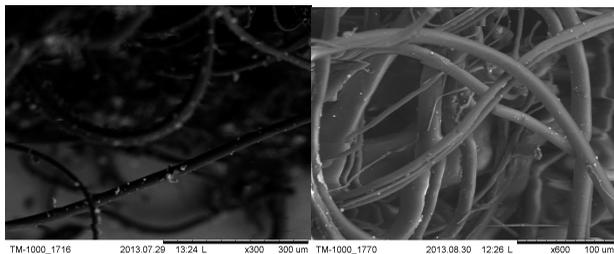
Томский государственный архитектурно-строительный
университет
whi32007@rambler.ru

Целью настоящей работы являлось изучение бактерицидных свойств полипропиленового волокна (ППВ), на поверхности которого были сформированы и закреплены наночастицы TiO_2 .

Формирование наночастиц TiO_2 на поверхности полипропиленового волокна осуществляли двумя различными способами. Образец № 1 был получен золь-гель методом при введении 25%-ного NH_4OH при постоянном перемешивании в 100 мл 1,6%-ного водного раствора $TiCl_3$ до pH 3,7 в присутствии ППВ массой 1 г. ППВ выдерживали в геле 15 мин при комнатной температуре, отжимали и для дегидратации и закрепления наночастиц TiO_2 подвергали микроволновому нагреву в лабораторной СВЧ установке с выходной мощностью 1000 Вт и рабочей частотой 2,45 ГГц в течение 2-3 мин. Образец № 2 был получен термолизом плёнки из 15%-ного водного раствора $TiCl_3$, покрывающей поверхность ППВ, при воздействии СВЧ излучения с выходной мощностью 1000 Вт и рабочей частотой 2,45 ГГц в течение 2-3 мин.

На рисунке представлены электронные фотографии полученных образцов, снятые на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом JSM-6700F (фирма "Jeol", Япония). Содержание TiO_2 на ППВ, установленное методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии, для

образцов № 1 и № 2 было, $7,0 \pm 1,6$ мг/г и $2,4 \pm 0,9$ мг/г, соответственно.



Образец № 1

Образец № 2

Рисунок – Электронные фотографии образцов ППВ с наночастицами TiO_2

Как следует из результатов санитарно-микробиологического анализа загрязненной воды, в 100 мл которой разное время выдерживались образцы № 1 и № 2 при их освещении лампой ПРК – 4, ППВ с наночастицами TiO_2 позволяет снижать общее микробное число (ОМЧ) и общие колиформные бактерии (ОКБ) до санитарной нормы и, следовательно, является перспективным бактерицидным материалом.

Таблица – Результаты санитарно-микробиологического анализа загрязненной воды

Образец № 1		Образец № 2	
ОМЧ при 37 °С, КОЕ/ 1мл Допустимая норма не более 50	ОКБ, КОЕ/ 1мл Норма: не допускаются в 100 мл	ОМЧ при 37 °С, КОЕ/ 1мл Допустимая норма не более 50	ОКБ, КОЕ/ 1мл Норма: не допускаются в 100 мл
Контроль-1545 2 мин – 146 5 мин – 17 10 мин – 7 15 мин – 5 30 мин – 2	Контроль-660 2 мин – 0 5 мин – 0 10 мин – 0 15 мин – 0 30 мин – 0	Контроль-1545 2 мин – 290 5 мин – 160 10 мин – 20 15 мин – 0 30 мин – 0	Контроль-660 2 мин – 80 5 мин – 16 10 мин – 3 15 мин – 0 30 мин – 0

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

А.И. Мальчихина

Томский политехнический университет
alyonamalchikhina@gmail.com

В современной медицине все чаще используются композитные материалы [1]. Для реконструктивно-восстановительной хирургии черепно-лицевой области представляют интерес материалы, имеющие жесткий каркас и эластичное полимерное покрытие. Выбор полимера зависит от конкретного приложения и может быть либо биорезорбируемым, либо биостабильным. Перспективными биостабильными полимерами медицинского назначения являются фторопласты. К недостаткам фторопластов, ограничивающих их применение для реконструктивной медицины, можно отнести их гидрофобность и биоинертность. Для устранения этих недостатков предложено модифицировать поверхность фторуглеродных пластиков путем нанесения тонких кальций-фосфатных (КФ) покрытий. В работе формирование КФ пленки проводилось методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) мишени из гидроксиапатита (ГАП). Целью работы являлось изучение поверхностных свойств (смачиваемости и поверхностной энергии) системы фторполимерный слой – КФ покрытие в зависимости от времени модифицирования.

Фторуглеродное покрытие наносили на пластины из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) размером $10 \times 10 \times 2$ мм методом пневматического напыления раствора сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (ТФЭ/ВДФ). В дальнейшем полимерный слой модифицировали методом ВЧМР. Режимы модифицирования: частотой ВЧ источника 13,56 МГц, предварительное давление в камере $5 \cdot 10^{-5}$ Па, рабочее давление $\text{Ar} - 3 \cdot 10^{-1}$ Па; удельная ВЧ мощность ~

20 Вт/см²; время напыления 10, 20, 40, 60 мин. Смачиваемость образцов исследовали методом «сидячей» капли на установке «Krüss Easy Drop». Методом Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) рассчитывалась свободная поверхностная энергия, её полярная и дисперсная компоненты. В качестве жидкостей использовались вода и глицерин.

Анализируя данные по смачиваемости исследуемых образцов, приведенные в таблице 1, можно сделать вывод о том, что процессы одновременного воздействия плазмы ВЧМР и формирования тонкой КФ пленки на поверхности сополимера ТФЭ/ВДФ приводят к изменению его свойств, гидрофобная поверхность полимера становится гидрофильной. При этом гидрофильность модифицированных образцов не зависит линейно от времени модифицирования. Максимально гидрофильными являются образцы, модифицированные в течение 20 мин, а минимальной гидрофильностью обладают образцы, модифицированные в течение 60 мин. Данные о свободной поверхностной энергии (см. таблицу 1) свидетельствуют о ее росте за счет роста полярной и дисперсной компонент по сравнению с контрольными образцами без КФ покрытия.

Таблица 1 – Углы смачивания и поверхностная энергия образцов

Время модифицирования, мин	Краевой угол смачивания θ водой, град	Краевой угол смачивания θ глицерином, град	Свободная энергия поверхности γ , мДж/м ²	Дисперсная компонента γ^d , мДж/м ²	Полярная компонента γ^p , мДж/м ²
0	100,7±1,2	99,7±1,2	12,1±1,4	3,4±0,6	8,7±0,9
10	19,2±1,2	24,6±1,3	70,2±1,7	12,4±0,5	57,8±1,2
20	10,2±1,1	15,4±1,2	72,7±1,3	14,3±0,7	58,4±0,6
40	41,9±1,1	42,5±1,4	55,9±1,5	11,9±0,6	44,1±0,9
60	67,3±1,6	85,0±1,3	57±2	0,45±0,2	56±2

Рост дисперсной составляющей, возможно, происходит за счет увеличения параметров шероховатости поверхности, появления микрорельефа и т.д. Рост полярной составляющей

может быть объяснен увеличением количества полярных групп, электрических зарядов и свободных радикалов.

Литература

1. Tverdokhlebov S.I., Bolbasov E.N., Shesterikov E.V. // Osteogenesis. – 2011. – P. 83-116.

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИИ

К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники
kseiam-89@mail.ru

Диффузионное легирование медью позволяет управлять фотовольтаическими и фотопроводящими параметрами кристаллов ниобата лития в значительных пределах [1], что делает возможным оптимизацию условий оптически управляемого формирования в них сильных электрических полей методами динамической голографии. Для практической реализации на основе кристаллов ниобата лития компактных ускорителей электронов [2] и оптических пинцетов [3] необходимо, чтобы электрические поля достигали в них значений 10 кВ/см и более.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по диффузионному легированию медью пластин LiNbO_3 , имеющих X -ориентацию, и по формированию в полученных образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ с различным уровнем легирования фоторефрактивных голограмм.

В экспериментах по диффузионному легированию использовались оптически полированные пластины X -среза из конгруэнтного ниобата лития, имеющие толщину $d = 1,8$ мм.

Пленки Cu наносились на пластины методом магнетронного распыления и имели толщину от 100 до 900 нм. Далее осуществлялся нагрев образца со скоростью 340 К/ч до температуры 1000 °С в трубчатой электропечи и проводилась диффузия, с продолжительностью при данной температуре от 2 до 20 ч и с последующим естественным охлаждением за время ~ 12 ч. Полученные диффузией образцы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ приобретали светло-коричневую окраску и дополнительное оптическое поглощение, обусловленное центрами Cu^{2+} и Cu^+ . Концентрация ионов Cu^{2+} и Cu^+ оценивалась из известных соотношений [1] по величине оптического поглощения на длинах волн 477 и 1040 нм и составляла от $8,7 \cdot 10^{22}$ до $2,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и от $7,9 \cdot 10^{22}$ до $6,1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, соответственно.

Из данных по дифракционной эффективности голограммы, формируемой двумя лазерными пучками с длиной волны 532 нм и регистрируемой лазерным пучком с длиной волны 655 нм, получено, что амплитуда первой пространственной гармоники электрического поля в образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$, изготовленных диффузионным легированием, может достигать значений, превышающих 17 кВ/см.

Литература

1. Peithmann K., Hukriede J., Buse K., Krätzig E. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 61. – P. 4615- 4620.
2. Kukhtarev N.V., Kukhtereva T.V., Stargell G., Wang J.C. // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 014111.
3. Zhang X., Wang J., Tang B., Tan X., Rupp R.A., Pan L., Kong Y., Sun Q., Xu J. // Opt. Express. – 2009. – V. 17. – P. 9981-9988.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С УСЛОВНО- ПАТОГЕННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ *INVITRO*

*В.В. Мокрозуб, Л.П. Бабенко, Н.М. Жолобак,
О.Ю. Сокольвяк, Е.И. Степаненко, Л.Н. Лазаренко,
Н.Я. Спивак*

Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАН Украины
babenkolidia@gmail.com

Ранее нами была впервые описана антивирусная активность нанокристаллического диоксида церия (НДЦ) с размером частиц 2-4 нм. Показано, что совместное использование НДЦ и *Lactobacillus bulgaricus* значительно повышало пробиотические свойства последнего [1]. Однако в литературных данных встречается информация об антибактериальной активности диоксида церия [2,3]. Поэтому целью нашей работы было изучить взаимодействие НДЦ с условно-патогенными микроорганизмами различных групп – *Escherichia coli* УКМ В-930, *Staphylococcus aureus* 8325-4 и *Candida albicans* путем визуализации процесса их взаимодействия с помощью электронного микроскопа. Образцы для исследования отбирались через 15, 60 и 180 мин инкубации наночастиц с микроорганизмами.

Через 15 мин инкубации НДЦ с *E. coli* наблюдалось перераспределение частиц в суспензии: снижалась концентрация НДЦ в среде, а вокруг клеток формировался электроноплотный слой толщиной 70-120 нм. После часа инкубации наночастицы располагались вокруг клеток неравномерно, концентрируясь на полюсах, а после трех часов слой НДЦ (40-70 нм толщиной) вокруг клеток не содержал свободного пространства. Отмеченные нами скопления НДЦ в центральной части клетки могут быть связаны со способностью наночастиц проникать внутрь.

15-ти минутная инкубация суспензии *S. aureus* с НДЦ сопровождалась формированием вокруг клеток неплотного равномерного слоя наночастиц 20-30 нм толщиной, который уплотнился после часа культивирования. Следует отметить присутствие свободного от НДЦ пространства между клеточной оболочкой и слоем наночастиц вокруг клетки, этот факт позволяет предположить, что наночастицы концентрируются на поверхности надмембранных структур, в частности, на полисахаридной капсуле стафилококка. После трех часов инкубации наблюдалось равномерное размещение НДЦ по всей поверхности клетки.

В результате 15-ти и 60-ти минутной инкубации НДЦ с *C. albicans* наночастицы образовывали сходный неплотный слой вокруг клеток, и только через три часа после начала инкубации он достигал толщины 150-200 нм и значительно уплотнялся. Хаотическое расположение наночастиц на поверхности клеток дает возможность предположить, что их воздействие на мембрану *C. albicans* носит деструктивный характер. Это подтверждается данными про антимикробное действие наночастиц диоксида церия.

Наблюдаемое различие во взаимодействии между НДЦ и условно-патогенными микроорганизмами может быть связано со структурными различиями в строении клеточной стенки последних. Эти свойства НДЦ могут быть использованы при создании препарата с антимикробной активностью.

Литература

1. Zholobak N.M., Olevinskaia Z.M., Spivak N.Ja., Shcherbakov A.B., Ivanov V.K., Usatenko A.V. // Mikrobiol Z. – 2010. – V. 72, № 3. – P. 7-24.
2. Zholobak N.M., Shcherbakov A.V., Ivanov V.K., Olevinskaya Z.M., Spivak N.Ja. // Antiviral Research. – 2011. – V. 90, № 2. – P. 67.
3. Shcherbakov A.B., Ivanov V.K., Zholobak N.M., Ivanova O.S., Krisanov E.U., Spivak N.Ja., Tretiakov U.D. // Biophysics. – 2011. – V. 56, № 6. – P. 995-1015.

ПОВЫШЕНИЕ ВНЕШНЕГО КВАНТОВОГО ВЫХОДА ПУТЁМ СОЗДАНИЯ МИКРОРЕЛЬЕФА В ПРОСВЕТЛЯЮЩЕМ ПОКРЫТИИ SiO₂

А.П. Молева

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники
moleva.asya@rambler.ru

В настоящее время разработка высокоэффективных мощных светодиодных кристаллов GaN, излучающих в синем и ультрафиолетовом диапазонах, является одной из основных задач в исследовании полупроводниковых приборов на основе нитрида галлия и его твердых растворов.

Одной из главных проблем является выведение света из полупроводникового кристалла. Основным физическим эффектом, ограничивающим эффективность вывода света, является эффект полного внутреннего отражения на границе материала с высокой оптической плотностью (полупроводника) и материала с низкой оптической плотностью (сапфировой подложки и (или) воздуха).

Наиболее перспективным методом увеличения внешнего квантового выхода является создание рассеивающего свет поверхности, т.е. создание микрорельефа при выведении света через сапфировую подложку, либо через слой n-GaN или через слой p-GaN.

В данной работе была сформирована микрорельефная поверхность в просветляющем покрытии SiO₂, полученная методом контактной фотолитографии с подобранными режимами нанесения фоторезиста и его времени экспонирования. Микрорельеф имеет строго упорядоченную в виде nanoострий, высотой 240 нм, диаметр нижнего основания 970 нм, расстояние между нижними основаниями 1,28 мкм. Уход от размеров, которые заданы в фотошаблоне составляет $\pm 59\%$ по расстоянию между нижними основаниями и $\pm 18,8\%$ по диаметру нижнего основания

наноострия. Данная технология рекомендуется для создания микрорельефа в световыводящей поверхности светодиодов на GaN для массового производства, в связи с её простотой и экономической выгодой.

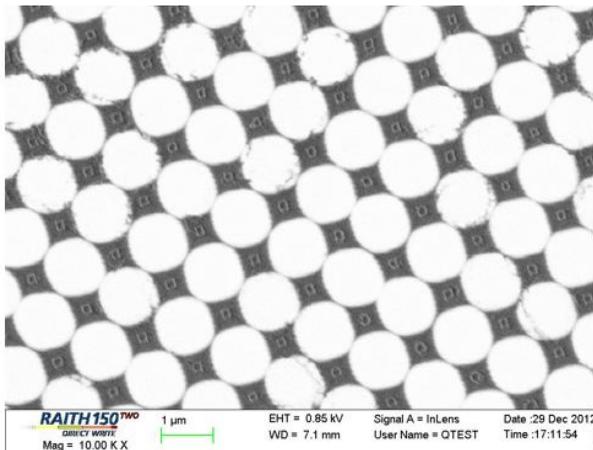


Рисунок 1 – Топология поверхности микрорельефа после травления ФР

Литература

1. Zang K.Y., Chua S.J., Teng J.H., Ang N.S., Yong A.M., Chow S.Y. // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – P. 1-3.
2. Kim T.K., Kim S.H., Yang S.S., Son J.K., Lee K.H., Hong Y.G., Shim K.H., Yang J.W., Lim K.Y., Bae S.J., Yang G.M. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94, № 16. – P. 161107/1-161107/3.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.Ф. Мышкин, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин
Томский политехнический университет
matay2008@bk.ru

В неравновесных плазменных системах формируются уникальные условия для осуществления физико-химических процессов: изменяются скорости реакций, становится возможным проведение процессов, не протекающих при нормальных условиях. Как правило, за счет электронного удара формируется неравновесное распределение по возбужденным состояниям. Поэтому энергия, требуемая для диссоциации молекул, может быть меньше.

Известно, что образование химической связи ограничивается принципом Паули. Без внешнего воздействия спины электронов ориентированы хаотически. Внешнее магнитное поле приводит к ориентированию спинов неспаренных электронов и их прецессии вокруг силовых линий. В магнитном поле частоты прецессии валентных электронов частиц с магнитными и немагнитными ядрами отличаются, что приводит к различной вероятности столкновений двух реагентов в реакционно-способном состоянии. Поэтому изменяется вероятность образования новой молекулы, содержащей разные изотопы.

Путем подбора изотопного состава можно получать материалы с лучшими физико-химическими параметрами. При этом необходимы методы и технологии формирования материалов с заданным изотопным составом.

Приводятся результаты исследований, связанных с поиском условий, обеспечивающих значительное отличие скоростей плазменного окисления изотопов углерода.

Для создания факельного разряда использовался стенд на основе высокочастотного генератора ВЧГ-2-4/27 (27,2 МГц, 4 кВт). Разряд возбуждался в кварцевом плазмохимическом

реакторе с графитового расходоуемого электрода. Плазмообразующий газ ($\text{Ar}+\text{O}_2$) подавался тангенциально в нижнюю часть плазмохимического реактора. Газовый поток, двигаясь тангенциально вдоль оси реактора, способствует радиальному сжатию и осевому вытягиванию плазменного канала. Изменение газовой температуры вдоль оси плазменного потока в реакторе сравнительно мало. Резкое снижение температуры наблюдается за пределами кварцевого реактора. Постоянные магниты с остаточной намагниченностью 1,2 Тл располагали так, чтобы перекрыть точку отбора газовой фазы и область закалки продуктов реакции. Изотопный состав газовой смеси анализировали на масс-спектрометре ЭМГ-20.

Отбор газовой пробы производили при помощи Г-образного кварцевого пробоотборника, установленного вертикально по оси плазменного канала из области видимого свечения плазмы за пределами плазменного реактора.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что газовая фаза продуктов реакции можно обогащать как по легкому изотопу (^{12}C), так и по тяжелому (^{13}C) углерода [1,2]. Нами показано, что изотопный эффект в плазмохимических реакциях связан с парамагнитными явлениями.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке по «Соглашению № 8510 между Минобрнауки РФ и ФГБУН ИОА им. В.Е. Зуева о предоставлении гранта».

Литература

1. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А., Хан В.А. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11/2. – С. 348-352.
2. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 4/2. – С. 205-207.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

*В.М. Осокин, В.А. Сомин, К.И. Пушкарева,
А.В. Тимонина, В.В. Вдовыченко, Е.А. Абызова*
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова
htie@mail.ru

В настоящее время для очистки сточных вод от различных примесей все большее применение находят отходы агропромышленного комплекса – солома злаковых культур, лузга гречихи, риса, подсолнечника, скорлупа орехов и др. Такие материалы могут использоваться для выделения из воды самых разнообразных соединений, в том числе тяжелых металлов. Вместе с тем их практическое применение зачастую затруднено из-за невысокой сорбционной емкости, поэтому нами поставлена задача – изучение способов модификации отходов растениеводства с целью увеличения их сорбционных характеристик.

Ранее авторами были изучены вопросы очистки воды от соединений металлов на сорбентах, полученных из разных видов древесных опилок [1-3]. В качестве модификаторов использовались растворы минеральных кислот и гидроксида натрия. Поэтому также представляет интерес модификация отходов растениеводства для увеличения их сорбционной емкости по отношению к ионам металлов. В качестве объекта исследования выступала лузга подсолнечника, на которой проводились эксперименты по очистке воды от соединений меди. Исследования проводились на модельных растворах сульфата меди с концентрациями ионов меди от 10 до 1200 мг/л. Первоначально была определена статическая сорбционная емкость необработанной лузги подсолнечника и модифицированной растворами соляной (0,5 Н) и

ортофосфорной кислот (5-%), а также гидроксидом натрия (500 мг/л). В результате было выявлено, что максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается для лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой, и составляет 34 мг/г, для лузги, модифицированной раствором соляной кислоты, – достигает 30 мг/л, модифицированной гидроксидом натрия – 28 мг/г. Сорбционная емкость лузги без обработки составляет около 25 мг/г. Также нами были проведены исследования по изучению динамической сорбционной емкости полученных материалов, для чего использовались два метода: графический и методика ГОСТ 20255.2-89 [4]. Графический метод основан на построении зависимости изменения начальной и конечной концентраций ионов меди в растворе (Сн-Ск) от пропущенного его объема (V) и последующего интегрирования полученной зависимости. Таким образом были получены значения полной динамической обменной емкости для немодифицированной лузги (3,28 мг/г) и для обработанной гидроксидом натрия (7,67 мг/г). Таким образом, определено, что модификация позволяет увеличить более чем в 2 раза полную динамическую емкость лузги подсолнечника.

Полученные по графическому методу значения емкости незначительно отличаются от полученных по методике ГОСТ 20255.2-89 (3,54 мг/г и 6,61 мг/г соответственно для необработанной и модифицированной лузги).

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что полученные сорбционные материалы на основе лузги подсолнечника могут быть использованы в качестве сорбентов для очистки воды от соединений меди.

Литература

1. Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – №4(19). – С. 461-465.
2. Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 116-119.
3. Сомин В.А., Осокин В.М. // Ползуновский вестник. – 2013. – №1. – С. 280-282.

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФАЗНОЙ КЕРАМИКИ

*Д.С. Ларионов¹, М.А. Кузина¹, Е.С. Климашина²,
Т.В. Сафронова², В.И. Путляев^{1,2}*

¹ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова,

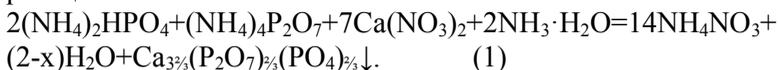
²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

dmiselar@gmail.com

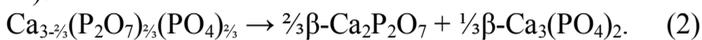
Одним из актуальных направлений современного материаловедения является получение биоматериалов для замены повреждённой костной ткани на основе фосфатов кальция. К настоящему моменту исследователи пришли к идее получения материалов с более высокой скоростью резорбции, что может быть интерпретировано как переход к использованию фосфатов кальция с отношением $Ca/P < 1,5$.

Целью работы являлась разработка подходов к изготовлению керамических имплантатов заданной сложной формы на основе фосфатов кальция с заданным составом в диапазоне $Ca/P = 0,5-1,5$, что подразумевает использование фосфатов с конденсированными анионами, в частности пиррофосфата $Ca_2P_2O_7$ (ПФК) и полифосфатов (полиФК). Указанные фосфаты могут быть получены из растворов в аморфном состоянии в виде коллоидных суспензий.

В ходе данной работы были синтезированы аморфные осадки методом соосаждения (в качестве исходной точки был взят состав $Ca_{3-y}(P_2O_7)_y(PO_4)_{2-2y}$, $y = \frac{2}{3}$, отношение $n[P_2O_7^{4-}]/n[PO_4^{3-}] = 1:1$, что соответствует ТКФ/ПФК=1:2) по реакции:



Из полученных соединений путём термического обжига были приготовлены образцы бифазной керамики (β -ТКФ/ β -ПФК):



Микроморфология аморфных осадков с субмикронным размером частиц позволила предположить равномерное распределение фаз в материале, что подтвердилось данными спектрального микроанализа.

Изучение влияние концентрации растворов и побочных продуктов (NaCl , NH_4NO_3) на состав и микроструктуру керамики показало, что наиболее целесообразным является использование аммонийных солей фосфорных кислот в качестве прекурсоров. Однако невозможность прямого получения конденсированных фосфатов дегидратацией сделало синтетический этап получения пирофосфата аммония, пирофосфорной кислоты и индивидуальных полифосфатов аммония наиболее важным этапом работы.

Были отработаны методики получения пирофосфата и полифосфатов аммония за счёт использования ионно-обменных смол и фосфатов нелетучих азотистых оснований с менее выраженными основными свойствами (в литературе предложено использование меламин). Особое внимание уделено синтезу циклических конденсированных фосфатов аммония, о получении, чистоте и устойчивости которых в литературе имеются довольно противоречивые сведения.

Завершающим этапом работы стало получение аморфных осадков фосфатов кальция с их последующим термолизом аналогично реакциям (1) и (2). Были исследованы зависимости отношения Ca/P в осадке (отношения фаз в керамике) от отношения Ca/P в растворе, изучение кинетики кристаллизации. Изучено распределение анионов в смешанноанионном аморфном прекурсором методами ЯМР, ИК-спектроскопии, ПЭМ и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 12-08-33125 мол_а_вед, 12-08-00681-а, 12-03-01025-а, 13-08-01056.

ОТБОР ПРОБ ГАЗА ИЗ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков

Томский политехнический университет

izhoykinda@tpu.ru

При разработке физико-химических процессов, протекающих в условиях низкотемпературной плазмы, необходима информация о составе газовой фазы [1]. При отборе газовых проб из плазмы происходят искажения состава газовой фазы как из-за введения пробоотборника, так и продолжающихся в отбираемой пробе химических реакций. Состав анализируемой пробы отличается от состава газовой фазы плазмы в точке отбора. Поэтому необходимо принимать меры по замораживанию химического состава пробы. Для оценки искажений газового состава при отборе из плазменного потока проводили моделирование процессов теплообмена и газодинамики с помощью пакета программ ANSYS. Оценивали эффективность охлаждения в двух типах пробоотборников. При этом учитывали физико-химические процессы, протекающие при отборе проб из плазменного шнура высокочастотного факельного разряда в смеси Ag–C–O₂, при заданных полях скоростей и температур потока. Геометрические и электрофизические параметры модели задавали в соответствии с экспериментальным стендом.

В пробоотборнике также оценивали параметры высокотемпературного потока методом последовательного аналитического расчета [2]. При прохождении в цилиндрическом пробоотборнике расстояния 50 мм температура газового потока понижается до 1700 К. Таким образом, в отбираемом потоке могут продолжаться газофазные химические реакции.

Интегрирование изменения скорости потока по сечениям пробоотборника показало, что время достижения указанной температуры составляет 0,2 мс. Для достижения таких условий необходим перепад давления в 0,6 атм. При использовании сопла Лаваля с теми же линейными

размерами, в качестве пробоотборника температура газового потока в конце сопла снижается до 630 К, что позволяет значительно снизить скорости химических превращений. Давление на выходе из сопла, необходимое для достижения такого условия охлаждения, составляет 0,05 атм. Различие температуры газового потока для численного и аналитического расчета на выходе из сопла не превышает 5%. Температура, при которой скорость газового потока достигает скорости звука, равна 1430 К для численного и 1554 К для аналитического решений. Наибольшее различие температуры, определяемой по указанным методам, достигается в области диффузора. Это может быть связано с возрастанием ошибок численного расчета. Учет распределения скоростей потока вдоль оси сопла показывает, что время охлаждения потока до 630 К составляет 7,3 мкс. Оценено влияние состава газовой смеси, скорости отбора и давления в пробоотборнике на изменение концентраций в отбираемой пробе от состава исходного плазменного потока. Эффективное образование дисперсного углерода (существенное изменение состава газовой фазы) в плазменном потоке в смеси Ar–C–O₂ происходит в диапазоне температур 650–750 К. Температуры ниже указанных формируются соплом Лавала за малое время при давлении менее 0,2 атм в выходном сечении сопла.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке по «Соглашению № 8510 между Минобрнауки РФ и ФГБУН ИОА им. В.Е. Зуева о предоставлении гранта».

Литература

1. Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Ушаков И.А. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №. 4/2. – С. 205-207.
2. Дейч М.Е. Техническая термодинамика. – М.: Энергия. – 1974. – 592 с.

СИНТЕЗ ЦИТРАТА ВИСМУТА ПО РЕАКЦИИ ТВЕРДОЕ – РАСТВОР

Е.С. Найденко, А.А. Артамонова, Ю.М. Юхин
Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, г. Новосибирск
vivienne@ngs.ru

Соединения висмута находят широкое применение в медицине [1]. Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ используется при изготовлении питательных сред в производстве бактериальных препаратов, а также в качестве прекурсора при получении противоязвенных лекарственных препаратов, типа «Де-Нол» (фирма «GistBrocades», Нидерланды). Требования, предъявляемые к медицинским препаратам: высокая чистота, реакционная способность и терапевтическая активность. Соединения висмута получают обычно осаждением при сливании висмутсодержащих растворов и соответствующих растворов органических соединений при строгом соблюдении значений pH и температуры, при этом возможно соосаждение примесных металлов (свинец, железо, мышьяк и др.). В настоящей работе исследован процесс синтеза цитрата висмута по обменной реакции твердый основной нитрат висмута – раствор лимонной кислоты, где в качестве исходного твердого компонента использовали оксогидроксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с содержанием примесей не более 10^{-3} - $10^{-7}\%$.

Проведенные исследования по получению цитрата висмута (III) с использованием реакции твердый оксогидроксонитрат висмута (III) – раствор лимонной кислоты показали (рис. 1), что без дополнительного введения азотной кислоты в систему процесс обмена идёт медленно (рис. 1, кривая 1), и даже при повышении температуры процесса до 70°C (рис. 1, кривая 2) выход цитрата висмута через 4 ч после начала реакции не превышает 50%. При добавлении кислоты в систему (рис. 1, кривые 3, 4) при температуре 23°C процесс обмена быстрее

всего происходит при добавлении 0,5 моль HNO_3 (рис. 1, кривая 4) – цитрат висмута состава образуется через 1 ч. Повышение температуры процесса в этих условиях приводит к резкому увеличению скорости обмена и при 50 и 70 °С (рис. 1, кривые 5 и 6) конечный продукт получается через 15 мин. Таким образом, с ростом концентрации азотной кислоты в системе происходит увеличение скорости реакции обмена.

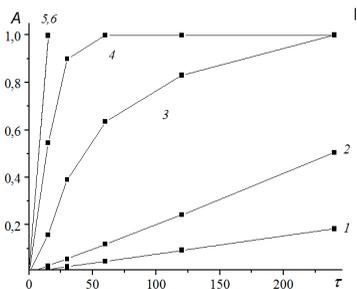


Рисунок 1 – Зависимость отношения концентраций цитрат-ионов к висмуту(III) А (моль/моль) в осадке от времени τ (с): температура, °С: 23 (1, 3, 4); 50 (5); 70 (2, 6) концентрация азотной кислоты (М): 0 (1, 2); 0.25 (3); 0.5 (4, 5, 6)

Таким образом, получение цитрата висмута(III) высокой чистоты из металлического висмута целесообразно осуществлять следующим путём: 1) предварительно окислять металлический висмут кислородом воздуха; 2) проводить очистку висмута от сопутствующих металлов его осаждением из нитратных растворов в виде тригидрата нитрата оксигидроксовисмута(III) и 3) переводить его в цитрат висмута(III), обрабатывая водным раствором лимонной кислоты в области значений рН 0,5-0,7 при температуре процесса (60±1)°С.

Литература

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТИОГАЛЛАТА СТРОНЦИЯ ДОПИРОВАННОГО Eu^{2+}

*В.Ю. Павлюк, В.А. Воробьев, У.А. Марьина,
Е.А. Маловичко*

Северо-кавказский федеральный университет
Asd.div@gmail.com

Известно, что тиогаллат стронция SrGa_2S_4 , активированный Eu^{2+} , является зеленым люминофором, обладающим замечательными цветовыми координатами ($x=0,26$; $0,69$), высокой яркостью (560 лм/В) и небольшим временем затухания люминесценции (480 нс). Этот фосфор может успешно использоваться при создании тонкопленочных электролюминесцентных (ЭЛ) и полевых ионизационных дисплеев, а также фосфор-конвертируемых светодиодов.

Относительно недавно данный класс люминофоров стали использовать для светоизлучающих диодов белого цвета свечения (СИД). В настоящее время СИД имеют светоотдачу меньшую по сравнению с люминесцентными лампами. Для полной замены традиционных источников света светоизлучающими диодами необходимо повышать светоотдачу данных устройств.

Использование данного люминофора в белых источниках света заставляет работать над увеличением квантового выхода люминофора, именно поэтому исследование механизмов люминесценции является очень актуальным.

Для проведения исследований люминесценции был синтезирован тиогаллат стронция активированный двухвалентным европием. Получение образца проводилось твердофазным методом, в восстановительной атмосфере CO . В качестве исходных компонентов использовали SrCO_3 , Ga_2O_3 , S , Eu_2O_3 , SrCl_2 . Все использованные реактивы квалификации ОСЧ.

Спектры люминесценции и возбуждения снимались на спектрофотометре Hitachi 850.

Из полученных спектров люминесценции видно, что при возбуждении длиной волны 250 нм наблюдается максимум длины волны люминесценции на 535 нм. Спектр возбуждения снимался при возбуждении полосы излучения 535 нм. На спектре возбуждения отчетливо видны три максимума возбуждения на 350, 400 и 470 нм.

Используя данные полученные из спектра возбуждения, нами были получены спектры кинетики затухания люминесценции тiogаллата стронция активированного двухвалентным европием. Кинетика затухания люминесценции снималась на монохроматоре МДР-204 с ФЭУ, при возбуждении диодами с длинами волн 365, 400 и 460 нм. Импульс возбуждения 3 мс. Регистрация кинетики проводилась в полосе 535 нм. По результатам были рассчитаны зависимости интенсивности люминесценции от времени затухания и определены постоянные затухания.

Длина волны возбуждения	I, %	t, мкс	τ , мкс
365 нм	100	0	0,79
	24	1	
	4,5	2	
	1,2	3	
400 нм	100	0	0,86
	28	1	
	4,8	2	
	1,4	3	
460 нм	100	0	0,78
	24	1	
	4,7	2	
	1,3	3	

Постоянная затухания τ при возбуждении 365 и 460 нм примерно одинакова, для длины волны возбуждения 400 нм значение данной постоянной увеличивается на 9%. Обсуждаются механизмы люминесценции.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА НА КИСЛОТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКФОСФАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

О.Н. Панышева, К.А. Фролкина
Томский государственный университет
olya_panysheva@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию кислотно-основных свойств образцов люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$, полученных в разных условиях.

Синтез люминофоров $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ осуществлялся путем осаждения геля из водных растворов исходных компонентов с последующей высокотемпературной обработкой полученного осадка. Исходными компонентами являлись нитраты цинка и марганца. В качестве осадителя использовалась ортофосфорная кислота (осаждение в кислой среде) или однозамещенный фосфорнокислый аммоний (осаждение в нейтральной среде). При осаждении в нейтральной среде для повышения выхода целевого продукта и уменьшения его дисперсности в раствор добавлялся этиловый спирт. Использование золь-гель метода позволяло получить исходный материал с мелким размером частиц. Содержание активатора (марганца), вводимого в люминофор, варьировалось в диапазоне 0,7 и 3 мол.%, температура отжига 900 или 1000 °С. Для получения образцов стехиометрического состава исходные компоненты брались в эквивалентных количествах. После осаждения гель отделялся от раствора, промывался бидистиллированной водой и высушивался в вакууме. Высушенный осадок подвергался многоступенчатому отжигу при температурах 600, 800, 900 и 1000 °С с промежуточным охлаждением и размолот между ступенями. Такой способ отжига был применен для промежуточной дезагрегации частиц, полученных при осаждении, с целью уменьшить их срастание и увеличить

размеры. Синтез люминофоров осуществлялся в технологическом институте (Санкт-Петербург).

Исследование поверхностных свойств синтезированных люминофоров проводили методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета. Исследование образцов методом рН-метрии свидетельствует о разном, но близком к нейтральному кислотно-основном состоянии поверхности: значения $pH_{инс}$ для этих образцов меняются в пределах 6,8-7,1). При малых временах контакта люминофора с водой (первые секунды) образцы, синтезированные в кислой среде, имеют более низкие значения рН, характеризуются меньшими скоростями изменения рН по сравнению с образцами, осаждение которых велось в нейтральной среде с добавлением этилового спирта.

Кинетический вариант метода рН-метрии, несмотря на его информативность, позволяет оценить среднюю кислотность поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). Для дифференциации кислотно-основных центров на поверхности образцов люминофоров применяли метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред. На основании полученных данных были построены спектры распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности исследуемых соединений в координатах $q_{pka} = f(pK_a)$, указывающие на наличие льюисовских основных центров с $pK_a - 0,29$ и бренстедовских основных и кислотных центров. Концентрация их и сила меняются в зависимости от условий синтеза образца.

Сопоставление образцов люминофоров по разным признакам различия: температуре отжига, количественному содержанию марганца (в %), условиями помола показало, что, чем больше содержание марганца в образце и выше температура отжига образца, тем его поверхность более нейтральна.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.В37.211644.

СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЛИОКСАЛЯ, ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

*М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, В.В. Ботвин,
Е.Г. Шаповалова*
Томский государственный университет
mks123@yandex.ru

Глиоксалева (оксоэтановая) кислота (ГК) – первый представитель в ряду одноосновных насыщенных альдегидокислот. Она широко используется в химическом органическом синтезе ароматизаторов, фармацевтических препаратов и др. [1].

Целью работы является идентификация продуктов окислительного синтеза ГК в водном растворе глиоксаля. ГК получают окислением глиоксаля азотной кислотой в присутствии соляной кислоты при нагревании в определенном температурном интервале. По окончании реакции образуется смесь веществ, которая содержит в основном ГК и щавелевую кислоту [2]. Полученные кислоты невозможно разделить физическими методами, поэтому ГК выделяют в виде осадка её кальциевой соли, который образуется при значениях рН 2,9-5,0. Ранее было показано, что в этом диапазоне в реакционной смеси осадок Са-соли образует только ГК [3].

Для подтверждения состава полученного осадка проводили холостые опыты – синтеза кальциевой соли из образцов товарной ГК. Методами ИКС и обратного потенциометрического титрования исследованы образцы кальциевых солей ГК, выделенных в холостом опыте и из продуктов окисления глиоксаля (реальный образец). Обратное потенциометрическое титрование проводили путем добавления избытка раствора карбоната натрия к раствору кальциевой соли ГК (растворимость в воде 7 г/л).

Непрореагировавший карбонат натрия титровали 0,1 н раствором соляной кислоты [4].

Кривые титрования образцов холостого и реального экспериментов, построенные в одних и тех же координатах, полностью совпадают. Интересно отметить, что химический состав обоих осадков также идентичен (рис. 1).

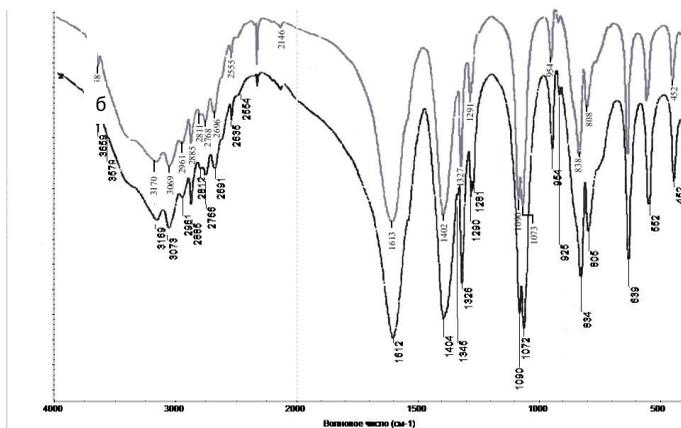


Рисунок 1 – ИК спектры продуктов реального (а) и холостого (б) экспериментов

Таким образом, при окислении глиоксала получается глиоксалева кислота (основной продукт) и щавелевая как побочный. Разделение кислот возможно путем осаждения их кальциевых солей в строго контролируемых интервалах рН.

Литература

1. Петров А.А. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1965. – 504 с.
2. Hoefnagel A.J. Glyoxylic acid a key chemical/Proefschrift. – 1993. – 192 p.
3. US Patent 3998878. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 602 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦИНКФОСФАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

Е.С. Полищук¹, Н.С. Еремина¹, Л.А. Лебедев²

¹Томский государственный университет,

²Санкт-Петербургский государственный

технологический институт (технический университет)

kelly120592@sibmail.com

Цинкфосфатные люминофоры являются одними из наиболее эффективных преобразователей рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет с высокой радиационной стабильностью и относительно высоким энергетическим выходом радиолюминесценции (до 5%).

Особенностью люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ является наличие в спектре люминесценции двух полос: «зеленой», соответствующей иону Mn^{2+} в тетраэдрической координации, и «красной», относящейся к люминесценции иона Mn^{2+} в октаэдрической координации. Преобладание в спектре той или иной полосы определяется концентрацией активатора и кристаллической модификацией основы люминофора (α , β или γ). При комнатной температуре стабильна α -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} находится в тетраэдрической координации и дает полосу люминесценции с $\lambda_{max} = 550$ нм. При температуре выше 942 °С стабильна β -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, метастабильная при комнатной температуре. В ней Mn^{2+} находится в октаэдрической координации и дают полосу с $\lambda_{max} = 638$ нм. При температуре ниже 900 °С в ограниченном диапазоне концентраций Mn^{2+} может образовываться γ -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} также находится в октаэдрической координации и люминесцирует с $\lambda_{max} = 635$ нм. Таким образом, изменяя фазовый состав основы, можно направленно регулировать цвет свечения люминофора. Для использования в составе фармакологических препаратов необходимы люминофоры, излучающие в «красной» области.

В работе измерены спектры возбуждения и спектры излучения четырех фосфатных люминофоров (SPb-06, SPb-07, SPb-08, SPb-09), полученных осаждением в кислой среде, имеющих одинаковый химический состав $Zn_3(PO_4)_2$: Mn и различающихся между собой содержанием марганца (0,7 и 3,0 мол.%) и температурой отжига (900 и 1000 °С). Люминесцентные свойства порошкообразных люминофоров изучали с помощью спектрофлуориметра СМ 2203 (Solar, Беларусь), помещая образцы между двумя кварцевыми стеклами. Возбуждающий свет источника излучения падал на образец перпендикулярно его поверхности, а люминесценция регистрировалась под углом 45°, что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения. Погрешность измерения составляла ± 2 нм

Обращает на себя внимание одинаковый характер спектров возбуждения и флуоресценции фосфатных люминофоров SPb-07, SPb-08 и SPb-09 независимо от содержания марганца (0,7 и 3,0 мол.%) и температуры отжига (900 и 1000 °С). В широких размытых спектрах возбуждения этих трех образцов можно выделить максимум при $\lambda = 458$ нм. Спектры флуоресценции представлены слабой полосой с максимумом при $\lambda \sim 500-508$ нм и более выраженной полосой с максимумом при $\lambda \sim 578-586$ нм. Спектры возбуждения SPb-06 имеют вид широких бесструктурных полос в области от 300 до 500 нм. В спектрах флуоресценции отсутствует полоса с $\lambda \sim 578-586$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 356, 416$ нм), характерная для образцов SPb-07, SPb-08 и SPb-09, и регистрируется другая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 546$ нм.

Таким образом, синтезированные при указанных выше условиях люминофоры характеризуются люминесценцией в «зеленой» области спектра.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.В37.211644.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА С 4-(4- КАРБОКСИФЕНИЛ)-2,6-БИС(2- ПИРИДИЛ)ПИРИДИНОМ

*Р.А. Полунин¹, С.В. Колотилов¹, М.А. Кискин²,
В.В. Павлицук¹, А.А. Сидоров²*

¹Институт физической химии

им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

²Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

ingoldp@mail.ru

В результате редокс-обратимых переходов $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$ в молекулярных комплексных соединениях кобальта с лигандами терпиридинового типа, такие соединения могут быть использованы в качестве медиатора переноса электронов в фотовольтаических ячейках.

Показано, что взаимодействие 4-(4-карбоксифенил)-2,6-бис(2-пиридил)пиридина (**L**) и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде (DMF) приводит в образованию молекулярного комплекса $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF}$. В этом соединении атом кобальта находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении N_3Cl_2 (Рис. 1а). В кристаллической решетке расстояние между пиридиновыми группами соседних молекул составляет $\sim 3,3 \text{ \AA}$, а угол между плоскостями, проведенными через пиридиновые группы, $0-3^\circ$, что свидетельствует о $\pi-\pi$ -стекинг взаимодействиях между лигандами **L**. Сольватные молекулы DMF в кристаллической решетке удерживаются за счет образования водородной связи с карбоксильной группой **L** (O...O 2,55 \AA).

Реакция трифлата кобальта(II) с **L** в ацетонитриле приводит к образованию оранжевого молекулярного комплекса $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{OTf})_3$ с небольшим выходом (до 10%).

Низкий выход соединения $[\text{Co}(\mathbf{L})_2](\text{OTf})_3$ может быть связан с депротонированием карбоксильной группы в лиганде в результате окисления Co^{II} до Co^{III} . Добавление в реакцию смесь трифторметансульфоновой кислоты повышает выход (до 50%). Атом кобальта в $[\text{Co}(\mathbf{L})_2](\text{OTf})_3$ связан с двумя терпиридиновыми группами и находится в искаженном октаэдрическом окружении N_6 (Рис. 1б). Трифлат-анионы в кристаллической решетке образуют водородные связи с карбоксилатными группами лиганда \mathbf{L} . Установлено, что депротонирование карбоксилатных групп лиганда \mathbf{L} ведет к изменению оранжевой окраски на желтую. Таким образом, изменение кислотности среды позволяет влиять на донорную способность терпиридиновой группы в лиганде \mathbf{L} , и, как следствие, регулировать расщепление электронных уровней кобальта в этом соединении и его фотофизические свойства.

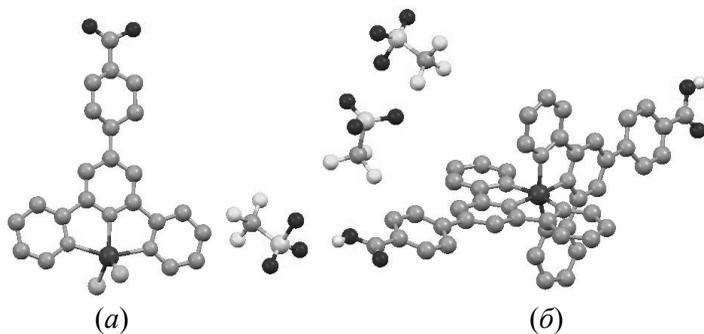


Рисунок 1 – Структуры молекулярных комплексов $[\text{Co}(\mathbf{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF}$ (а) и $[\text{Co}(\mathbf{L})_2](\text{OTf})_3$ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 13-03-90900).

НОВЫЙ ПРОЦЕСС СОВМЕЩЕННОГО СИНТЕЗА-ПЕРЕНОСА (ССП) ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ

*М.С. Поляков¹, А.М. Бадалян¹, В.В. Каичев²,
И.К. Игуменов¹*

¹ИНХ СО РАН, ²ИК СО РАН

maxpol@niic.nsc.ru

Метод совмещенного синтеза-переноса (ССП) предложен и экспериментально апробирован сравнительно недавно [1] как развитие традиционной технологии МО-CVD. Сущность предложенного подхода состоит в объединении в одном объеме реактора двух процессов: синтеза летучего металлокомплекса и его переноса на подложку с последующим образованием слоя на ее поверхности. Метод ССП показал свою эффективность при формировании металлических слоев из формиатных комплексов меди, образующихся при пропускании паров муравьиной кислоты через мелкодисперсную насыпку из Cu и CuO [2].

Выбор реагентов-предшественников и условий осаждения слоя в ССП-процессе является определяющим характеристики целевого материала. Значительным преимуществом здесь является возможность применения неравновесных процессов активации прекурсоров и зоны синтеза слоя, а также возможность генерации и использования для синтеза материала слоя метастабильных летучих металлокомплексов, получение и выделение которых в чистом виде затруднительно. Более того, принцип ССП конструктивно позволяет разместить в едином реакционном объеме и попеременно подключать несколько комбинаций реагентов-предшественников, формируя, таким образом, структуры слоев различного назначения за одну технологическую операцию.

Ультратонкие слои меди на кварцевых и кремниевых подложках получены с применением опробованной ранее

комбинации реагентов: паров муравьиной кислоты и насыпки мелкодисперсной смеси металлической меди и оксида меди(II) в соотношении 1:1. Кроме того, вместе с термической активацией подложки применена плазменная активация зоны синтеза слоя с использованием СВЧ-разряда. Характеризация слоев осуществлялась комплексом современных инструментальных методов, в том числе оптической и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и дифракции синхротронного излучения, лазерной интерферометрии.

По данным РФЭС и дифракции синхротронного излучения для образцов, полученных как при термической, так и плазменной активации, пленки имеют плотноупакованную зернистую упаковку, медь в пленках находится в металлическом состоянии Cu^0 кубической структуры с постоянной решетки 3,615 Å.

С помощью SEM было показано, что средний диаметр зерен при термической активации составляет 75 нм, в то время как при плазменной – 30-35 нм. По данным лазерной интерферометрии плазменное воздействие в зависимости от мощности разряда уменьшает толщину пленки в 1,5-2 раза по сравнению с термически полученной пленкой. Рассчитана средняя скорость роста пленки.

Определено, что плазменная активация оказывает значительное влияние на морфологию, скорость роста покрытия и его устойчивость.

Работа осуществлена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-01018-а).

Литература

1. Пчеляков О.П., Бадалян А.М., Смирнов Г.И., Поляков О.В., Кашников Б.П. Способ металлизации поверхности полупроводника или диэлектрика // Патент России № 2443799.2012.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА И ЛЮТЕОЛИН ГЛЮКОЗИДА В НАНОСФЕРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА

*А.С. Попков, О.Ю. Ветрова, Е.Ю. Бырина,
Е.В. Романова, Ю.Ю. Петрова*

Сургутский Государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, Институт естественных и технических наук, г. Сургут
westforum@gmail.com

Композиты – закономерный этап развития сенсорных материалов, которые проходят путь от односоставных к комбинированным, обладающих более широкими возможностями, в частности, позволяющие эффективно объединять в одной системе стадии концентрирования и определения аналита. Для селективного концентрирования органических соединений давно стремятся использовать молекулярно-импринтированные сорбенты. Основной принцип, лежащий в основе метода, – самоорганизация низкомолекулярного мономера вокруг темплата и дальнейшая фиксация этой структуры за счет полимеризации (или сшивки готового полимера), причем полимер может быть как органическим, так и неорганическим. В данной работе для реализации импринтинга в наночастицы диоксида титана с использованием золь-гель синтеза в растворе в качестве темплатов использовали симазин, пестицид триазинового ряда, лютеолин-4О'-глюкопиранозид (ЛГ), флаван.

В присутствии органических темплатов, способных напрямую или косвенно образовывать предкомплекс с алкоксидами титана, на исходных наночастицах в процессе золь-гель синтеза нарастают новые слои –O–Ti–O– с отпечатками, так называемыми сайтами, темплата. После промывки такие носители можно использовать в качестве высокоселективных сорбентов.

Золь-гель проводили путем смешивания золя TiO_2 в толуоле с предкомплексом темплат: бутоксид титана. На этой стадии бутоксид титана медленно гидролизует, образуя новые слои TiO_2 на поверхности имеющихся наносфер, увлекая за собой темплат.

После проведения золь-гель синтеза (5 ч) смесь выдерживали в течение суток в холодильнике, полученный осадок отфильтровывали и/или центрифугировали и промывали, осадок сушили в термостате при температуре 60°C . Отмывку полученного оксида титана от симазина проводили 1% HCl в ацетоне и от ЛГ 1-5% KOH в этаноле. Вымывание темплатов контролировали методами ИК-спектроскопии на высушенном TiO_2 и УФ-спектроскопии и ВЭЖХ в промывном растворе. Было показано, что симазин вымывается из импринтованного TiO_2 через 3 промывки, а ЛГ – через 5-6 промывок 5% KOH при нагревании в ультразвуковой ванне. Для проверки наличия молекулярных отпечатков (сайтов) изучили сорбцию темплатов на полученных образцах TiO_2 после молекулярного импринтинга из растворов симазина и ЛГ в этаноле. На ИК-спектрах принтованных образцов TiO_2 хорошо видны характерные полосы (cm^{-1}) поглощения симазина: 1490-1580 деформационные колебания втор N-H связи; 1400-1410 деформационные колебания $\text{CH}_2\text{-N}$ связи; 600-800 (cm^{-1}) колебания C-Cl ; и ЛГ: 1600-1620 ароматические C=C -связи, 1660 карбонил γ -пирона. Кроме того, поглощение темплатов на УФ-спектрах спиртовых растворов после сорбции на принтованных образцах TiO_2 значительно меньше, чем на контрольных. Следовательно, сорбция темплатов на образцах TiO_2 после молекулярного импринтинга выше, чем на контрольных, что может быть обусловлено наличием селективных отпечатков (сайтов) на поверхности наночастиц носителя.

Исследовали кристалличность и фазовый состав полученных золь-гель методом образцов TiO_2 с помощью рентгеновского дифрактометра.

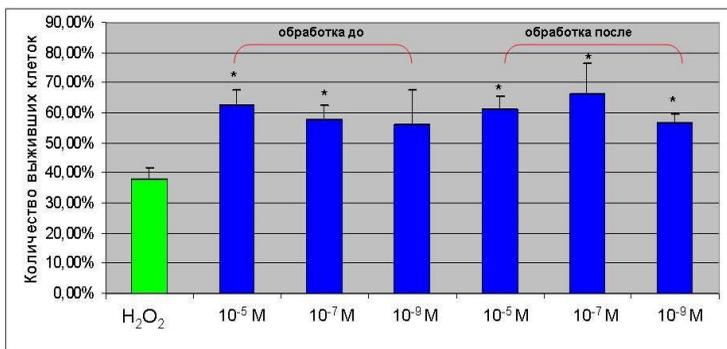
НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САНАЦИИ РАН

А.Л. Попов^{1,2}, И.И. Селезнева^{1,2}, В.К. Иванов³

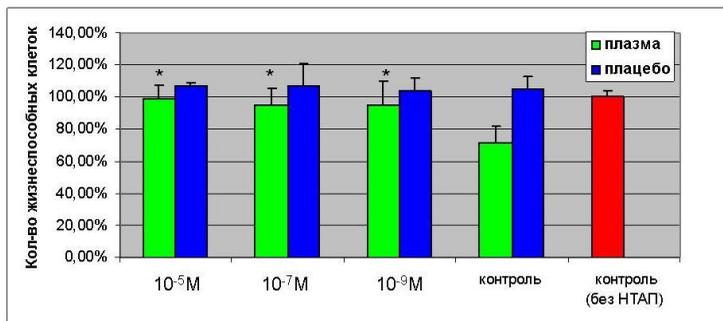
¹ФГБУН ИТЭБ РАН (Пушино), ²ФГБУ ВПО, ПушГЕНИ (Пушино), ³ФГБУН ИОНХ РАН, Москва
antonpopovleonid@gmail.

Проведено исследование защитного воздействия наночастиц диоксида церия (НДЦ) на клетки млекопитающих в условиях окислительного стресса, созданного введением в культуральную среду экзогенной перекиси водорода (30 мину, 500 мкМ H₂O₂) и воздействием низкотемпературной аргоновой плазмы (НТАП, 5 мин на расстоянии 2 см). В настоящее время воздействие НТАП, представляющее собой поток активных радикалов и частиц, создаваемый СВЧ-генератором MicroPlaSter β (AD'TEK Plasma Technology Co.Ltd), является эффективным способом стерилизации долгоживающих ран и язв, инфицированных в том числе антибиотикорезистентной микрофлорой.

Для проведения исследований были использованы фибробласты линии NCTCL929, жизнеспособность клеток определяли при помощи МТТ-теста. Исследование показало, что в концентрациях 10⁻⁵-10⁻⁹ М НДЦ повышает жизнеспособность клеток в условиях окислительного стресса вызванного перекисью водорода независимо от способа его добавления (до или после воздействия) (Рис.1А). Аналогичные результаты получили при исследовании защитного действия НДЦ в условиях окислительного стресса, создаваемого НТАП (Рис.1Б). Гибель клеток млекопитающих в результате кратковременного воздействия НТАП существенно снижается и достигает уровня контроля (без воздействия НТАП или режима плацебо) при введении 10⁻⁵-10⁻⁹ М наночастиц диоксида церия.



А



Б

Рисунок 1 – Жизнеспособность фибробластов NCTCL 929 в условиях окислительного стресса, вызванного воздействием H₂O₂ (А) и НТАП (Б) при введении в клетки наночастиц CeO₂ в различных концентрациях до или после воздействия

Учитывая бактерицидные свойства НДЦ и его способность к поглощению УФ-излучения, можно говорить о возможности создания на основе наночастиц CeO₂ полифункционального материала, обеспечивающего защиту клеток млекопитающих, от комбинированного воздействия электромагнитных полей, УФ-излучения и потока активных радикалов в медицинских технологиях лечения инфицированных ран и язв с применением низкотемпературной аргоновой плазмы.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ВЫХОД α -, β - И γ -БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель
Кузбасский государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева
puchjob@rambler.ru

Выход α -, β -, γ -бифункциональных продуктов при окислении спиртов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, образующихся в процессах окисления предельных углеводородов, определяются реакционной способностью соответствующих связей в реакциях с пероксильными радикалами.

Считалось, что кислородсодержащие функциональные группы оказывают влияние на реакционную способность только α -СН-связей [1-3] и практически не влияют на реакционную способность β - и более отдалённых СН-связей. Изучение реакционной способности СН-связей молекул ряда промежуточных кислородсодержащих соединений окисления *n*- и циклоалканов (таблица) показало, что электроноакцепторные функциональные группы не только активируют α -СН-связи спиртов, кетонов, алкоксильного фрагмента сложных эфиров, но и способны существенно дезактивировать β - и γ -СН-связи.

Рассчитанные в базисе 6-311G++(3df3pd)/B3LYP значения энергий разрыва соответствующих СН-связей (BDE) хорошо коррелируют с экспериментально определенной относительной реакционной способностью соответствующих СН-связей.

Приведенные результаты позволят прогнозировать выход моно- и бифункциональных продуктов при жидкофазном окислении предельных углеводородов.

Положение	Субстрат					
	Циклогексанол [4]	Циклогексанон [5]	1-трет-бутилпероксициклогексанол [5]	Циклогексил-ацетат [6]	Метилгексаноат [7]	Бутановая кислота [8]
	Относительная реакционная способность СН-связей / BDE, кДж·моль ⁻¹					
α	102,0/3 45,6	12,5/ 335,4	-	5,0/ 333,9	6,9/ 379,1	5,0/ 369,8
β	0,063/3 63,9	0,7/ 362,9	0,058/ 366,9	0,086/ 366,7	9,5/ 371,5	7,4/ 367,9
γ	0,084/3 63,9	1,0/ 361,5	0,083/ 361,4	0,21/ 362,9	11,5/ 367,9	1,0/ 375,6
δ	1,0/ 358,7	-	1,0/ 359,7	1,0/ 361,6	11,7/ 367,5	—
ε	—	—	—	—	1,0/ 374,6	—

Литература

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 9. – С. 793-809.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 9. – С. 1409-1419.
4. Пучков С.В., Бунева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 6. – С.813-820.
5. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 2. – С.148-157.
6. Пучков С.В., Бунева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 6. – С.828-835.
7. Непомнящих Ю.В., Пучков С.В., Перкель А.Л., Арнацкая О.И. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 2. – С.163-169.
8. Непомнящих Ю.В., Пучков С.В., Арнацкая О.И., Москвитина Е.Г., Борисов И.М., Перкель А.Л. // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 48-51.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

*А.К. Сагидуллин, В.В. Шемякин, Л.М. Левченко,
Б.С. Смоляков*

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Lexykus@ya.ru

Направленный синтез углеродных сорбентов, включающий химическое модифицирование, с получением на углеродной поверхности кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (карбокислых, фенольных, лактонных и др.) позволяет успешно решать задачи сорбционного концентрирования токсичных металлов (Zn, Cd, Cu, Pb и других).

Целью настоящей работы было изучение закономерностей изменения физико-химических свойств зависимости от вида модификации серии новых углеродных модифицированных сорбентов (НУМС); НУМС-70-30 – окисленный пероксидом водорода и НУМС-АГ – механохимически модифицированный гуминовыми кислотами.

Образцы серии НУМС фракции менее 0,1 мм, после предварительной дегазации в атмосфере азота при 105 °С, анализировали на состав на СНN-анализаторе EuroEA-3000, текстурные характеристики определяли на «Сорбтометр-М». По изотермам низкотемпературной адсорбции азота на образцах НУМС были рассчитаны величины удельной поверхности ($A_{БЭТ}$, м²/г), построены гистограммы распределения пор по размерам. Состав поверхностных функциональных групп (ПФГ) идентифицировали методом ИК-спектроскопии (Фурье ИК-спектрометр SCIMITAR FTS 2000) в области 2000-400 см⁻¹, количество ПФГ, способных к

ионному обмену оценивали кондуктометрическим титрованием (АНИОН 410).

Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица 1 – Характеристики образцов

Обра- зец	Содержание, мас. %				Сред- ний раз- мер пор, нм	A, м ² /г	ПФГ сумм, ммоль/г	Σ V, пор см ³ /г
	C	H	N	O _p				
НУМ C _{исх}	98,6 ±0,9	0,22 ±0,02	327 ±7	1,18 ±0,1	3,84	328 ±7	0,1 ±0,02	0,315 ±0,007
НУМ C ₇₀₋₃₀	96,5 ±0,9	0,15 ±0,02	350 ±7	3,27 ±0,2	5,14	350 ±7	1,05 ±0,055	0,449 ±0,009
НУМ C _{ΔГ}	89,6 ±0,7	0,75 ±0,04	91 ±3	9,4 ±0,6	9,12	91 ±3	2,2 ±0,06	0,207 ±0,004

Показано, что окисление НУМС приводит к увеличению кислородсодержащих ПФГ на поверхности сорбента, в том числе способных к ионному обмену карбоксилос (-COOH) и гидроксидов (-COH); суммарный объем пор, удельная поверхность и средний размер пор также возрастают за счет «выгорания» углерода.

Дальнейшая механохимическая модификация гуматами, несмотря на снижение суммарного объема пор и удельной поверхности, увеличивает ПФГ в 2 раза. Возрастание среднего размера пор и кислорода в составе сорбента объясняется тем, кислородсодержащие фрагменты гуматов внедряются в структуру сорбентов.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ДИОКСИД ТИТАНА КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР

А.А. Садовников, А.Е. Баранчиков

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

Одной из ключевых областей применения нанокристаллических функциональных материалов на основе диоксида титана является фотокаталитическая очистка воды и воздуха от органических загрязнений. Основным недостатком существующих фотокатализаторов на основе диоксида титана является то, что они поглощают солнечный свет практически только в УФ диапазоне. Увеличения фотокаталитической активности TiO_2 можно достичь за счет его допирования другими элементами (как правило, это приводит к сдвигу края полосы поглощения в видимую область). Кроме того, для улучшения сорбционных характеристик TiO_2 используют модификацию его поверхности.

В последнее время появились публикации, посвященные получению диоксида титана, модифицированного фторид-анионами, который обладает крайне высокой фотокаталитической активностью. При этом фторид-анионы могут входить как в подрешетку кислорода, так и сорбироваться на поверхности TiO_2 . В то же время, вопрос о преимущественной локализации фтора в структуре диоксида титана в зависимости от метода синтеза остается во многом открытым.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза фторсодержащего диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью с использованием гидротермально-микроволновой обработки.

В ходе выполнения работы было проведено систематическое исследование влияния условий

гидротермально-микроволнового синтеза диоксида титана в присутствии HNO_3 или NH_4F на его физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность. Показано, что с увеличением температуры (170-200 °С) и продолжительности (30-160 мин) гидротермально-микроволновой обработки происходит заметное увеличение размера частиц (от ~9 до ~20 нм), а также закономерное снижение величины удельной площади поверхности (от ~250 до ~100 м²/г) TiO_2 . Увеличение концентрации фторида аммония (от 0,25 до 1 М) в реакционной смеси приводит к возрастанию удельной площади поверхности (от ~100 до ~250 м²/г). Было показано, что фторсодержащий диоксид титана, получаемый гидротермально-микроволновой обработкой ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии 1М NH_4F , характеризуется фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового, превышающей аналогичную величину для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 Р 25 в 1,5 – 2 раза. Установлено, что при гидротермально-микроволновом синтезе диоксида титана в присутствии фторида аммония F-ионы локализуются на поверхности TiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-03-12002, РФФИ №13-03-12415.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники
sakh99@mail.ru

Твёрдые материалы с низкими значениями диэлектрической проницаемости перспективны для применения в нанoeлектронике. Использование этих материалов в качестве изоляционных прослоек в наносхемах позволяет заметно повышать скорость распространения электрических сигналов и снижать диэлектрические потери. Низкие значения диэлектрической проницаемости обычно получаются внедрением в твёрдые диэлектрические материалы воздуха в виде пор.

Пористый диоксид кремния наносился путем магнетронного распыления составной мишени состоящей из кремниевой мишени, на которую помещались графитовые диски. Нанесение диэлектрика осуществлялось в кислородосодержащей атмосфере при давлении в вакуумной камере $(6\div 4)\cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Количество углерода, вводимого в пленку SiO_2 , варьировалось путем изменения площади занимаемой графитовыми дисками на кремниевой мишени – S_c . Толщина диэлектрика при проведении электрофизических исследований составляла около 100 нм. В качестве электродов использовались пленки Al, полученные термическим испарением в вакууме.

Исследование электрической емкости полученных пленок диэлектрика показало значительное уменьшение диэлектрической проницаемости с увеличением процентного содержания графита на составной мишени – S_c (рис. 1). При этом также увеличился тангенс угла потерь. При этом отжиг диэлектрика в атмосфере кислорода при температуре 250 °С в

течение 3 ч показал снижение тангенса угла потерь до значений, характерных для пленок диоксида кремния без введения углерода.

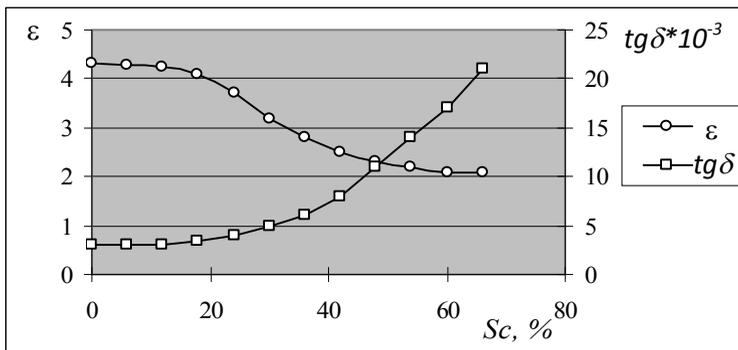


Рисунок 1 – Зависимость относительной диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь пленки SiO_2+C с различным S_c

Средняя электрическая прочность для структур с пористым диэлектриком оказалось немного ниже $1,5 \cdot 10^6$ В/см по сравнению с аналогичным без внедрения углерода – $2,9 \cdot 10^6$ В/см. Исследование пористости пленки оптическими методами и методом электрохимического высаживания меди показало значительное изменение пористости пленок диоксида кремния с увеличением процентного содержания графита на составной мишени.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение углерода в диэлектрик SiO_2 приводит к увеличению его пористости и появлению газовых включений. Причина появления такого рода дефектов состоит в сильном газовыделении со стороны диэлектрика при его нанесении, что вызвано протеканием химических реакций углерода с кислородом или с диоксидом кремния. В результате чего образуется газообразное соединение CO или CO_2 , которое покидает пленку диэлектрика, разрыхляя ее и формируя в ней сквозные поры и газовые включения.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

С.А. Серенко, Н.Ф. Уваров, А.И. Апарнев
Новосибирский государственный технический
университет
semen.serenko@yandex.ru

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) – это оксидные материалы, обладающие относительно высокой проводимостью и прозрачностью в области видимого спектра электромагнитных волн. К этому классу материалов относятся допированные оксиды металлов Cd, Sn, Zn, In, Ti, электронная проводимость которых объясняется образованием электронных дефектов, компенсирующих эффективный заряд атомов примесей [1,2].

Основной целью настоящей работы является получение прозрачных плёночных покрытий на стекле с помощью метода термического разложения аэрозолей. В качестве прозрачного проводящего материала мы выбрали оксид олова, допированный фтором. Процесс осаждения оксида олова, допированного фтором, осуществлялся в температурном диапазоне 380-535 °С.

Главными параметрами ППО являются прозрачность и проводимость, соответственно. Электронная проводимость полученных плёнок возрастает с ростом температуры подложки от 380 до 510 °С. За время процесса осаждения проводящей плёнки примерно равное 2-3 мин поверхностная проводимость возрастает от нуля до значений порядка 10^{-1} См/см².

Нами были проведены исследования морфологии поверхности полученных плёнок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты исследований приведены на рисунке. Морфология плёнок оксида олова допированного фтором представляет собой шероховатые поверхности, что

наглядно представлено на рисунке трёхмерными моделями локальных поверхностей плёнок с различными параметрами сопротивления (~ 5 МОм – а); ~ 50 Ом – б). Эти модели поверхности получены с помощью метода АСМ.

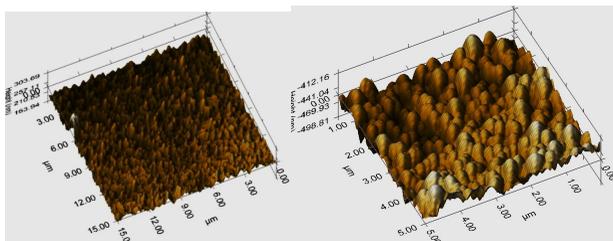


Рисунок – Трёхмерная модель локальной поверхности плёнки построенная на основании данных по наноинденитрованию (сопротивление плёнки: а) – 5 МОм, б) – 50 Ом)

Проводимость полученных покрытий исследовалась либо методом точечных контактов, либо по оригинальной методике *insitu* в процессе формирования плёночного покрытия в специальной ячейке с определённой геометрией плёнки. В последнем случае эксперименты проводились *in situ* в процессе нанесения с помощью измерителя APPA-109N, результаты передавались в компьютер и записывались в файл.

Оптические свойства плёнок изучались методом спектрофотометрии.

В работе было обнаружено, что плёнки оксида олова допированного фтором, обладают электрохромным эффектом, т.е. способны к обратимому электрохимическому окрашиванию.

Литература

1. Granqvist C. G. // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – № 91. – P. 1529-1598.
2. Nomura K., Ohta H., Takagi A., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. // Nature. – 2004. – № 432. – P. 488-492.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТА МЕДИ С КВЕРЦЕТИНОМ В СРЕДЕ ЭТИЛАЦЕТАТА

Ю.С. Булгакова, В.А. Зяблицкая, В.П. Смагин
Алтайский государственный университет, г. Барнаул
smaginV@yandex.ru

Полимерные композиции широко применяются в промышленности и в научных исследованиях. Среди них значимое место занимают полифункциональные полимерные материалы, характеризующиеся высокой оптической прозрачностью. Они селективно поглощают или пропускают электромагнитное излучение, люминесцируют, проводят электрический ток и т.д., при этом сохраняют характерные для полимеров свойства. Перспективными модификаторами полимеров являются соединения металлов и элементные металлы. В полимерных матрицах атомы металлов находятся в составе металлосодержащих функциональных центров. Они представляют собой комплексные и/или коллоидные частицы. Их можно синтезировать непосредственно в среде мономеров или подобных им малополярных органических растворителей при формировании полимеризуемых составов. В большинстве случаев это сложный процесс. Он включает конкурентное протекание реакций комплексообразования, окисления-восстановления, коллоидообразования.

Тригалогенацетаты металлов, в частности трифторацетат меди, хорошо растворяются в малополярных органических растворителях. На наш взгляд, они являются достаточно универсальными модификаторами полимеров. Их введение в полимерные матрицы на стадии приготовления полимеризуемых составов положительно изменяет свойства полимерных продуктов или позволяет синтезировать необходимые металлосодержащие модификаторы посредством проведения химических реакций в малополярной среде. В качестве реагента в работе был использован кверцетин. В

растворах тригалогенацетаты металлов, взаимодействуя с кверцетином, образуют комплексные соединения. Кверцетин, кроме прочего, выступает в качестве восстановителя, переводя ионы металлов в элементное состояние с образованием коллоидных частиц [1,2]. Продукты разложения кверцетина и сам кверцетин в результате последующего комплексообразования способны дополнительно стабилизировать образовавшийся коллоидный раствор.

Исследование проведено спектроскопическими методами. За ходом взаимодействия веществ в растворах наблюдали по изменению положения и интенсивностей полос поглощения кверцетина в области 270 и 380 нм, а также полос поглощения, характерных для комплексных соединений трифторацетата меди с кверцетином и коллоидных частиц элементной меди в области 440 и 530 нм.

Результаты исследования могут быть использованы при получении металлосодержащих полимерных материалов, а также расширяют представления о физико-химических процессах, протекающих в малополярных органических средах.

Литература

1. Егорова Е.М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва. МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 53 с.
2. Смагин В.П., Фадин И.М. // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С.1212.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИФТОРИДА БРОМА И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

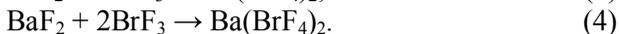
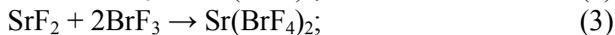
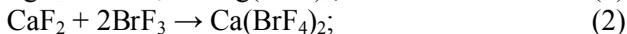
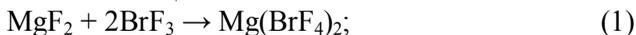
В.И. Соболев

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск

vsobolev1989@tpu.ru

Одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия руд технологических материалов в атомной промышленности является окислительное фторирование. Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома(III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости. Этим объясняется, например, его применение в урановой промышленности, где он используется для фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов [1].

Целью данной работы являлось апробирование жидкофазного метода синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, с применением жидкого BrF_3 . По аналогии с комплексными соединениями щелочных металлов, изучались тетрафтороброматы магния $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$, кальция $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$ и бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Также была проведена аналитическая диагностика продуктов реакций синтеза. Для синтеза вышеперечисленных соединений использовался жидкофазный метод синтеза, с применением жидкого трифторида брома и порошков фторидов металлов. Реакции синтеза показаны ниже:



Методика проведения эксперимента состояла в следующем: навеска фторида металла прокаливалась в печи

при 150 °С для удаления остаточной влаги в течение 30 мин, затем высыпалась в пробирку и заливалась инертной жидкостью для предотвращения выбросов вещества при дальнейшем добавлении трифторида брома. Все полученные соединения, с целью первичного визуального анализа, были рассмотрены на цифровом микроскопе. В рамках проведенного исследования был проведен также термогравиметрический анализ, а также исследование продуктов реакции с применением рентгенофазового анализа.

В ходе проведенных экспериментов было замечено, что реакции (1) и (4) протекают с бурным выделением тепла, сопровождающимся кипением реакционной массы, остальные же реакции проходят без каких-либо выраженных эффектов. Так же интересно отметить реакцию (4), в ходе которой почти мгновенно образуются крупные кристаллы $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, чего не наблюдается в ходе остальных реакций. Образцы, полученные по реакциям (1) и (3), проявляют гораздо более слабую склонность к агрегато-образованию, присутствует третья фаза непрореагировавшего BrF_3 . Образование первых агломератов проявляется на 7-е сутки контакта MgF_2 и SrF_2 с BrF_3 . Образец, полученный по реакции (2), в течение семи суток не проявил склонности к образованию агломератов, отмечено присутствие фазы непрореагировавшего трифторида брома. Таким образом, можно предположить, что наиболее полно протекает реакция с участием фторида бария, тогда как остальные процессы протекают гораздо более медленно.

Литература

1. Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Камелин А.И. // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 286-288.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАФОРОБРОМАТА БАРИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА БРОМАЛКАНОВ

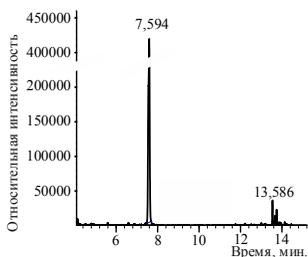
В.И. Соболев

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск
vsobolev1989@tpu.ru

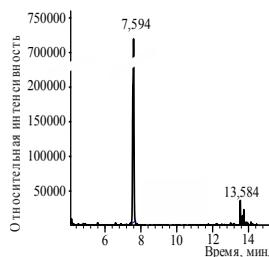
С целью дальнейшего развития результатов, представленных в предыдущей работе [1] по исследованию свойств тетрафторобромата бария (ТФББ) относительно различных органических субстратов, был исследован процесс взаимодействия ТФББ и предельных углеводов на примере гексана, гептана, октана и нонана. Предварительные эксперименты, проведенные с вышеупомянутыми алканами, показали принципиальную возможность селективного получения монобромпроизводных алканов с применением ТФББ. Наиболее эффективно показал себя процесс взаимодействия ТФББ с *n*-гексаном; исследованию этого процесса посвящена данная работа.

Для снижения интенсивности реакции взаимодействия в работе использовался раствор *n*-гексана во фреоне-113, который инертен по отношению к ТФББ. Наиболее эффективным является 5-тикратное разбавление органического субстрата фреоном-113. Данный прием успешно зарекомендовал себя при синтезе самих тетрафтороброматов из фторидов щелочных и щелочноземельных металлов и трифторида брома [1].

Для эмпирического определения оптимального соотношения *n*-гексана и ТФББ мы использовали различные мольные соотношения реагентов и навески. Результаты ГХ/МС анализа представлены на рис.1. Из рис.1 (а)-(в) видно, что во всех пробах содержится 3-бромгексан, фреон-113 и исходный *n*-гексан.



а) Мольное соотношение
н-гексан/ТФББ = 3/1



б) Мольное соотношение
н-гексан/ТФББ = 7/1

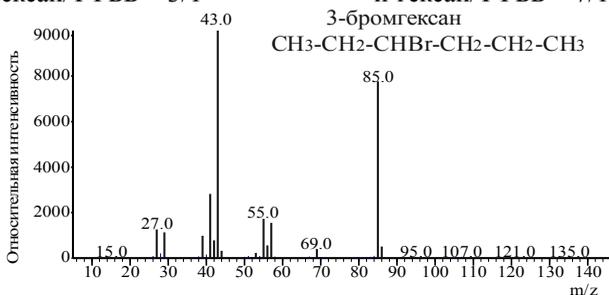


Рисунок 1 –Результаты ХМС продуктов взаимодействия н-гексана и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$: а) 7,594 мин – 3-бромгексан; 13,586 мин – 1,2-дибромгексан; б) 7,594 мин – 3-бромгексан; 13,584 мин – 1,2-дибромгексан; в) масс-спектр обнаруженного 3-бромгексана

Тетрафторобромат бария ($\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, ТФББ) демонстрирует повышенную реакционную способность по отношению к такому классу органических соединений, как предельные углеводороды. Главным продуктом взаимодействия является 3-бромгексан, что указывает на преимущественные процессы бромирования углеводородной цепи алкана.

Литература

1. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И. // Известия Томского политехнического университета, ТПУ. – 2013. – Т. 323. – С. 44-49.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ И ПРОБИОТИКОВ НА КАЧЕСТВО ПРОДУКЦИИ ПТИЦЕВОДСТВА

*Н.Я. Спивак, Л.Н. Лазаренко, Н.А. Тимошок,
Н.М. Жолобак, Л.П. Бабенко, А.А. Демченко,
В.С. Битюцкий, А.И. Мельниченко, Ю.М. Шадура,
В.А. Шевчук*

Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАНУ, Украина
Белоцерковский национальный аграрный университет
НИИ экологии и биотехнологии
N.Spivak@ukr.net

Целью работы являлось исследование влияния нанокристаллического диоксида церия (НДЦ), пробиотика Лактокас, созданного на основе пробиотического штамма *Lactobacillus casei* ИМВ В-7280, а также пребиотического комплекса нейтральных и кислых олигосахаров на биохимические, микробиологические, иммунологические показатели, продуктивность и качество продукции птицеводства.

У перепелов породы "Фараон", которые перорально с питьевой водой получали диоксид церия в форме наночастиц в концентрации 0,05 ммоль/л (8,6 мг/л), или Лактокас ($0,1 \cdot 10^6$ КОЕ на голову/в сутки), или пребиотик, в состав которого входили инулин, фруктоолигосахариды, ксилоолигосахариды и пектин в соотношении 1:1:1:0,5 (по схеме на первые 7-10 суток и с 40 по 49 сутки выращивания) отмечали более интенсивный прирост массы тела. Также наблюдали усиление факторов врожденного иммунитета, что подтверждалось активацией клеток фагоцитарной системы и повышением продукции интерферонов. Наиболее высокие показатели увеличения прироста массы тела перепелов были в группах птиц, которые получали НДЦ или Лактокас. Эти же

препараты имели более выраженные иммуномодулирующие свойства.

Перепела, которые получали НДЦ, отличались более быстрым развитием, в частности по показателям начала яйценоскости, яичной продуктивности, а также снижением потребления корма на единицу прироста живой массы тела. В то же время использование Лактокаса или НДЦ сопровождалось снижением уровня холестерина и триглицеридов в сыворотке крови перепелов. Применение Лактокаса или пребиотического комплекса также позволяло существенно стабилизировать количественный и качественный состав симбионтной микрофлоры кишечника, снижало показатели расхода комбикормов на единицу прироста живой массы тела птицы.

Проведенные исследования показали, что НДЦ, пробиотик Лактокас и пребиотический комплекс нейтральных и кислых олигосахаров могут быть использованы как эффективные препараты для повышения производительности и качества птицеводства.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

А.А. Тимофеева, А.Г. Баннов, С.И. Юсин
Новосибирский государственный технический
университет
timofeeva_anastasia@mail.ru

Одним из новых углеродных материалов, широко используемых в промышленности, является терморасширенный графит. Он обладает целым рядом свойств, которые выгодно отличают его от других материалов и позволяют использовать в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности, в автомобилестроении и электронике. Это химическая стойкость, анизотропная электропроводность и теплопроводность, упругость, сжимаемость, температуростойкость [1]. Для того чтобы повысить характеристики получаемого материала: удельную поверхность, насыпную плотность необходимо исследовать процесс получения терморасширенного графита и установить зависимости выходных характеристик материала от параметров синтеза.

В данной работе было проведено исследование процесса получения терморасширенного графита из оксида графита. Образцы термически расширялись в диапазоне скоростей нагрева 5-15 К/мин. Было изучено влияние трех параметров синтеза: скорости нагрева образца, температуры и длительности изотермической выдержки. Для минимизации числа опытов и установления оптимальных режимов синтеза использовали математическое планирование эксперимента с построением регрессионных моделей [2]. Полученные образцы терморасширенного графита исследовались с помощью низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и др.

Установлены зависимости выходных характеристик терморасширенного графита, таких как насыпная плотность, выход, степень графитации от параметров синтеза. Результаты исследования позволят улучшить качество изготавливаемых изделий из терморасширенного графита, повысят производственные характеристики получаемого материала, а также расширят спектр применения терморасширенного графита.

Литература

1. Jeong H., Lee Y.P., Jin M.H., Kim E.S., Bae J.J., Lee Y.H. // Chemical Physics Letters. – 2009. – Т. 1, № 410. – С. 255-258.
2. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий.– М.: Наука, 1976. – 278 с.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НАНОАЛМАЗЕ

*Е.В. Томилова, Н.М. Берендеев, Д.В. Савельев,
Н.А Скорик*

Томский государственный университет
skorikninaa@mail.ru

Исследование процессов адсорбции играет большую роль как в науке, так и в жизни человека. Рассмотрение органических кислот в качестве адсорбатов ведет к более детальному пониманию важнейших процессов жизнедеятельности с участием этих кислот, к пониманию процессов адсорбционной очистки промышленных вод (например, сточных вод молочной промышленности). Выбор сорбента зависит от характеристик его поверхности, а также от природы адсорбата. Одним из адсорбентов может быть ультрадисперсный наноалмаз (УДА), на поверхности частиц которого имеются различные функциональные группы ($=C=O$, $\equiv C-O-C\equiv$, $\equiv C-OH$, $-COOH$, $\equiv C-NH_2$), что должно способствовать химической адсорбции. Характер и поверхностная плотность этих групп зависят от способа очистки наноалмаза от неалмазного углерода.

В данной работе изучена адсорбция винной (H_2Tar), аминокислотной ($HGlyc$) и молочной ($HLac$) кислот на ультрадисперсном алмазе двух марок – УДА-ГО-ВК и УДА-СП. Для этих марок УДА кинетическим методом [1] в водных суспензиях определена кислотность поверхности (pK_1 составили 5,34 и 4,19, соответственно); найдена адсорбционная емкость адсорбентов по метиленовому голубому (МГ); измерен ξ -потенциал поверхности УДА при различных значениях pH суспензий. В равновесных адсорбатах фотометрически определяли: концентрацию МГ (400, 440 нм), концентрацию $HGlyc$ с реактивом Бенедикта (670 нм), концентрацию тартрат- и лактат-анионов по

поглощению их окрашенных комплексов с ионом Fe^{3+} (440 нм); также в исходных и равновесных адсорбатах были измерены значения рН. Изотермы сорбции аминокислотной, молочной (УДА–СП), винной (УДА–ГО–ВК) кислот, полученные при взятых начальных концентрациях компонентов в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аппроксимированы уравнением Лэнгмюра; определены значения адсорбционной емкости a_{∞} адсорбентов для указанных кислот, равные соответственно 0,50; 1,09; 0,42 ммоль/г, а также константы равновесия процессов сорбции-десорбции. Изотермы сорбции метиленового голубого на УДА–СП и УДА–ГО–ВК (начальные концентрации МГ взяты в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) также аппроксимированы уравнением Лэнгмюра. Значения адсорбционной емкости a_{∞} указанных адсорбентов по метиленовому голубому составили 0,064 и 0,076 ммоль/г, а значения констант равновесия – 0,8 и 14,9 соответственно. По данным адсорбции кислот, с учетом значений рН растворов исходных и равновесных адсорбатов, диаграмм выхода частиц кислот в зависимости от рН, изменения ξ -потенциала поверхности УДА с ростом рН суспензий высказаны предположения о механизме адсорбции кислот и метиленового голубого на наноалмазе.

Литература

1. Скорик Н.А., Кривоzubов А.Л., Карженовский А.П., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 51-55.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛОВ

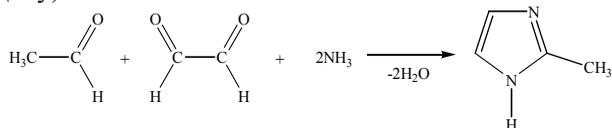
В.П. Тугульдурова, В.С. Мальков, О.В. Водянкина

Томский государственный университет

Tuguldurova91@mail.ru

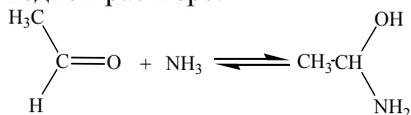
В настоящее время в нашей стране ведутся работы по созданию технологии синтеза 2-метилимидазола. Как правило, для создания эффективной технологической схемы необходимо подробное изучение химической кинетики. Зная кинетические закономерности изучаемой реакции и кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.

Таким образом, целью настоящей работы стали кинетические исследования процесса синтеза 2-метилимидазола. Синтез 2-метилимидазола был осуществлен путем конденсации аммиака, ацетальдегида и глиоксаля (метод Дебу).



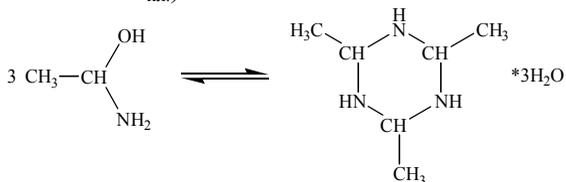
Синтез протекает ступенчато и одновременное изучение кинетики взаимодействия трех компонентов затруднено, поэтому на данном этапе работ проводились исследования кинетических закономерностей взаимодействия ацетальдегида и аммиака.

Ацетальдегид, реагируя с аммиаком, образует α-аминоэтанол в водном растворе:



Но при выделении продукта, образуются кристаллы триметилгексагидротриазина тригидрата или ацетальдегида-

аммиака (идентификацию проводили методом ИК-спектроскопии и по $T_{пл.}$):



Определение кинетической зависимости проводят по уменьшению оптической плотности карбонильного пика при длине волны 290 нм, т.е. по уменьшению концентрации ацетальдегида в реакционной смеси.

По полученной кинетической кривой определяют константы скорости и порядка реакции графическим методом, согласно уравнению:

$$\ln(dC / dt) = \ln k + n \ln C$$

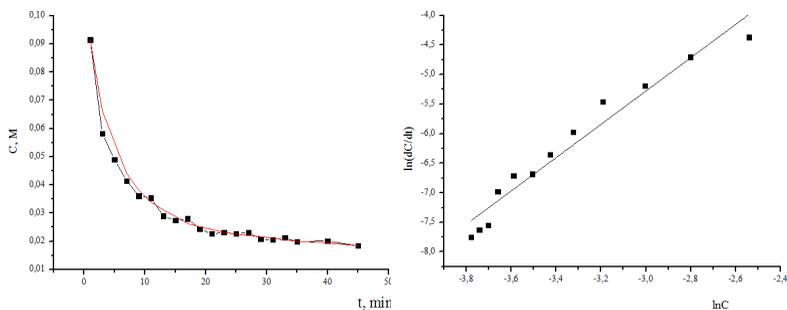


Рисунок – Кинетическая кривая и графическое определение константы скорости и порядка реакции

Полученная зависимость подчиняется линейному закону:

$$y = 4,69 + 3,31, x \quad R^2=0,94$$

Соответственно константа скорости $k = 108,85 \text{ [л}^{2,31}\text{/моль}^{2,31}\cdot\text{с]}$ и порядок реакции $n = 3,31$.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ОКСИДАМИ

К.А. Фролкина¹, Е.С. Васина²

¹Томский государственный университет,

²Санкт-Петербургский государственный

технологический институт

frolkina_ksenya@mail.ru

Полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя. Поскольку свойства композитов определяются структурой межфазного слоя, то они в значительной степени зависят от величины поверхности наполнителя и содержания функциональных групп. Наиболее доступным и распространенным неорганическим материалом с очень высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 1500-4500$) является титанат бария (BaTiO_3).

Одной из важнейших задач при использовании нанонаполнителей является обеспечение их равномерного распределения в матрице композита. В данной работе изучена морфология поверхности модифицированных образцов титаната бария и их кислотно-основные свойства.

Образцы для исследований были предоставлены Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом:

1. BaTiO_3 (НРВТ-1В производитель FujiTitanium (Япония), $S_{\text{уд}} = 2,47 \pm 0,04 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц 300-400 нм);

2. BaTiO_3 , отжиг при 700 °С.

3. Образцы BaTiO_3 , модифицированные:

3.1. Ta_2O_5 (гидролизом TaCl_5) « $\text{BaTiO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ »;

3.2. SiO_2 (гидролизом тетраэтоксисилана) « $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ »;

3.3. SiO_2 (с добавкой полиионена) « $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2\text{-ПИ}$ »;

3.4. SiO₂ (с добавкой гиперразветвленного полимера) «BaTiO₃-SiO₂-ГРП».

4. BaTiO₃, модифицированный углеродными наночастицами:

4.1. образец 2-1 – «5»;

4.3. образец 2-2 – «7»;

4.2. образец 2-1 – «6»;

4.4. образец 2-2 – «8».

Из анализа микрофотографий, полученных методом РЭМ с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000, следует, что введение оксида кремния приводит к получению более однородной мелкозернистой структуры материала по сравнению с исходным образцом титаната бария и другими способами его модифицирования. Сравнение кислотно-основных параметров модифицированных образцов, полученных из результатов методов рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета, с величиной диэлектрической проницаемости (ϵ) показывает, что модифицированные образцы BaTiO₃-SiO₂ и образец 2-1 – «5», обладающие наиболее основными центрами Бренстеда или Льюиса, при введении в матрицу цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) способствуют повышению диэлектрической проницаемости композита. Достигнутый эффект обусловлен образованием основных гидроксильных групп (бренстедовских центров) на поверхности наполнителя, способных к взаимодействию со слабокислыми гидроксильными группами в составе ЦЭПС, приводящему к улучшению совместимости между полимерной матрицей и наполнителем. Величина ϵ композитов ЦЭПС-BaTiO₃ возрастает как с уменьшением размера частиц наполнителя (ростом его удельной поверхности), так и с увеличением содержания на их поверхности определенных функциональных групп (в частности, бренстедовских основных центров с рКа 8...13), обуславливающих эффективное взаимодействие с полимерным связующим.

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР В ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

И.Т. Утепбергенов, Н.Ш. Кусамбаева
Казахская академия транспорта и коммуникаций
им. М. Тынышпаева, г. Алматы, Казахстан
nt_centre@mail.ru

Известно, что оптическое излучение отражается на границе разных величин показателя преломления. Такие структуры на световоде выполняют функции зеркала, например в волоконных лазерах. Разработаны и используются разные технологии формирования пространственной решетки: легирование (химическое и нейтронно-трансмутационное), изменение структуры под действием ультрафиолетового излучения.

Известно, что большинство элементов представлены двумя и более изотопами. При этом оптические, электрические и тепловые характеристики моноизотопных материалов отличаются. Поэтому для формирования объемных чистых материалов, содержащих параллельные слои, может быть использованы участки, имеющие разный изотопный состав. Например, в объёме кварца (кварцевого стекла) природного изотопного содержания могут быть внедрены участки с повышенным содержанием тяжелого изотопа кремния ^{30}Si .

Слои с разным изотопным составом могут быть использованы для формирования световодных структур, например, между излучателем и приемником излучения, сформированными на одном кристалле. При этом генерируемое излучение не выходит за пределы световода и не влияет на работу других структурных элементов, характеристики которых могут изменяться под действием оптического излучения.

В докладе анализируются возможности использования таких светоограничивающих слоев на кристаллах кварца.

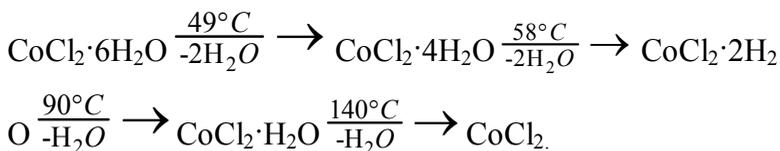
ВЛИЯНИЕ ВЧ ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

Ю.М. Чащевая, Б.П. Шипунов

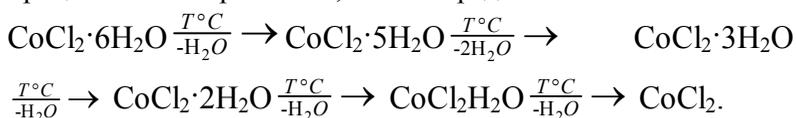
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»
chashewayu.yulia@yandex.ru

Проблема исследования изменения внутренней организации воды и водных растворов в результате воздействия электромагнитных полей малой мощности до настоящего момента остается нерешенной. Это обусловлено динамичностью таких систем, по сравнению со временем измерения. Вопрос о механизмах влияния электромагнитных полей на воду и водосодержащие объекты встает с особой остротой в связи с возрастающей плотностью искусственных электромагнитных полей различного частотного диапазона. Поскольку аквакомплексы, к которым относятся кристаллогидраты, включают в свою структуру молекулы изолированные из раствора, следует ожидать отклика либо в структуре комплекса, либо в особенностях взаимодействия молекул воды со всеми координирующими элементами как результат полевого воздействия. Цель данного исследования состояла в определении специфичности воздействия определённых частот ВЧ поля в диапазоне 30–200 МГц на раствор хлорида кобальта и последующие процессы дегидратации кристаллогидратов хлорида кобальта при нагревании. Облученные пробы переливались в стеклянные стаканы, которые закрывались фильтровальной бумагой до выпадения обильного осадка. Термогравиметрические данные были получены с использованием термоанализатора синхронного STA 409 PC Luxx (Германия, "Netzsch-Geratebau GmbH") НОИЦ НМНТ Федерального Томского государственного политехнического университета. Из термограмм были получены значения тепловых эффектов испарения воды из образцов и убыль массы. Последние

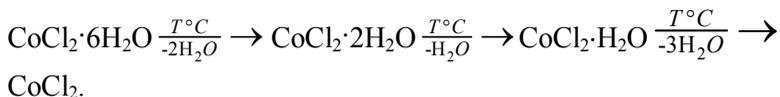
данные использовались для определения числа молекул воды, испаряющихся одновременно при определённой температуре, и составления схемы реакции последовательной дегидратации. Эти данные сопоставлялись с данными контрольного образца, который был выращен из водного раствора без полевого воздействия. Схема дегидратации контрольного образца соответствует литературным данным и идет в четыре этапа, что отчетливо видно на термограмме. Схема процесса может быть представлена следующим образом:



Анализ термограмм образцов, полученных из растворов, подвергшихся действию ВЧ поля, показал для них существенное отличие процесса дегидратации. Так после воздействия полем частотой 30 и 110 МГц на термограмме проявилось не 4, а 5 пиков. Такой процесс, в соответствии с процентами потери массы, можно представить схемой:



Ещё один вариант реализуется для образцов, полученных из раствора после полевого воздействия частотой 130 МГц. В этом случае схема выглядит следующим образом:



Полученные данные подтверждают изменение внутренней организации молекул воды в результате воздействия ВЧ поля.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 4-(ГЕТ)АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ И 4,5-ДИ(ГЕТ)АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ТРИФЛАТАМИ И ПИВАЛАТАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

*Е.М. Чепракова¹, Е.В. Вербицкий¹, М.А. Кискин²,
Г.Л. Русинов¹, А. А. Сидоров²*

¹Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского УрО РАН

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
emchepakova@ios.uran.ru

4-(Гет)арилзамещенные пириимидины, обладающие перспективными фотофизическими свойствами, были получены с использованием реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода [1], а комбинация данного метода с реакциями кросс-сочетания по Сузуки стала эффективной стратегией синтеза 4,5-(ди)гетарилзамещенных пириимидинов [2]. Строение полученных органических лигандов позволяет предположить их склонность как к мостиковой, так и к хелатной координации относительно атомов металлов, поэтому было проведено исследование их комплексообразующей способности в реакциях с трифлатами и пивалатами некоторых 3d-металлов.

Показано, что 4-(гет)арилзамещенные и 4,5-ди(гет)арилзамещенные пириимидины в реакциях с пивалатами кобальта(II) и меди(II) выступают в роли монодентатных лигандов и взаимодействие протекают с образованием биядерных комплексов (Схема 1). Комплексы аналогичного строения образуются при взаимодействии пириимидиновых лигандов с трифлатом кобальта(II).

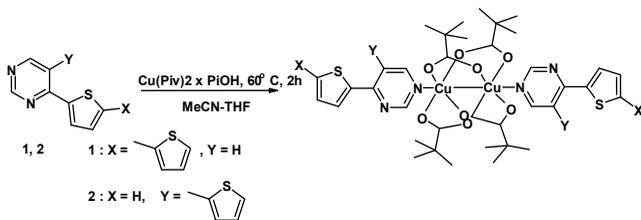


Схема 1

Возможность синтеза гетерометаллических комплексных соединений продемонстрирована на примере реакции комплексообразования замещенного пиридина **2** и смеси пивалатов Co(II) и Li (1:1) (Схема 2)

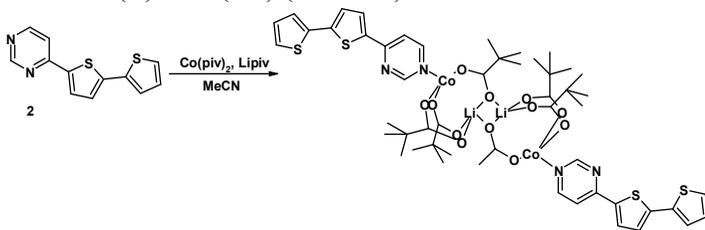


Схема 2

Структуры всех полученных соединений определены методом монокристалльного РСА. Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о реализации мостикового типа координации 4-(гет)арил- и 4,5-ди(гет)арилзамещенных пиримидинов относительно атомов 3d-металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (13-03-90703).

Литература

1. Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Zhilina E.F., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Pervova M.G., Slepukhin P.A., Subbotiba J.O., Schepochkin A.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. – P. 5164-5172.
2. Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Pervova M.G., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Tetrahedron. – 2012. – V. 68. – P. 5445-5452.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С РОДАНИДНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА(III)

Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова

Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева
ctg.htnv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соединения (ДКС) являются удобными предшественниками для создания функциональных материалов и наноккомпозитов. Привлекательным по простоте исполнения является прямой синтез ДКС с использованием инертных анионных комплексов, в частности, гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония. Установлено, что в водных растворах анионных тиоцианатных комплексов хрома(III) – $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ – и органических лигандов при $\text{pH} < 3$ атомы кислорода органических молекул частично протонируются с образованием фрагментов $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ симметричной водородной связи, образуются катионы типа $(\text{HL}_2)^+$, где L – диметилсульфоксид или ϵ -капролактам. Вещества представляют собой соединения ионного типа.

Синтезированы из водных растворов двойные комплексные соединения, состав которых по данным химического анализа соответствует формулам $[\text{LnCpl}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Cpl} = \epsilon\text{-капролактам}$), $[\text{ML}_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$), $[\text{InL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (L – диметилсульфоксид). Методом РСА установлены следующие кристаллографические характеристики соединения $[\text{La}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$: триклинная сингония, пр. гр. $\text{P}\bar{1}$; $a = 14,2763(8)$, $b = 14,6431(8)$, $c = 17,0529(7)$ Å, $\alpha = 92,4(0)^\circ$, $\beta = 91,06(0)^\circ$, $\gamma = 108,68(0)^\circ$; $V = 3372,28(24)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,423$ г/см³. Анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ имеет типичное строение с

октаэдрической координацией атома хрома. Координационный полиэдр иона лантана(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму, в которой лантан находится в окружении восьми атомов кислорода полностью упорядоченных ϵ -капролактамовых лигандов. Кристаллы комплекса индия триклинной сингонии, пр. гр. $R\bar{1}$; $a = 8,172(3)$, $b = 14,549(5)$, $c = 14,748(5)$ Å, $\alpha = 116,68(3)^\circ$, $\beta = 103,16(3)^\circ$, $\gamma = 97,25(4)^\circ$; $V = 1472,2(9)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,600$ г/см³. Центральные атомы хрома и индия имеют искаженное октаэдрическое окружение. Две из четырех органических молекул в катионе разупорядочены в двух позициях.

Установлено, что все соединения с анионами $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ ионного островного типа. Связь «жесткой» кислоты Cr^{3+} с роданидной группой осуществляется через «жесткий» атом азота. То есть анионы изотиоцианатные, что находится в соответствии с концепцией ЖМКО. ДКС исследованы методами ИК-спектроскопии, магнитного и термического анализов в инертной атмосфере и на воздухе. Установлено, что обратимый термохромный эффект характерен для гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов металлов с ϵ -капролактамом. Вещества обратимо изменяют бледно-сиреневую окраску в темно-зеленую при нагревании в интервале температур 200-210 °С. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания \leftrightarrow охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании. Полученные комплексы обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации. Вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок. Все это позволяет рекомендовать их в качестве термохимических индикаторов. Двойные комплексные соединения с анионом соли Рейнеке необратимо изменяют окраску при нагревании.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНАМИ

Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
ctg.htnv@kuzstu.ru

Новые поколения функциональных материалов получают на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) и йодомеркураты(II) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом, так как многообразие структур можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом. С целью расширения фундаментальных представлений о строении и свойствах координационных соединений сложного состава, а также для определения возможностей их использования, получен ряд двойных комплексных соединений (ДКС) с катионами окта(ϵ -капролактама)лантаноидов(III) цериевой группы и анионами гекса(изотиоцианато)хромата(III) и йодомеркурата(II). Хром относится к «жестким» акцепторам электронных пар, что предполагает образование ионных ДКС с ионами лантаноидов, в то время как ртуть является «мягкой» кислотой Льюиса и способна образовывать с лантаноидами тиоцианатные или мостиковые структуры.

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов. Комплекс $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (1) образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Анион имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Координационный полиэдр иона неодима(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму. Неодим находится в окружении восьми атомов

кислорода ϵ -капролактамовых лигандов, которые полностью упорядочены. Структура координационного соединения $[\text{La}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$ (2) островная, состоящая из сочетаний изолированных катионов $[\text{La}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]^{3+}$ и анионов $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$. Анионы представляют собой сочлененные по ребру тетраэдры. Атом лантана координирует восемь упорядоченных молекул ϵ -капролактама. Координационный полиэдр лантана представляет собой тригональный додекаэдр. Структура основана на искаженной объемноцентрированной кубической упаковке катионов, в которых анионы занимают пустоты. Таким образом по данным РСА оба комплекса являются ионными, что для соединения 1 является ожидаемым при «жестко-жестком» взаимодействии в соответствии с концепцией жестко-мягких кислот и оснований, но неожиданным для комплекса 2 с «мягким» комплексообразователем в катионе, т.е. при «жестко-мягком» взаимодействии. Строение анионов ДКС существенно отличается. Инертный анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ соединения (1), в котором комплексообразователем является «жесткий» атом хрома(III), имеет типичное строение с октаэдрическим окружением атома хрома, такое же, как и в исходном комплексе $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Анион исходного соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащий «мягкий» ион ртути(II), полимеризуется при образовании ДКС(2) в ион $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$. Различное строение анионов в ДКС существенно влияет на термочувствительные свойства веществ. Обратимый термохромный эффект характерен для гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов лантаноидов(III). Вещества обратимо изменяют бледно-сиреневую окраску в темно-зеленую при нагревании в интервале температур 200-210 °С.

Подобный термохромизм у дийодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов(III) выявлен не был, что связано, по-видимому, с димеризацией анионной части комплексов, приводящей к насыщению валентных возможностей комплексообразователя и стабилизации структуры аниона.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ $Y(OH)CO_3$ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ РЕАГЕНТОВ

*И.Г. Чувашова*¹, *А.Е. Баранчиков*², *А.С. Ванецев*³,
*Г.П. Копица*⁴

¹Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, ²Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, ³Institute of Physics, University of Tartu, Estonia,
Tartu, ⁴ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова, НИЦ КИ, Гатчина

Монодисперсные коллоидные частицы контролируемой формы и размера находят широкое применение при создании оптических и магнитных материалов. В последнее время стабильные суспензии монодисперсных частиц используются в таких областях, как адресная доставка лекарств и нанесение биологических меток. На данный момент существует много различных подходов к синтезу монодисперсных коллоидных частиц, наиболее перспективный из них связан с использованием методик гомогенного осаждения для частиц неорганических веществ и техники эмульсионной полимеризации для полимерных материалов.

Основной целью настоящей работы являлось изучение влияния соотношения реагентов (раствора нитрата иттрия к мочеvine) в исходном растворе на мезоструктуру монодисперсных порошков гидрокарбонатов иттрия $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, характеризующихся частицами сферической формы и получаемых в ходе медленного гидролиза в присутствии мочевины при микроволновом воздействии.

Комплексный анализ полученных данных позволил установить существенное влияние избытка мочевины как на процессы формирования и роста первичных зародышей, так и

их агрегации. Показана возможность направленного формирования микроморфологии синтезируемых порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ с частицами заданного размера в диапазоне 50-500 нм.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФАЗЫ $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Т.О. Шекунова¹, А.Е. Баранчиков², В.К. Иванов^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва
tasiok@mail.ru

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения церия, что обусловлено сложностью данной системы – возможностью протекания окислительно-восстановительных реакций $\text{Ce}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Ce}(\text{IV})$, а также процессов образования полифосфат-анионов в реакционной среде. Давно установленным является то, что в некоторых случаях при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой происходит образование гелей, однако информация об их структуре, а также закономерностях их кристаллизации полностью отсутствует.

Целью настоящей работы является изучение структуры и процессов кристаллизации церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также термических превращений получаемого из них соединения состава $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

Процедура синтеза гелей включала в себя растворение нанокристаллического диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды (до образования геля по всему объему раствора). Исследование процесса кристаллизации было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при различных температурах (120-220 °С) в течение 10-120 мин.

Для определения химического состава растворов, получаемых при взаимодействии CeO_2 с H_3PO_4 , использовали стандартные методы гравиметрического анализа. Содержание ионов PO_4^{3-} определяли осаждением молибдатом аммония, содержание церия – оксалатным методом. Для анализатвердофазных образцов использовали также методы термического и рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Рентгеновская дифракция исходного геля показала наличие выраженного уширенного пика в области $7,5^\circ(2\Theta)$, что может свидетельствовать о существовании в нем упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием $\sim 1,4$ нм. В результате гидротермально-микроволновой обработки геля при температуре (155-220 °С) в течение 10-120 мин были получены порошки, которые все по данным рентгенофазового анализа, представляют собой соединение состава $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$. При более низких температурах кристаллизации гелей не наблюдали. Дополнительно нами было показано, что изменение мольного соотношения вода: фосфорная кислота в реакционной смеси никак не сказывается на фазовом составе продукта гидротермальной обработки. Методом растровой электронной микроскопии было показано, что образцы кристаллической фазы преимущественно включают в себя двумерные пластинчатые кристаллы, а также игольчатые частицы длиной около 200 нм, объединенные в агрегаты круглой формы размером 0,5-2 мкм. Термическое разложение фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ происходит в несколько стадий, при этом в диапазоне температур 600-800 °С, по-видимому, происходит выделение кислорода. Отжиг при 900 °С приводит к формированию двухфазной смеси, содержащей ортофосфат церия CePO_4 и триполифосфат церия CeP_3O_9 .

Работа выполнена при поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕРПИРИДИНАМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

*М.А. Шмелев, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин,
Г.Г. Александров, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров,
И.Л. Еременко*

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
maxim1593@mail.ru

Химия координационных соединений переходных металлов является интенсивно развивающейся областью вследствие возможности применения таких комплексов в катализе, получении магнитных или оптических материалов. Введение жестких хелатирующих лигандов позволяет стабилизировать металлоцентр и использовать подобные блоки в дальнейших синтезах.

При взаимодействии трифлата железа(II) с замещенными терпиридинами, 4'-(4-пиридил)-2,2':6',2''-терпиридином (pyterpy) и 4,4',4''-три-трет-бутил-2,2':6',2''-терпиридином (tBu₃terpy) в смеси EtOH–H₂O синтезированы моноядерные комплексы [Fe(pyterpy)₂](Otf)₂·(H₂O)₂ (**1**) и [Fe(tBu₃terpy)₂](Otf)_{2,5}·(EtOH)_{0,5}·(H₂O)·(H₃O)_{0,5} (**2**) (рис. 1, *а*). Показано, что соединение сходного строения кристаллизуется при реакции триметилацетата никеля(II) с 2,6-бис(2-пиридил)-4-пиридоном (bpp) в присутствии пиридина 3[Ni(bpp)₂·5py·4H₂O] (**3**) (рис. 1, *б*). Соединения **1-3** образованы дикатионным моноядерным фрагментом атома переходного металла в октаэдрическом окружении шести атомов N двух молекул терпиридина, причем межмолекулярные π-π-взаимодействия проявляются исключительно в упаковке **1**, отсутствуя в **2** и **3**, вследствие наличия трет-бутильных заместителей терпиридина в **2** и большого количества сольватных молекул пиридина в межмолекулярном пространстве **3**.

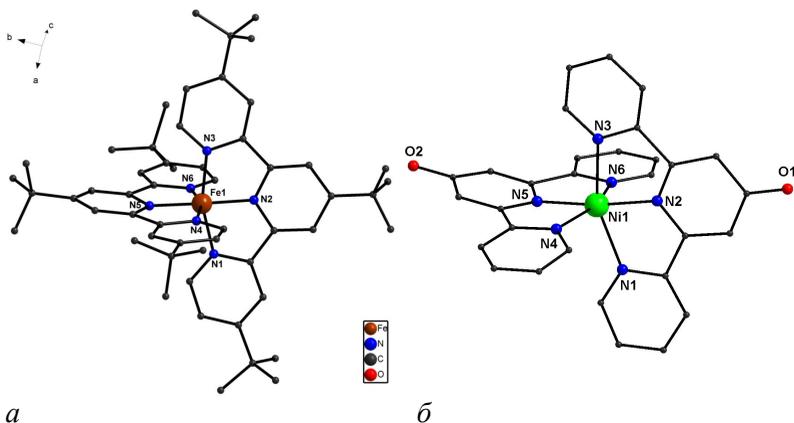


Рисунок 1 – Структура моноядерного дикаationного фрагмента $[\text{Fe}(\text{tBu}_3\text{terpy})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{bpp})_2]$ в комплексах **2** (а) и **3** (б)

Несмотря на то, что в лигандах **1** и **3** присутствуют дополнительные атомы N, они остаются неактивными. Вероятно, в определенных условиях синтеза будет возможно формировать комплексы с их мостиковой функцией.

Показано, что в выделенных соединениях **1**, **2** степень окисления металлоцентра стабилизирована и изменить ее (восстановлением атома металла уже выделенных соединений или действием соответствующего органического лиганда на соль железа(III)) не удается.

Все синтезированные комплексы охарактеризованы по данным РСА, ИК-спектроскопии, СНN-анализа, выполнено исследование электрохимических свойств **1**, **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (12-03-12002, 12-03-31151, 13-03-12415), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (НШ-2357.2012.3), Российской академии наук.

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ УЛУЧШАЮТ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТЕНИЙ ГРЕЧИХИ

*Л.В. Юзвенко, А.Б. Щербаков, А.А. Демченко,
Н.М. Жолобак, Н.Я. Спивак*

Институт микробиологии и вирусологии
им. Д.К. Заболотного НАН Украины
juzvenkolesja@rambler.ru

Разработка инновационных подходов в сельском хозяйстве с целью повышения урожайности культур имеет сегодня первоочередное значение. Среди ценных крупяных культур важное место занимает гречиха, характеризующаяся высокими пищевыми и вкусовыми качествами. Но вследствие биологических особенностей, затрудняющих ее выращивание, урожаи ее остаются сравнительно невысокими и нестабильными. Известно, что наличие кислородной нестехиометрии у наночастиц CeO_2 и, как следствие, способности участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, является ключевым фактором, обуславливающим уникальные физико-химические свойства, определяющие биологическую активность этого материала. В связи с этим, нами были проведены наблюдения за ростом и развитием растений гречихи сорта Виктория после обработки их семян наночастицами диоксида церия. Показано, что растения из обработанных наночастицами семян опережали в развитии и превышали в росте контрольные растения. Предпосевная обработка семян наночастицами диоксида церия отразилась и на урожайности растений гречихи: масса семян увеличилась, снизилась их пленчатость. Указанные эффекты концентрационно зависимые.

Таким образом, использование инновационных нанотехнологий позволяет улучшать биологические свойства растений, а, следовательно, увеличивать производительность сельскохозяйственного растениеводства.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА РАЗЛИЧНОЙ ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ

И.Ю. Юрьев, Н.К. Скрипникова
Томский государственный
архитектурно-строительный университет
yiywork@mail.ru

В настоящее время одним из широко востребованных стеновых конструкционных материалов является керамический кирпич. Вариация составов и технологических режимов при получении кирпича позволяет регулировать цвет черепка – от светло-желтых («слоновая кость») до темно-коричневых тонов («флеш»). Одним из главных факторов при этом является получение лицевой поверхности, соответствующей требованиям ГОСТ 530-2012.

Целью работы были физико-химические исследования глин Верхтулинского (далее – красная глина) и Кайлинского месторождений (далее – белая глина) Новосибирской области для получения стеновых керамических изделий различной цветовой гаммы. По содержанию тонкодисперсной фракции: – белая глина – низкодисперсное сырье, красная – грубодисперсное.

Химический состав красной глины представлен оксидами: SiO_2 – 62,04; Al_2O_3 – 11,76; Fe_2O_3 – 5,06; CaO – 5,48; MgO – 1,93; K_2O – 1,65; TiO_2 – 0,79; проч. – 3,20; ППП – 8,09. Белая глина имеет состав: SiO_2 – 67,80; Al_2O_3 – 18,90; Fe_2O_3 – 1,71; CaO – 0,33; MgO – 0,31; K_2O – 0,71; TiO_2 – 1,30; проч. – 0,91; ППП – 8,03. По данным химического и минералогического анализов красная глина относится к группе монтмориллонито-гидроалюидных, белая глина – каолинитово-гидроалюидных. Рентгенофазовым анализом установлено, что в красной глине, на фоне фаз кварца (SiO_2) определяются ярко выраженные фазы карбонатов, такие как кальцит (CaCO_3) и доломит (CaCO_3 , MgCO_3), что

подтверждается анализом ДТА. Поглощение тепла, сопровождающееся резкой потерей массы при температуре 738 °С (по ДТА), связано с распадом доломитизированных включений, содержащихся в красной глине, на карбонаты $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и их разложением. Подобный эндоэффект отсутствует у белой глины. При температурах 970 °С – для белой глины и 905 °С происходит перекристаллизация аморфных продуктов разложения с образованием упрочняющих фаз. По результатам исследований глинистого сырья месторождений Новосибирской области можно сделать следующие выводы:

1. Белая глина является полуокислой, тугоплавкой, обогащенной небольшим количеством кварца, с отсутствием карбонатных включений.

2. Красная глина относится к группе кислых, легкоплавких с содержанием карбонатных включений в виде доломитов.

3. При получении качественного лицевого кирпича с глиной Верхтулинского месторождения в составе шихты рекомендуется проводить более тщательный помол, что позволит снизить температуру и время диссоциации карбонатов.

4. Для увеличения эффективности декарбонизации, рекомендуется давать выдержку при обжиге в районе 680–70 °С, которая позволит завершить процесс разложения карбонатов до стадии остывания. В противном случае неразложившиеся карбонаты будут продолжать диссоциировать в процессе остывания изделий. Это может привести к разрушению корковой пленки вокруг включений, что сопровождается увеличением её проницаемости и, как следствие, запаздыванию проявления брака типа «дутик».

5. При получении керамического кирпича темных тонов (особенно «флеш»), с преобладанием в шихте красной глины, следует учитывать легкоплавкость сырья, чтобы предотвращать возможные деформации изделий в процессе обжига.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В.И. Верещагин, У.В. Азаренко, А.Ю. Волкова, О.Е. Волкова	6
ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ Г.М. Мокроусов, А.В. Шабалина, Е.Д. Фахрутдинова, Л.В. Малий, Gang-Juan Lee, Chi-Lun Hong, Jerry Wu	8
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Б.В. Спицын, Л.П. Афонина, С.А. Денисов, Г.А. Соколова, Т.Б. Галушко, Н.А. Скорик, А.А. Исакова, В.Т. Иванова, М.В. Иванова	10
ОТ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕКУРСОРОВ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ Т.Г. Черкасова	12
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ АРМИРУЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ М.В. Сысоев, В.В. Козик, В.М. Бузник, Е.Н. Каблов, А.С. Бричков, А.Е. Раскутин.....	14

СЕКЦИЯ 1

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОСТРОЕННЫХ ПО ТИПУ ЯДРО(Fe_3O_4)-ОБОЛОЧКА(TiO_2) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Д.А. Афанасьев, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов.....	18
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ SiO_2 - P_2O_5 - CaO - Na_2O Л.П. Борило, Е.С. Лютова, З.А. Асанханова.....	20
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЗРЕВАНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ В.Ю. Бричкова.....	22
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $CoO+TiO_2$ И $CoTiO_3+TiO_2$ В ПОЛИМЕРНОЙ	

<i>МАТРИЦЕ (PVP), ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ</i> Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов.....	24
<i>ГИДРОФОБНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</i> М.Г. Горб, В.В. Козик, С.А. Кузнецова.....	26
<i>СПОСОБ БЕЗРЕЗИСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В «ОКНАХ» ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО РИСУНКА</i> Е.Н. Гудымович, У.М. Фролова.....	28
<i>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОТОТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ</i> Е.Н. Гудымович, Е.Р. Хабибулина.....	30
<i>ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИТО</i> Ю.С. Жидик, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров.....	32
<i>ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ОЛИГОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ</i> И.В. Жук, Д.Н. Лыткина, К.В. Рубцов, Е.О. Осмольская, О.А. Костарева	34
<i>БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ</i> Г.К. Казакова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, Е.С. Климашина.....	36
<i>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА</i> Н.С. Коботаева, А.С. Орлов, Т.С. Скороходова	38
<i>ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИОКСИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ И АКТИВИРОВАННОГО НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ</i> А.С. Краев, О.И. Давыдова, А.А. Редозубов, А.В. Агафонов.....	40
<i>ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ</i> С.А. Курбатова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев.....	42

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ К.А. Курilenko, О.А. Брылев, О.А. Шляхтин.....	44
СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФАЗНОЙ КЕРАМИКИ Д.С. Ларионов, М.А. Кузина, Е.С. Климашина, Т.В. Сафронова, В.И. Путьяев.....	46
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПОЛИНИТРОИМИДАЗОЛОВ М.В. Ляпунова, В.С. Мальков.....	48
ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ NdCaCoO_4 ПРИ СИНТЕЗЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ С.А. Малышев, А.В. Гаршев, О.А. Шляхтин.....	50
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ИОНОВ Ho^{3+} НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТИСТОКСОВОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ПРИ ИК-ВОЗБУЖДЕНИИ О.Я. Манаширов, Е.М. Зверева, В.А. Воробьев.....	52
НОВЫЙ КЛАСС АНТИСТОКСОВЫХ И ИК-ЛЮМИНОФОРОВ С ЭФФЕКТИВНОЙ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ О.Я. Манаширов, Е.М. Зверева, В.А. Воробьев.....	54
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТЕРБИЙ– МАГНИЙ С ГАЛЛИЕМ А.Н. Мерзликина, Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев.....	56
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ –ЛЮМИНОФОРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА Т.С. Минакова, В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, И.А. Екимова, Н.С. Еремина, И.А. Зятиков, С.П. Богданов, А.Е. Совестьнов.....	58
ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННО НАПЫЛЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ $\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO}$ И $\text{NiO}+\text{PbO}$ НА СОСТАВ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP И.Я. Миттова, Н.Н. Третьяков, А.А. Самсонов, Б.В. Сладкопевцев, Е.В. Томина.....	60
ОТБОР ПРОБ ГАЗА ИЗ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков.....	62

<i>ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ</i> <i>В.Ф. Мышкин, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин</i>	<i>64</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ BaTiO₃ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО- ОБОЛОЧКА» НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ</i> <i>С.В. Мякин, М.М. Сычев, Е.С. Васина, Т.С. Минакова, К.А. Фролкина, Т.В. Хамова, О.А. Шилова.....</i>	<i>66</i>
<i>СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ</i> <i>Г.И. Назарчук, С.С. Коцюда, Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, В.В. Слесаренко, О.А. Дударко, В.В. Томина, Ю.Л. Зуб</i>	<i>68</i>
<i>МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂</i> <i>А.Ю. Петрова, О.Н. Чайковская, Т.Д. Малиновская, В.Р. Артюшин.....</i>	<i>69</i>
<i>ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА SnO</i> <i>А.А. Пичугина, К.В. Нехай.....</i>	<i>71</i>
<i>СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ВЫГОРАЮЩИМИ ДОБАВКАМИ</i> <i>Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко</i>	<i>73</i>
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА</i> <i>А.А. Редозубов, О.И. Давыдова, А.С. Краев, А.В. Агафонов.....</i>	<i>75</i>
<i>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ Mn-Zn-ФЕРРИТА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ</i> <i>Е.В. Саврук, С.В. Смирнов</i>	<i>77</i>
<i>РЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Ca₂P₂O₇-Mg₂P₂O₇</i> <i>Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, П.А. Сечейко, Е.С. Климашина</i>	<i>78</i>
<i>СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ</i> <i>Л.А. Селюнина, М.С. Бабушкина.....</i>	<i>80</i>
<i>НАНОРАЗМЕРНЫЕ СЛОИ V₂O₅ КАК КАТАЛИЗАТОР ОКСИДИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ InP</i> <i>Б.В. Сладкопевцев, И.Я. Миттова, Е.В. Томина, А.А. Самсонов.....</i>	<i>81</i>

<i>ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ</i> А.А. Смороков.....	83
<i>РОЛЬ ДВУХЗАРЯДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ $Y_{1-x}M_xFeO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Zn$) Д.О. Солодучин, И.Я. Миттова, В.О. Миттова, М.В. Кнурова, Н.А. Тьен.....</i>	85
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА И ОКСИДА ВИСМУТА(III)</i> В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко.....	87
<i>МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ</i> А.А. Сухорукова, А.М. Клепова.....	89
<i>МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА</i> А.А. Сухорукова.....	91
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК CeO_2-SiO_2 И CeO_2-SnO_2</i> О.С. Халипова., С.А. Кузнецова.....	93
<i>ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ХРОМФОСФАТНЫМИ ПИГМЕНТАМИ</i> С.В. Чуппина, М.В. Ларина, Г.А. Воронин.....	95
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА</i> А.Н. Шамсутдинова.....	97
<i>НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</i> А.Д. Япрынцева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов.....	99

СЕКЦИЯ 2

<i>РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ</i> А.Н. Афаньков, В.В. Коньшин, В.К. Козлова.....	102
<i>О РАСТВОРЕНИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ</i> Д.Б. Абжанова, А.Ю. Годымчук.....	103

<i>ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО СВЧ ПЛАЗМЕННЫМ ПИРОЛИЗОМ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА</i> В.Б. Антипов, Ю.В. Медведев, С.А. Фирсов, Ю.И. Цыганок.....	105
<i>СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА, ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ</i> А.И. Апарнев, И.А. Кашиур, Л.И. Афонина, А.Г. Баннов, Н.Ф. Уваров, Б.Б. Бохонов.....	107
<i>СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ZrO_2, ДОПИРОВАННЫХ Y_2O_3</i> А.И. Апарнев, Л.И. Афонина, И.А. Кашиур, Н.Ф. Уваров, С.В. Веселов, А.Г. Баннов, К.А. Кузьмин, А.О. Лазарев.....	109
<i>О НЕОДНОРОДНОСТИ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ</i> Д.С. Ахметбаев, Н.Ш. Кусамбаева.....	111
<i>АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ IN VITRO</i> Л.П. Бабенко, В.В. Мокрозуб, Н.М. Жолобак, О.Ю. Сокольяк, Е.И. Степаненко, Л.Н. Лазаренко, Н.Я. Спивак.	112
<i>СИСТЕМА $Sm(BrO_3)_3-Gd(BrO_3)_3-H_2O$</i> В.А. Батырева, В.А. Беркутова.....	114
<i>КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ</i> А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина.....	116
<i>РОСТ ПЛЕНОК TiO_2 ИЗ РАСТВОРА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ</i> О.В. Бойцова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов.....	118
<i>КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ДОЖИГА ПРОПАНА</i> А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик, Е.А. Паукитис, В.Н. Пармон.....	120
<i>РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФОРМОВАНИЯ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ</i> Т.А. Бугрова, К.А. Бирюкова, А.А. Крейкер, О.В. Магаев, Г.В. Мамонтов.....	122

<i>СИНТЕЗ Mg,Al-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ</i> Е.В. Булатова, М.И. Маханова, Е.В. Севастьянова, Ю.Ю. Петрова.....	124
<i>ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И ВИСМУТА</i> М.С. Вайсбеккер, Л.А. Егорова, Е.В.Воробьева	126
<i>РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ</i> Н.Ю. Вертелецкая, Л.М. Левченко, Б.М. Шавинский, О.Е. Шестакова	128
<i>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА</i> А.А. Водянкин, М.П. Никитич, К.О. Пасальская, О.В. Водянкина .	130
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ϵ-КАПРОЛАКТАМОМ</i> Ю.Р. Гиниятуллина, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова	132
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МА СВС В СИСТЕМЕ SiO₂ – Mg</i> Е.Н. Горина, Ю.А. Реутенок, Т.А. Удалова	134
<i>СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ</i> Н.Н. Губанова, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, К.В. Ездакова.	136
<i>БИОАКТИВНЫЙ КОСТНЫЙ МАТРИКС НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ</i> О.А. Гурова, Е.А. Зеличенко, В.В. Гузеев, А.С. Морозова, Я.Б. Ковальская, С.В. Коношенко, А.А. Тоненчук.....	138
<i>РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО</i> В.В. Дутов, Г.В. Мамонтов, О.В. Водянкина..	140
<i>ОБ УЧАСТИИ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ МЕДИ В ЕЁ ОКИСЛЕНИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ В ОСНОВНЫЕ СОЛИ МЕДИ(II)</i> А.Ю. Елисеева, С.Д. Пожидаетва, А.М. Иванов	142
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ</i> А.В. Заболотская	145

<i>СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ЛЮМИНОФОР- ПОЛИМЕР ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ</i>	
<i>Г.М. Мокроусов, В.И.Олешко, Н.С. Еремينا.....</i>	<i>147</i>
<i>СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАНТЕНОЛ- СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ</i>	
<i>Н.М. Жолобак, А.Б. Щербаков, Е.С. Богорад-Кобельская, А.Е. Баранчиков, О.С. Иванова, Н.Я. Спивак, В.К. Иванов</i>	<i>149</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ЛАНТАНА(III) И МАРГАНЦА(II) С РЕЙНЕКА-ИОНОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ</i>	
<i>И.В. Исакова, Т.В. Буланова.....</i>	<i>151</i>
<i>ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПТФЭ</i>	
<i>А.С. Кантаев.....</i>	<i>153</i>
<i>АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ Са- ЭЛЕКТРОЛИТА РАЗНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ</i>	
<i>Е.Е. Карепина, А.Ю. Годымчук.....</i>	<i>155</i>
<i>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАГОТОВКИ ДЛЯ СВЕТОВОДА, ИМЕЮЩЕГО СВЕРХМАЛЫЕ ПОТЕРИ</i>	
<i>Б.Ж. Кемельбеков, А.К. Оразымбетова, Н.А. Оспанова</i>	<i>157</i>
<i>ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СВЕРХДАЛЬНОЙ СВЯЗИ</i>	
<i>Б.Ж. Кемельбеков, А.К. Оразымбетова, Н.А. Оспанова</i>	<i>158</i>
<i>ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ</i>	
<i>О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий.....</i>	<i>159</i>
<i>МОДИФИКАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5XSBF</i>	
<i>Е.С. Климашина, В.И. Путляев, А.В. Гаршев, П.В. Проценко, Д.К. Юдин, Г.А. Воложин</i>	<i>161</i>
<i>СЕНСОР-КАНТИЛЕВЕР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ВОДЫ</i>	
<i>А.А. Клименко, О.В. Бойцова, А.В. Лукашин, В.А. Лебедев</i>	<i>163</i>
<i>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АЛМАЗА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ</i>	
<i>А.С. Кованцев, Б.В. Спицын</i>	<i>165</i>

<i>ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ПОЛЕ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА С.В. Коношенко, В.В. Гузеев., Е.А. Зеличенко, О.А. Гурова, А.С. Морозова, А.А. Тоненчук, Я.Б. Ковальская.....</i>	<i>167</i>
<i>БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С ОКСИДОМ ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ А.Н. Крестьянникова, М.Ю. Михайленко, А.Л. Немойкина, О.В. Бабкина.....</i>	<i>168</i>
<i>НОВЫЕ ЭПОКСИАЗОАДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АФФИННОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ П.В. Кузнецов, П.В. Кульпин, Ю.С. Федорова</i>	<i>170</i>
<i>СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА В.В. Кузнецова, А.Г. Баннов, Ю.Л. Крутский.....</i>	<i>172</i>
<i>ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ИХ КОНЬЮГАТА С КАРДИОТРОПНЫМ ПРЕПАРАТОМ ЛЕВОСИМЕНДАН НА ПОКАЗАТЕЛИ ИММУНОРЕАКТИВНОСТИ ОРГАНИЗМА Л.Н. Лазаренко, Т.Г. Грузина, Н.А. Тимошок, З.Р. Ульберг, Л.С. Резниченко, С.Н. Дыбкова, А.М. Воробьева, Н.Я. Спивак.....</i>	<i>174</i>
<i>АРМИРОВАНИЕ ПОЛУФАБРИКАТА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ – ПОТЕНЦИАЛ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк.....</i>	<i>176</i>
<i>СТЕКЛОВИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА И.А. Левицкий., М.В. Дяденко, Л.Ф. Папко.....</i>	<i>178</i>
<i>ГЛАЗУРИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ФАРФОРА И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, А.А. Надудик</i>	<i>180</i>
<i>ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, О.В. Кичкайло, А.И. Олехнович.</i>	<i>182</i>
<i>КОМПЬЮТЕРНАЯ СИМУЛЯЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ В УСТРОЙСТВЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И.А. Лысак, Т.Д. Малиновская, Г.В. Лысак, С.И. Королев</i>	<i>184</i>

СОЗДАНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова, Е.Г. Шаповалова, М.А. Поздняков, В.В. Ботвин.....	186
БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА Т.Д. Малиновская, В.А. Литвинова, М.А. Мищенко, А.С. Рухов.....	188
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ А.И. Мальчихина.....	190
ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИИ К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров.....	192
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С УСЛОВНО- ПАТОГЕННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ INVITRO В.В. Мокрозуб, Л.П. Бабенко, Н.М. Жолобак, О.Ю. Сокольвяк, Е.И. Степаненко, Л.Н. Лазаренко, Н.Я. Спивак.....	194
ПОВЫШЕНИЕ ВНЕШНЕГО КВАНТОВОГО ВЫХОДА ПУТЁМ СОЗДАНИЯ МИКРОРЕЛЬЕФА В ПРОСВЕТЛЯЮЩЕМ ПОКРЫТИИ SiO ₂ А.П. Молева	196
ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В.Ф. Мышкин, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин	198
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В.М. Осокин, В.А. Сомин, К.И. Пушкарева, А.В. Тимонина, В.В. Вдовыченко, Е.А. Абызова	200
СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФАЗНОЙ КЕРАМИКИ Д.С. Ларионов, М.А. Кузина, Е.С. Климашина, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев	202
ОТБОР ПРОБ ГАЗА ИЗ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков	204

<i>СИНТЕЗ ЦИТРАТА ВИСМУТА ПО РЕАКЦИИ ТВЕРДОЕ – РАСТВОР</i> Е.С. Найденко, А.А. Артамонова, Ю.М. Юхин.....	206
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТИОГАЛЛАТА СТРОНЦИЯ ДОПИРОВАННОГО Eu^{2+}</i> В.Ю. Павлюк, В.А. Воробьев, У.А. Марьяна, Е.А. Маловичко	208
<i>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА НА КИСЛОТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКФОСФАТНОГО ЛЮМИНОФОРА</i> О.Н. Панышева, К.А. Фролкина.....	210
<i>СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЛИОКСАЛЯ, ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ</i> М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова.....	212
<i>ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦИНКФОСФАТНОГО ЛЮМИНОФОРА</i> Е.С. Полищук, Н.С. Еремина, Л.А. Лебедев.....	214
<i>СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА С 4-(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)-2,6-БИС(2-ПИРИДИЛ)ПИРИДИНОМ</i> Р.А. Полушин, С.В. Колотилов, М.А. Кискин, В.В. Павлищук, А.А. Сидоров.....	216
<i>НОВЫЙ ПРОЦЕСС СОВМЕЩЕННОГО СИНТЕЗА-ПЕРЕНОСА (ССП) ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ</i> М.С. Поляков, А.М. Бадалян, В.В. Каичев, И.К. Игуменов	218
<i>МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА И ЛЮТЕОЛИН ГЛЮКОЗИДА В НАНОСФЕРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА</i> А.С. Попков, О.Ю. Ветрова, Е.Ю. Бырина, Е.В. Романова, Ю.Ю. Петрова.....	220
<i>НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САНАЦИИ РАН</i> А.Л. Попов, И.И. Селезнева, В.К. Иванов.....	222
<i>ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ВЫХОД α-, β- И γ-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ</i> С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель	224
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ</i> А.К. Сагидуллин, В.В. Шемякин, Л.М. Левченко, Б.С. Смоляков....	226

<i>НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ДИОКСИД ТИТАНА КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР</i> <i>А.А. Садовников, А.Е. Баранчиков</i>	<i>228</i>
<i>ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ</i> <i>Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян</i>	<i>230</i>
<i>ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ</i> <i>С.А. Серенко, Н.Ф. Уваров, А.И. Апарнев.....</i>	<i>232</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТА МЕДИ С КВЕРЦЕТИНОМ В СРЕДЕ ЭТИЛАЦЕТАТА</i> <i>Ю.С. Булгакова, В.А. Зяблицкая, В.П. Смагин.....</i>	<i>234</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИФТОРИДА БРОМА И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ</i> <i>В.И. Соболев.....</i>	<i>236</i>
<i>ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАФОРОБРОМАТА БАРИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА БРОМАЛКАНОВ</i> <i>В.И. Соболев.....</i>	<i>238</i>
<i>ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ И ПРОБИОТИКОВ НА КАЧЕСТВО ПРОДУКЦИИ ПТИЦЕВОДСТВА</i> <i>Н.Я. Спивак, Л.Н. Лазаренко, Н.А. Тимошок, Н.М. Жолобак, Л.П. Бабенко, А.А. Демченко, В.С. Битюцкий, А.И. Мельниченко, Ю.М. Шадура, В.А. Шевчук.....</i>	<i>240</i>
<i>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА</i> <i>А.А. Тимофеева, А.Г. Баннов, С.И. Юсин.....</i>	<i>242</i>
<i>АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НАНОАЛМАЗЕ</i> <i>Е.В. Томилова, Н.М. Берендеев, Д.В. Савельев, Н.А. Скорик.....</i>	<i>244</i>
<i>КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛОВ</i> <i>В.П. Тукульдурова, В.С. Мальков, О.В. Водянкина</i>	<i>246</i>
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ОКСИДАМИ</i> <i>К.А. Фролкина, Е.С. Васина</i>	<i>248</i>

<i>О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР В ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ</i> <i>И.Т. Утепбергенов, Н.Ш. Кусамбаева.....</i>	<i>250</i>
<i>ВЛИЯНИЕ ВЧ ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА</i> <i>Ю.М. Чащевая, Б.П. Шитунюв.....</i>	<i>251</i>
<i>КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 4-(ГЕТ)АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ И 4,5-ДИ(ГЕТ)АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ТРИФЛАТАМИ И ПИВАЛАТАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ</i> <i>Е.М. Чепракова, Е.В. Вербицкий, М.А. Кискин, Г.Л. Русинов, А.А. Сидоров.....</i>	<i>253</i>
<i>СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С РОДАНИДНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА(III)</i> <i>Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова</i>	<i>255</i>
<i>ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНАМИ</i> <i>Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова.....</i>	<i>257</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ $Y(OH)CO_3$ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ РЕАГЕНТОВ</i> <i>И.Г. Чувашова, А.Е. Баранчиков, А.С. Ванецев, Г.П. Копица.....</i>	<i>259</i>
<i>КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФАЗЫ $Ce^{IV}(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$</i> <i>Т.О. Шекунова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов</i>	<i>261</i>
<i>КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕРПИРИДИНАМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ</i> <i>М.А. Шмелев, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко.....</i>	<i>263</i>
<i>НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ УЛУЧШАЮТ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТЕНИЙ ГРЕЧИХИ</i> <i>Л.В. Юзвенко, А.Б. Щербаков, А.А. Демченко, Н.М. Жолобак, Н.Я. Спивак</i>	<i>265</i>
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА РАЗЛИЧНОЙ ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ</i> <i>И.Ю. Юрьев, Н.К. Скрипникова.....</i>	<i>266</i>