

на правах рукописи

Ульянова Наталия Юрьевна

**Синтез, исследование каталитической и биологической активности
цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных
наночастицами и кластерами серебра**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург -2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник **Голубева Ольга Юрьевна**, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Бойцова Татьяна Борисовна**, ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

доктор технических наук, профессор **Липин Вадим Аполлонович** Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «11» октября 2016 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. А. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. А. Макарова, д.2., ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «__» сентября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н.



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наночастицы и кластеры серебра являются перспективными материалами для медицины, фармакологии, биоинженерии и катализа. Известно, что при переходе к наноразмерному состоянию меняются не только реакционная способность, магнитные, оптические, каталитические свойства серебра, но и биоцидная активность. В обычных условиях малые кластеры с небольшим числом атомов крайне неустойчивы. Высокая активность и необычные свойства кластеров серебра обуславливаются наличием неспаренных электронов. Кластеры со временем агломерируют и образуют наночастицы. Наночастицы металлов также нестабильны и стремятся к агломерации, образуя агрегаты с пониженной реакционной способностью, поэтому их необходимо стабилизировать. Для решения проблемы стабилизации наночастиц их поверхность модифицируют полимерами или вводят в инертную матрицу. Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных в различных матрицах, обусловлен возможностью контроля распределения частиц по объему, размерам наночастиц, что определяет их уникальные свойства. В современной литературе встречается большое количество работ по стабилизации наночастиц металлов в матрицах: полимерах, пористых стеклах и оксидах (SiO_2 , Al_2O_3), которые имеют ряд недостатков по сравнению с алюмосиликатными матрицами. Алюмосиликаты имеют явные преимущества, они обладают более высокой термической, химической устойчивостью и особыми свойствами поверхности, что позволяет рассматривать их как наиболее перспективные материалы для стабилизации наночастиц. Еще одно важное преимущество алюмосиликатов как матриц состоит в том, что их уникальная структура позволяет контролировать параметры наночастиц и кластеров на стадии их формирования. Цеолиты обладают трехмерным каркасом и системой сообщающихся каналов и полостей, благодаря чему можно управлять размером металлических кластеров и наночастиц, а также получить узкое распределение частиц по размерам. Использование синтетических цеолитов для иммобилизации

наночастиц позволяет пространственно изолировать их и тем самым стабилизировать, обеспечить возможность образования многочисленного количества кластеров различной нуклеации и наночастиц заданного размера. Применение синтетических цеолитов в данной области крайне мало и часто связано с недостаточной изученностью этих объектов. Таким образом, для целого ряда перспективных областей применения синтетических алюмосиликатов необходимо направленно получать материалы с контролируемыми свойствами. Анализ литературы показал, что механизмы стабилизации наночастиц в цеолитных матрицах конкретных типов до сих пор остаются малоизученными. Кроме того, существующие методы имеют определенные недостатки и ограничения по применению и эффективности, поэтому нуждаются в доработке или замене на более эффективные. Синтетические алюмосиликаты являются уникальными материалами, которые обладают свойством поглощать и прочно удерживать в своей структуре различные ионы и наночастицы металлов, что открывает возможности для создания материалов, свойства которых могут быть использованы на практике при создании биоцидных сорбентов и высокоэффективных катализаторов. Синтетические цеолиты обладают рядом основных преимуществ: однородностью химического и фазового состава, кроме того, в лабораторных условиях могут быть получены требуемые структуры, которые не встречаются в природе, например, цеолит Rho. В настоящей работе предлагается относительно простой метод получения новых материалов на основе комбинации синтетических цеолитов и наночастиц серебра, который к тому же является и дешевым с точки зрения энергетических затрат и перспективным для решения ряда задач в области медицины и фармакологии.

Таким образом, **целью работы** является синтез цеолитов различных структурных типов: Rho, Beta, Fau, разработка способа стабилизации в них наночастиц, а также исследование влияния типа матрицы на состояние серебра. Изучение каталитических и биоцидных свойств путем оценки влияния типа кластеров и размеров наночастиц, стабилизированных в цеолите.

В качестве объектов исследования выбраны синтетические цеолиты разных структурных типов, следующего состава (таблица 1):

Алюмосиликаты заданных структурных типов синтезированы в гидротермальных условиях.

Таблица 1. Структурные особенности цеолитов типа Rho, Pau, Beta.

Цеолит / Химическая формула	Пространственная группа	Система каналов	Тип каналов	Свободный диаметр, нм	Кольца входных окон	Свободный диаметр входных окон в полости, нм
Beta $\text{Na}_{0.92}:\text{K}_{0.62}:\text{Al}_{4.53}:\text{Si}_{59.47}:\text{O}_{128}:\text{wH}_2\text{O}$	тетрагональная, P4122; a = 12.661 Å, c = 26.406 Å	3х-мерная, широкие пресекающие ся	12-членные	0.57-0.75	12- 8- 6- 5- 4- членные	0.80 0.43 0.28 0.15 0.16
Pau $\text{Na}_{87}\text{K}_{72}:\text{Al}_{164}:\text{Si}_{508}:\text{O}_{1344}:\text{wH}_2\text{O}$	кубическая, Im-3m, a = b = c = 34.838 Å	3х-мерная, узкие пресекающие ся	8-членные	0.36	8- 6- 4-членные	0.43 0.28 0.16
Rho $\text{Na}_{6.8}:\text{Cs}_{3.0}:\text{Al}_{9.8}:\text{Si}_{38.2}:\text{O}_{96}:\text{wH}_2\text{O}$	кубическая, Im-3m, a = b = c = 14.919 Å	3х-мерная, узкие пресекающие ся	8-членные	0.36	8- 6- 4-членные	0.43 0.28 0.16

Основные задачи:

- В гидротермальных условиях получить образцы синтетических цеолитов заданного структурного типа Rho, Beta, Fau.
- Исследовать процессы кристаллизации цеолитов и оптимизировать методы синтеза цеолитов. Изучить влияние следующих параметров: старения исходного геля, температуры, давления, перемешивания на ход процесса кристаллизации и фазовый состав конечного продукта.
- Разработать методику модифицирования поверхности наночастицами и кластерами серебра для каждого из синтезированных цеолитов.
- Детально изучить способы стабилизации серебряных наночастиц и кластеров заданного состава для ряда цеолитных матриц.
- Установить влияние химического состава, структурного типа алюмосиликата, условий стабилизации на размерность, количество и состояние серебра.
- Исследовать каталитическую и биологическую активности модифицированных цеолитов.

Научная новизна полученных результатов сформулирована в виде положений, которые выносятся на защиту:

1. Изучены процессы кристаллизации цеолитов структурных типов Rho, Beta и Fau, определены оптимальные условия синтеза. Впервые исследованы сорбционные свойства цеолитов Rho, Beta, Fau, установлено наличие высокой сорбционной емкости, что определяет возможность использования их в качестве матриц для стабилизации наночастиц.
2. Разработан метод стабилизации кластеров и наночастиц серебра путем иммобилизации их в пористых матрицах цеолитов структурных типов Rho, Beta и Fau.
3. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра на каталитическую активность модифицированных цеолитов в реакциях окисления CO, окисления H₂.

4. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра, типа матрицы, состояния серебра на антимикробную активность модифицированных цеолитов.

5. Разработанные материалы перспективны для решения задач катализа, медицины, и фармакологии и могут быть применены в качестве высокоэффективных катализаторов, антибактериальных препаратов, а также в качестве фильтров для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов.

Практическая значимость работы

Исследование такого рода представляет научный интерес, так как позволит выявить корреляцию между типом кластеров и наночастиц в порах синтетических цеолитов и их физико-химическими свойствами. В то же время данная работа имеет и прикладное значение, так как открывает широкие возможности создания новых материалов с набором заданных свойств, что представляет значительный интерес для разработки на их основе высокоэффективных катализаторов, антибактериальных препаратов, биоцидных сорбентов. По результатам исследования получены патенты РФ:

1. Патент 2502259 РФ, МПК- 2006.01 А01N 63/00, А61К 33/38, А61К 35/56, В02В 1/00. Способ получения водорастворимого бактерицидного препарата / Голубева О.Ю., Шамова О.В., **Терновая (Ульянова) Н.Ю.**, Орлов Д.С, Коряков В.Н., Шевченко В.Я., Корнева Е.А

2. Патент 2507000 РФ, МПК-2006.01 В01J 29/70, С01В 39/04. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит / Голубева О.Ю., **Ульянова Н.Ю.**, Яковлев А.В.

3. Патент 2561117 РФ, МПК-2006.01 В01J 20/30, С01В 33/40. Способ получения сорбента для очистки растворов от ионов тяжелых металлов/ Голубева О.Ю., **Ульянова Н.Ю.**, Яковлев А.В., Дякина М.П.

4. Патент 2580723 РФ, МПК-2006.01 С01В 39/04. Способ получения синтетического цеолита структурного типа Rho / Голубева О.Ю., **Ульянова Н.Ю.**, Яковлев А.В.

Работа выполнялась в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН и получала государственную поддержку: гранта Правительства Санкт-Петербурга (персональные гранты Санкт-Петербурга для молодых ученых, молодых кандидатов наук от 19.08.2014 № 103, ПСП № 14526 2014) (Ульянова Н.Ю.); РФФИ №12-03-33012 мол_а_вед “Разработка новых сорбционных материалов на основе синтетических гидро- и алюмосиликатов с нанотрубчатой, слоистой и каркасной морфологией” (руководитель проекта Масленникова Т.П.); РФФИ №14-03-00235 А “Разработка физико-химических основ направленного синтеза и исследование свойств пористых алюмосиликатов различных структурных типов с заданными текстурными и сорбционными характеристиками” (руководитель проекта Голубева О.Ю.); Программы ОХНМ РАН и Президиума РАН.

Апробация работы:

Материалы диссертации ежегодно докладывались на научно-практических конференциях: XII Молодежная научная конференция «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» (23 ноября 2011 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова) (9-10 июля 2012 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); III Международная научная конференция наноструктурные материалы-2012 «Нано-2012» (19-22 ноября 2012 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); Вторая Конференция стран СНГ «Золь-гель-2012» (18-20 сентября 2012, Севастополь-Украина); VIII международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». (24-27 июня 2014 г, Иваново, Россия); Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» (10–13 ноября 2014 г, Санкт-Петербург, Россия); XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10-12 декабря 2014 г, Санкт-Петербург, Россия).

Достоверность полученных результатов основана на комплексном использовании современных методов физико-химического анализа с применением сертифицированного оборудования со стандартизованными калибровками, на общепринятых в научном мире методиках расчета и подтверждается их воспроизводимостью.

Личный вклад автора: Цели и задачи исследования сформулированы автором и научным руководителем работы. Синтез материалов, анализ их физико-химических свойств и измерение оптических и каталитических характеристик выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов проведено автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

Благодарности: В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2010-2015 г. В выполнении отдельных разделов работы принимала участие студентка ГБОУ ВПО СПХФА Минздрава России Кабанова М.А. Особую благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории физической химии стекла ИХС РАН Т. Г. Костыревой, Л. Ф. Дикой, Л. А. Дорониной и Л. Н. Куриленко за выполнение химического анализа синтезированных образцов, и Жарковой М.С., аспирантке отдела общей патологии и патофизиологии Федерального государственного бюджетного учреждения “НИИ экспериментальной медицины” за проведение исследований биологической активности.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, 7 из которых статьи в рецензируемых научных журналах из Перечня, рекомендованного ВАК РФ, 4 патента и 9 тезисов докладов в Международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 139 страниц текста, включает 24 таблицы, 56 рисунков и список литературы из 125 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложено обоснование актуальности и перспективности темы диссертации, выбора объектов исследования. Определены цели и поставлены задачи, которые были решены в ходе исследования. Представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения диссертации, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, состоящий из трёх подразделов. В первом подразделе рассмотрены отличия структурных типов,

уникальные физико-химические свойства и специфические особенности цеолитов, методы их синтеза. Во втором подразделе обсуждены различные способы модификации цеолитов, в том числе наноразмерными частицами металлов. Значительное внимание уделено вопросу стабильности наночастиц и кластеров серебра. Третий подраздел литературного обзора посвящен изучению областей применения цеолитов, которые включают в себя каталитические реакции, выделение и очистку углеводородов, осушку хладагентов, разделение компонентов воздуха, получение носителей для катализаторов, извлечение тяжелых и радиоактивных элементов из водных растворов.

На основании изложенного материала в этой главе сделаны выводы и поставлены задачи работы. Одна из основных проблем связана с тем, что наночастицы и кластеры металлов нестабильны и стремятся к агломерации, образуя агрегаты с пониженной реакционной способностью, поэтому их необходимо стабилизировать. До настоящего времени остается неясным, в какой мере изменяются свойства серебра в зависимости от его размера и состояния в алюмосиликатной матрице. В связи с этим значительный интерес представляет изучение биоцидных и каталитических свойств цеолитов, модифицированных наночастицами и кластерами серебра.

Алюмосиликат служит защитным покрытием, предохраняющим наночастицы от механических повреждений, окисления и агломерации. Предложенные цеолиты устойчивы в широком диапазоне температур. Наличие упорядоченных пор определенного диаметра позволяет рассматривать их как перспективные системы для синтеза частиц в нанореакторах. Важное преимущество алюмосиликатов состоит в том, что их структура позволяет контролировать параметры наночастиц на стадии формирования. Анализ литературы показал, что аналогов подобных исследований по использованию в качестве матриц синтетических цеолитов нет, тем самым подчеркивает новизну данной работы. Направленный синтез алюмосиликатов позволяет получать материалы с заданными свойствами.

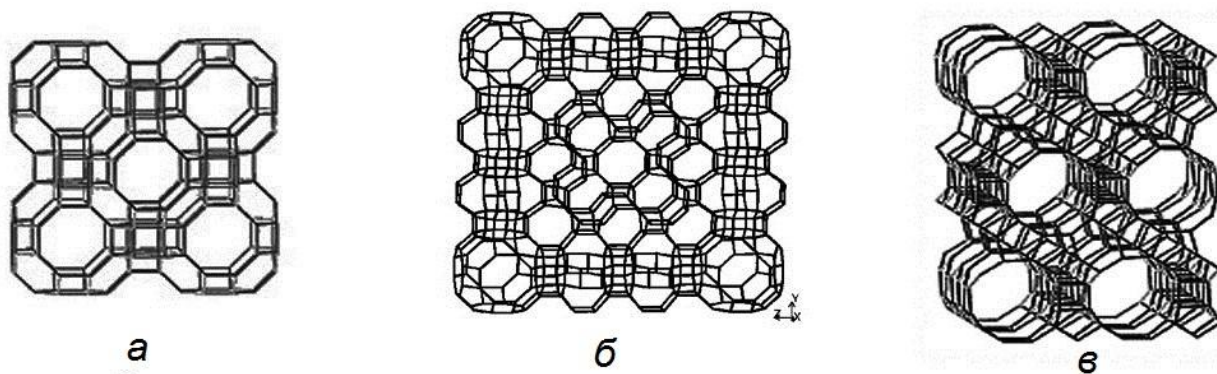


Рисунок 1. Структуры цеолитов: а – Rho, б – Pau, в – Beta.

Обосновывается необходимость разработки способов получения наночастиц и кластеров серебра с возможностью одновременной стабилизации, с целью их дальнейшего практического применения в различных областях биологии, медицины, катализа.

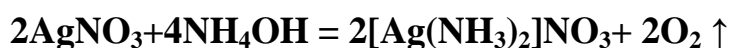
Вторая глава включает описание методик синтеза цеолитов: Beta ($\text{Na}_{0.92}:\text{K}_{0.62}:\text{Al}_{4.53}:\text{Si}_{59.47}:\text{O}_{128}:\text{wH}_2\text{O}$), Rho ($\text{Na}_{6.8}:\text{Cs}_{3.0}:\text{Al}_{9.8}:\text{Si}_{38.2}:\text{O}_{96}:\text{wH}_2\text{O}$), Pau ($\text{Na}_{87}:\text{K}_{72}:\text{Al}_{164}:\text{Si}_{508}:\text{O}_{1344}:\text{wH}_2\text{O}$), методики проведения экспериментов и физико-химических методов, с помощью которых исследовались полученные образцы. В работе использованы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциальный термический анализ (ДТА), оптические методы анализа: ИК-спектроскопия и УФ-спектроскопия с интегрирующей сферой для регистрации и оценки электронного состояния серебра. Также были исследованы каталитические свойства полученных катализаторов в реакции окисления СО и реакции окисления H_2 . Для оценки антибактериальной активности образцов использовали стандартный метод исследования чувствительности микроорганизмов.

В третьей главе представлены экспериментальные данные, описаны условия синтеза цеолитов и их модификации наночастицами серебра, приводятся результаты исследований структурных характеристик и физических свойств образцов исходных цеолитов и цеолитов, содержащих наночастицы и кластеры серебра. Синтез цеолитов проводился из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях с использованием реакторной системы фирмы Premex.

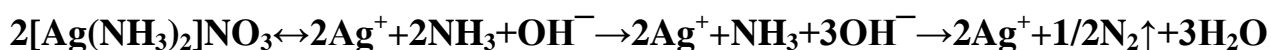
Установлено, что гидротермальный метод позволяет четко контролировать свойства получаемого продукта, такие как морфология, размер частиц и фазовый состав за счет варьирования следующих параметров: температуры, давления, перемешивания, продолжительности синтеза.

Модифицирование цеолитов проводили путём декатионирования и введения наночастиц и кластеров серебра, для чего применяли широко распространенный метод химического восстановления с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя. Предложенная методика стабилизации наночастиц серебра в алюмосиликатной матрице включает две стадии, согласно которой на первой стадии катионы серебра вводили в матрицу путем ионного обмена, на второй восстанавливали ионное серебро, внедренного в цеолитную матрицу.

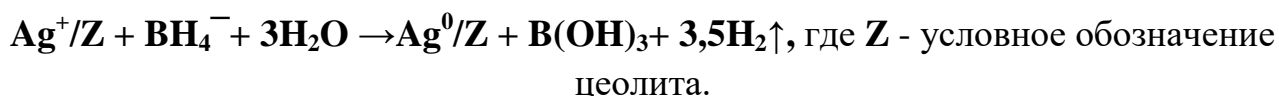
Стадию получения аммиачного комплекса можно записать так:



Разложение комплекса при 90 °С:



После чего ионные формы образцов подвергали восстановлению раствором боргидрида натрия, схема представлена ниже:



Впервые проведено систематическое исследование дисперсного и электронного состояния серебра в системе Ag-цеолит, а также получен ряд спектральных характеристик дисперсных состояний серебра в цеолитных матрицах Rho, Beta, Pau.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) свидетельствует о том, что получены однофазные образцы со структурами Rho, Pau, Beta, о чем свидетельствует положение характерных пиков отражений.

Микрофотографии подтверждают наличие на поверхности цеолита наночастиц серебра (рис. 3).

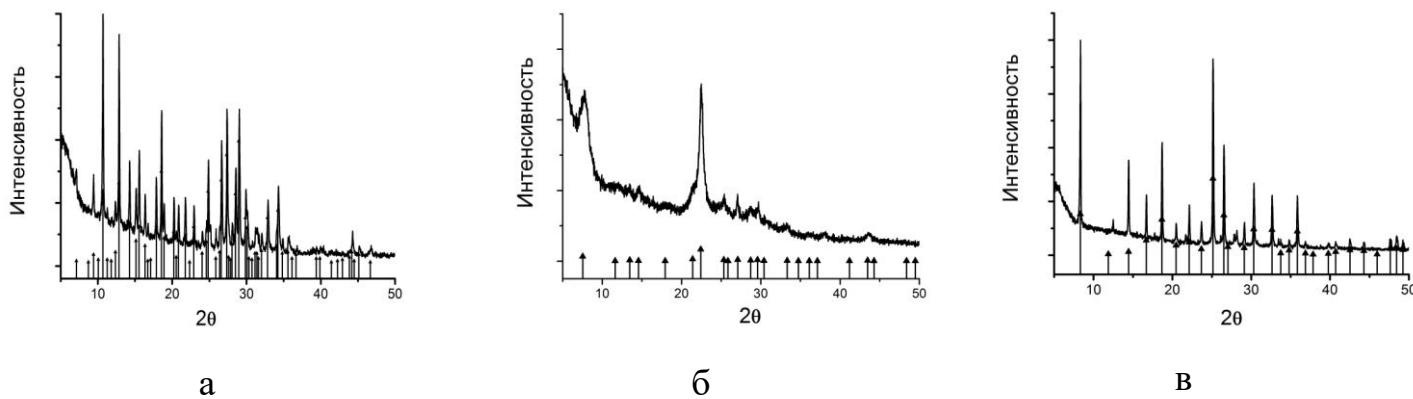


Рисунок 2. Дифрактограммы синтезированных цеолитов: а - Fau, б – Beta, в – Rho, ▲ - штрих-диаграммы стандартов цеолитов соответственно Fau, Beta, Rho.

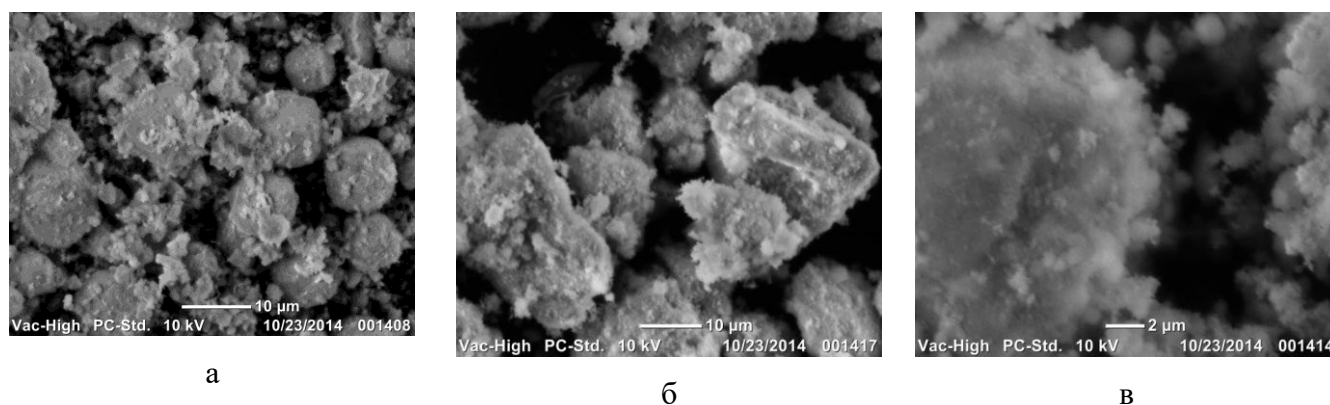


Рисунок 3. Сканирующая электронная микроскопия модифицированных цеолитов: а-AgRho, б- AgBeta, в-AgFau

Все исходные цеолиты декатионировали, замещая щелочные катионы, которые локализуются в больших полостях, на протоны, освобождая пористое пространство. Сопоставление дифрактограмм образцов цеолитов Rho, Fau, Beta до и после проведения декатионирования показывает, что цеолиты сохранили свою кристаллическую структуру без изменений даже при значительной степени декатионирования. По данным химического анализа установлено, что при декатионировании основные обменные катионы Cs^+ , Na^+ , K^+ были удалены на 90-100 %, после модифицирования цеолитов серебром отношение Si/Al не меняется, следовательно, катионы металла не встраиваются в каркас цеолитов.

По данным химического анализа соотношение Si/Al в исходных цеолитах разное, что указывает на различные свойства поверхности.

Модифицированные образцы исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа: на рисунках 4-6 представлены дифрактограммы образцов модифицированных цеолитов AgRho, AgPau и AgBeta с различным содержанием серебра. Рентгенофазовый анализ показал, что Ag^+ -цеолиты после модифицирования имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, следовательно, изменений в структуре цеолита не произошло (рисунки 4-6).

После восстановления образцов Ag^+ -цеолитов на дифрактограммах наблюдаются рефлексы характерные для кристаллического серебра с кристаллографическими плоскостями обычной кубической решетки Ag (111) и Ag (200). На некоторых дифрактограммах модифицированных образцов фаза серебра не наблюдается. Так как по результатам химического анализа серебро присутствует во всех образцах, можно сделать вывод о том, что оно находится в высокодисперсном состоянии или в форме кластеров.

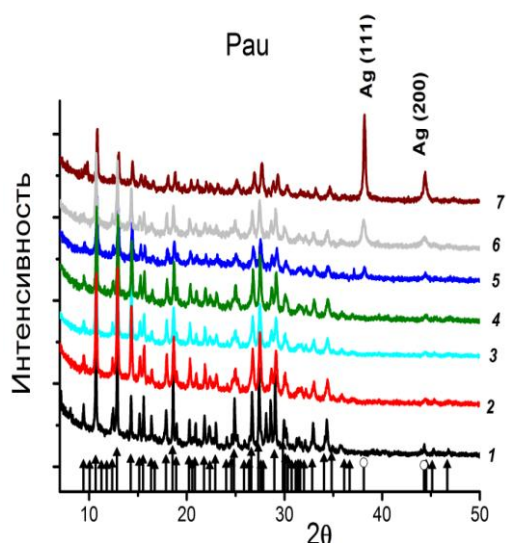


Рисунок 4. Дифрактограммы AgPau, модифицированного наночастицами серебра: 1 - Pau, 2 - 0.17 % Ag, 3 - 0.53 % Ag, 4 - 0.84 % Ag, 5 - 2.39 % Ag, 6 - 3.8 % Ag, 7 - 6.68 % Ag – экспериментальные результаты, ▲ и ○ - штрих-диаграммы стандартов цеолита Pau и металлического серебра соответственно

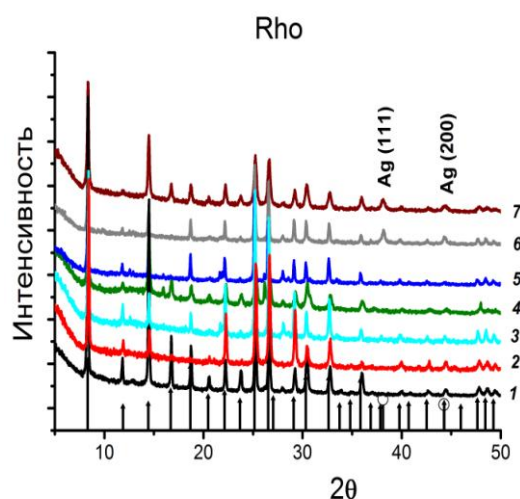


Рисунок 5. Дифрактограммы AgRho, модифицированного наночастицами серебра: 1 - Rho, 2 - 0.57 % Ag, 3 - 2.7 % Ag, 4 - 0.86 % Ag, 5 - 9.03 % Ag, 6 - 10.7 % Ag, 7 - 11.4 % Ag – экспериментальные результаты, ▲ и ○ - штрих-диаграммы стандартов цеолита Rho и металлического серебра соответственно

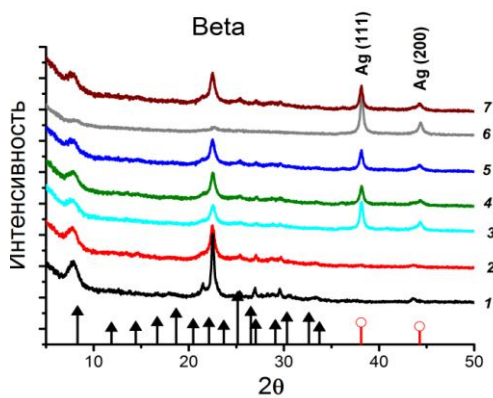


Рисунок 6. Дифрактограммы AgBeta, модифицированного наночастицами серебра: 1 –Beta, 2 - 0.53 % Ag, 3 - 0.81 % Ag, 4 - 2.24 % Ag, 5 - 6.12 % Ag, 6- 6.68 % Ag, 7 - 7.55 % Ag– экспериментальные результаты, ▲ и ○ - штрих-диаграммы стандартов цеолита Beta и металлического серебра соответственно.

Получены образцы серебросодержащих цеолитов с различной концентрацией серебра. Проведена оценка состояния серебра и исследованы их каталитические и антибактериальные свойства. В процессе модифицирования варьировали следующие параметры: 1) Тип цеолита: использовались структурные типы Rho, Beta, Fau с различным мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, геометрией, размерами пор и свойствами поверхности.

2) Условия обработки: концентрацию, время контакта с аммиачным комплексом серебра, время контакта с восстановителем (боргидридом натрия).

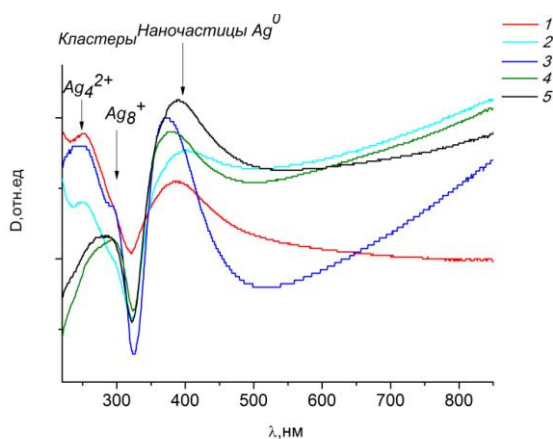


Рисунок 7. УФ-спектры поглощения образцов AgRho обработанных в течение 8 ч растворами AgNO_3 различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М.

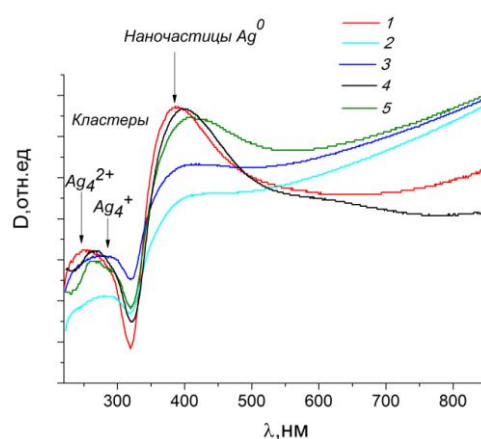


Рисунок 8. УФ-спектры поглощения образцов AgFau, обработанных в течение 8 ч растворами AgNO_3 различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М.

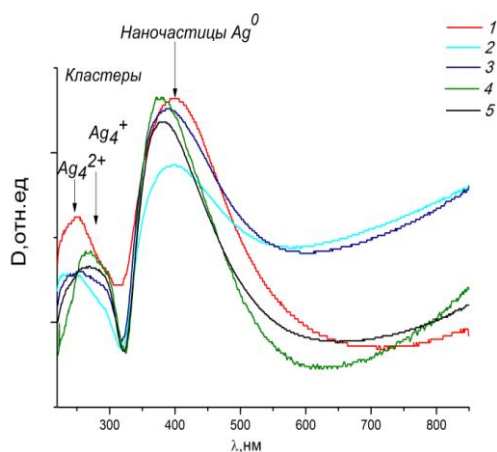


Рисунок 9. УФ-спектры поглощения образцов AgBeta, обработанных в течение 8 ч растворами AgNO_3 различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М.

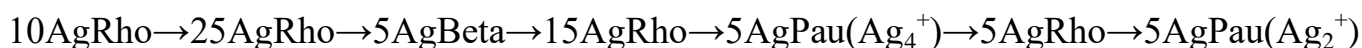
Анализ УФ-спектров (рисунки 7-9) модифицированных серебром цеолитов показал, что в их структуре присутствует серебро в различных дисперсных состояниях, которые были отнесены к кластерам Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 с оптическим поглощением в области 275-325 нм, квазиколлоидным частицы серебра со средним размером ~ 1 нм, характеризующимся наличием

полосы поглощения с максимумом в области 380-390 нм и наночастицами Ag с максимумом поглощения в области 400-405 нм.

Стабильность модифицированных образцов во времени была исследована за период 12 месяцев со дня изготовления образцов. Полученные результаты показали высокую стабильность наночастиц и кластеров серебра для всех исследованных типов цеолитных матриц, что выразилось в неизменности положения и интенсивности соответствующих полос поглощения. Все образцы хранятся длительное время без признаков агломерации.

Сравнение каталитических свойств образцов в зависимости от количества серебра в реакции окисления CO и в реакции окисления H_2

Для исследования каталитической активности в реакции окисления CO модифицированных серебром цеолитов AgBeta, AgRho, AgPau, были получены образцы, содержащие наночастицы серебра в разном количестве от 5 до 25 масс. %. Уменьшение активности в ряду для реакции окисления CO:



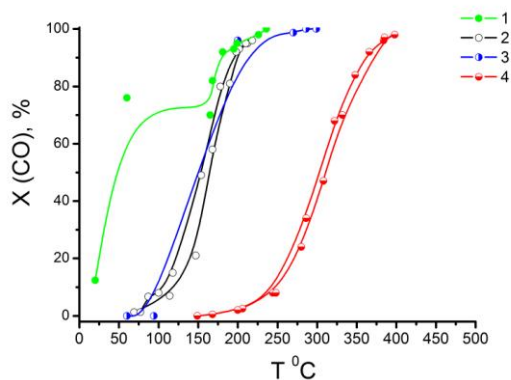


Рисунок 11. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления для образцов CO: 1-5AgRho, 2- 10AgRho, 3- 15AgRho, 4- 25Ag Rho.

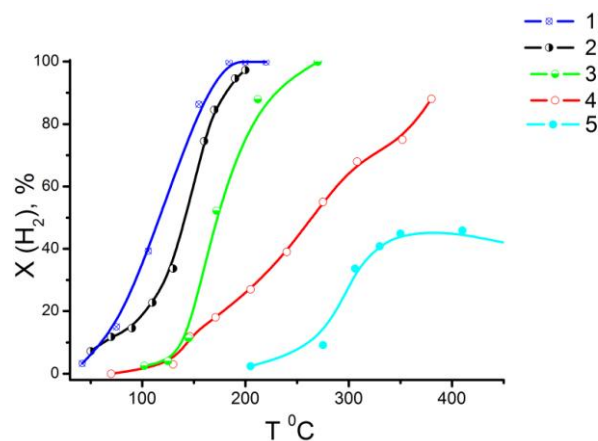


Рисунок 12. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления H₂ для образцов: 1-17AgRho, содержащий Ag₈⁺, 2- 27AgRho, содержащий Ag₈⁺, 3- 11AgRho, содержащий Ag₈⁺, 4- 25AgRho, содержащий Ag₄⁺.

Цеолит Rho, содержащий наночастицы серебра в количестве 10 масс. %, проявляет максимальную (100 %) степень превращения в реакции окисления монооксида углерода при 218 °С. Снижение количества серебра до 5 масс. % приводит к снижению активности катализатора, что выражается значительным повышением температуры реакции до 398 °С. Увеличение содержания серебра до 25 масс. % также приводит к повышению температуры проведения реакции до 270 °С (рисунок 11). Таким образом, состав катализатора, проявивший максимальную активность в модельной реакции окисления CO, соответствует образцу цеолита Rho, содержащему наночастицы серебра в количестве 10 масс. %.

Каталитическая активность модифицированных серебром цеолитов AgBeta, AgRho, AgPau в реакции окисления H₂, убывает в ряду:

17AgRho → 11AgRho → 5AgBeta → 5AgPau(Ag₈⁺) → 5AgPau → 17AgBeta → 17AgBeta → 19AgBeta → 25AgRho

Как видно из графиков, представленных на рисунке 12, цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag₈⁺ в количестве 17 масс. % (образец 1), показал 100 % степень превращения при температуре 184 °С. В то время как цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag₈⁺ в количестве 27 масс.% (образец 2), показал ту же степень превращения при температуре 220 °С. Для цеолита Rho, содержащего серебро в количестве 25 масс.

% (образец 4) показано снижение каталитической активности, что выразалось температурой проведения реакции, которая составила 401 °С. Для того, чтобы оценить влияние количества серебра на скорость реакции был получен образец с содержанием серебра 11 масс. % (образец 3), который достигает максимальную степень превращения при температуре 270 °С. Оптимальным образцом катализатора для реакции окисления H₂ является цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag₈⁺, с содержанием серебра 17 масс. %.

Сравнительная характеристика биологической активности модифицированных цеолитов

Получен ряд образцов, модифицированных различными типами кластеров, а также серебряными частицами нанометрового размера, которые обладают антибактериальной активностью. Изучались исходные цеолиты, модифицированные ионами и модифицированные наночастицами и кластерами серебра. Было исследовано поведение штаммов грамотрицательной бактерии *Escherichia coli* ATCC 25922 и грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 33591. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) представлены в таблице 2 для исходных цеолитов и ионов серебра в цеолите.

Для установления влияния содержания серебра в цеолитах на изменение антибактериальной активности изучали образцы содержанием наночастиц серебра: 3-6 масс. %.

Таблица 2. Антибактериальная активность исходных цеолитов и цеолитов с ионами серебра в количестве 6 масс. %.

Тест-штамм	МИК* (мг/мл)					
	Pau	Rho	Beta	6Ag ⁺ Pau	6Ag ⁺ Rho	6Ag ⁺ Beta
MRSA ATCC 33591 (грамположительные)	>15	>15	15	0.375	0.012	0.023
<i>E. coli</i> ML-35p (граммотрицательные)	>15	>15	>15	0.094	0.006	0.023

*- минимальная концентрация препарата, ингибирующая рост исследуемой культуры бактерий.

Данные исследования антибактериальной активности модифицированных наночастицами цеолитов в зависимости от содержания серебра представлены в таблице 3.

Таблица 3. Антибактериальная активность цеолитов, модифицированных наночастицами и кластерами серебра.

Тест-штамм	МИК (мг/мл)						
	3AgRho	6AgRho	6AgRho (Ag ₈ ⁺)	3AgBeta	6AgBeta	3AgPau	6AgPau
MRSA ATCC 33591 (грамположительные)	0.023	0.023	0.019	0.375	0.75	0.188	0.047
E. coli ML-35p (грамотрицательные)	0.023	0.012	0.009	0.188	0.188	0.094	0.047

Приведенные в таблицах 3-4 данные указывают на прямую зависимость между типом цеолита, содержанием серебра и его антибактериальными свойствами. Поскольку исследуемые образцы цеолита Rho содержат одинаковое количество серебра 6 масс. %, то это дает основания полагать, что определяющим фактором, влияющим на антибактериальную активность, является состояние в них серебра. Так, в случае образца 6AgRho (Ag₈⁺), содержащего кластеры серебра высокая антибактериальная активность может быть обусловлена большой поверхностью соприкосновения с бактериальной флорой. Значительные отличия в биологической активности серебра могут свидетельствовать о разном механизме воздействия серебра, находящегося в виде ионов, кластеров и наночастиц на клетку бактерий.

Была исследована цитотоксичность модифицированных цеолитов по отношению к нормальным и опухолевым клеткам. Результаты представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Цитотоксическое действие цеолитов, содержащих наночастицы серебра на клетки асцитной карциномы Эрлиха мыши через сутки после начала инкубации.

Цеолит	Содержание серебра, масс. %	% жизнеспособных клеток в пробе в зависимости от концентрации образца		
		0.3 мг/мл	0.03 мг/мл	0.003 мг/мл
AgPau	6	0	3 ± 1	66 ± 43
AgPau	3	2 ± 1	76 ± 29	102 ± 4
AgBeta	6	4 ± 1	55 ± 5	67 ± 26
AgBeta	3	2 ± 1	68 ± 50	104 ± 14
AgRho	6	0	0	65 ± 52
AgRho	3	0	0	48 ± 7

Анализ полученных данных показал, что препараты на основе цеолитов, содержащие наночастицы и кластеры, обладают умеренным цитотоксическим действием на эукариотические клетки в концентрациях порядка МИК. Цитотоксическое действие более выражено в отношении опухолевых клеток. Установлено, что образцы, содержащие наночастицы и кластеры, проявляют антимикробную активность и активность против опухолевых клеток, а токсичность к нормальным клеткам, что особенно важно, умеренная.

Таблица 5. Цитотоксическое действие цеолитов, содержащих наночастицы серебра на клетки через сутки после начала инкубации

Образец	Содержание серебра, масс. %	% жизнеспособных клеток в пробе в зависимости от концентрации образца		
		0.3 мг/мл	0.03 мг/мл	0.003 мг/мл
AgPau	6	31 ± 1	96 ± 1	101 ± 3
AgPau	3	50 ± 3	106 ± 7	102 ± 2
AgBeta	6	65 ± 9	102 ± 3	103 ± 5
AgBeta	3	46 ± 3	108 ± 10	104 ± 5
AgRho	6	26 ± 3	28 ± 10	103 ± 22
AgRho	3	33 ± 9	33 ± 5	100 ± 38

Показано, что все исследуемые цеолиты обладают антимикробной активностью, которая зависит не только от типа кластеров, но и от типа матрицы. Исходные образцы цеолитов, не модифицированные серебром, не обладают антимикробной активностью, тогда как модифицированные ионами серебра обладают высокой антимикробной активностью, но в то же время и высокой токсичностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы кристаллизации цеолитов структурных типов Rho ($\text{Na}_{6.8}\text{Cs}_{3.0}[\text{Al}_{98}\text{Si}_{38.2}\text{O}_{96}]:\text{wH}_2\text{O}$), Beta ($\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.62}[\text{Al}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]:\text{wH}_2\text{O}$) и Pau ($\text{Na}_{87}\text{K}_{72}[\text{Al}_{164}\text{Si}_{508}\text{O}_{1344}]:\text{wH}_2\text{O}$), определены оптимальные условия гидротермального синтеза. Проведено изучение влияния следующих параметров: старения исходного геля, температуры, давления, наличия перемешивания на ход процесса кристаллизации и фазовый состав конечного продукта.

2. Оптимизированы методики получения цеолитов Rho, Beta и Pau в результате чего были синтезированы однофазные образцы с высокой степенью кристалличности. Показано, что удалось существенно упростить методику и сократить время синтеза в случае цеолита Rho - на 7 суток (цеолит может быть получен за 24 часа вместо 8 суток), в случае цеолита Pau - на 21 сутки (время получения 12 часов вместо 22 суток).
3. Впервые систематически исследованы пористо-текстурные и сорбционные свойства цеолитов Rho, Beta, Pau. Установлено, что исследуемые цеолиты подходят для использования в качестве матриц для стабилизации металлических наночастиц и кластеров.
4. Разработан метод стабилизации наночастиц и кластеров серебра различной нуклеации Ag_2^+ , Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 с применением способа химического восстановления предшественника-металлокомплексного соединения в структуре трех цеолитных матриц Rho, Beta и Pau. Достоинства предложенного метода связаны с возможностью четкого контроля параметров наночастиц и кластеров на стадии их формирования.
5. Показано, что полученные кластеры различной нуклеации стабильны на воздухе в течение длительного времени (12 месяцев). Стабильность наночастиц и кластеров не зависит от типа матрицы и свойств поверхности исследованных цеолитов.
6. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра на каталитическую активность модифицированных цеолитов в реакциях окисления CO, окисления H_2 . Установлено влияние состояния серебра на каталитическую активность. Так, наличие кластеров различной нуклеации Ag_4^+ , Ag_8^+ на примере цеолита Pau, содержащего 5 масс. %, позволяет снизить температуру реакции окисления с 405 до 250 °C.
7. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра, типа матрицы, кластеров различной нуклеации на антимикробную активность модифицированных цеолитов по отношению к штаммам грамотрицательной *Escherichia coli* ATCC 25922 и грамположительной антибиотикоустойчивой бактерии *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 33591. Установлена зависимость

между типом цеолита, содержанием серебра и его антибактериальными свойствами. На примере модифицированного кластерами серебра цеолита Rho в количестве 6 масс. % Ag, показано, что состояние серебра оказывает влияние на антибактериальную активность.

8. Изучено цитотоксическое действие исходных цеолитов, модифицированных ионами и наночастицами и кластерами серебра на нормальные и опухолевые клетки. Найдено, что препараты на основе цеолитов, содержащие наночастицы и кластеры, обладают умеренным цитотоксическим действием на эукариотические клетки в концентрациях порядка минимальных ингибирующих концентраций. Цитотоксическое действие более выражено в отношении опухолевых клеток.

9. Разработанные материалы перспективны для решения проблем катализа, медицины, и фармакологии и могут быть применены в качестве антибактериальных препаратов и как фильтровальные элементы для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Голубева, О.Ю. Каталитическое окисление водорода с использованием цеолита Rho, модифицированного наночастицами серебра. / **Н.Ю. Ульянова (Терновая)**, О.Ю. Голубева, Н.В. Мальцева // Физ. и хим. стекла. -2012. -Т. 38. -№ 5. -С. 617-624.
2. Голубева, О.Ю. Синтез и исследование каталитической активности цеолита Rho с различным содержанием наночастиц серебра. / **Н.Ю. Ульянова**, О.Ю. Голубева, Л.Н. Куриленко // Физика и Химия Стекла. - 2013. -Т. 39. -№ 6. -С. 57-63.
3. Голубева, О.Ю. Синтетические наноглины систематически меняющегося состава: получение, структура и физико – химические свойства. / **Н.Ю. Ульянова (Терновая)**, О.Ю. Голубева, Т.Г. Костырева, И.А. Дроздова, М.В. Мокеев // Физ. и хим. стекла. -2013. -Т. 39. -№ 5. -С. 753-763.
4. Голубева, О.Ю. Сорбционные свойства синтетических гидро- и алюмосиликатов со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией по отношению к ионам свинца (II) и парам воды. / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова**, Т.П. Масленникова, М.П. Дякина // Физ. и хим. стекла. -2014. -Т. 40. -№2. -С. 343-350.
5. Голубева, О.Ю. Синтез цеолита со структурой паулингита. / **Н.Ю. Ульянова**, О.Ю. Голубева, А.В. Яковлев // Физика и Химия Стекла. -2015. -Т.41. -№4. С. 552-557.

6. Голубева, О.Ю. Стабилизация наночастиц и кластеров серебра в пористых цеолитных матрицах различных структур. / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова** // Физика и Химия Стекла. - 2015. Т. 41. № 5. С. 726-736.

7. Голубева, О.Ю. Исследование текстурных и адсорбционных характеристик синтетического цеолита со структурой паулингита / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова**, А.В. Яковлев // Физика и Химия Стекла. -2015. Т. 41. № 6. С. 872-880.

В других изданиях:

1. Пат. **2502259** Российская Федерация, МПК- **2006.01 A01N 63/00, A61K 33/38, A61K 35/56, B02B 1/00**. Способ получения водорастворимого бактерицидного препарата / Голубева О.Ю., Шамова О.В., **Терновая (Ульянова) Н.Ю.**, Орлов Д.С, Коряков В.Н., Шевченко В.Я., Корнева Е.А. патентообладатели Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН и ФГБУ "Научно-исследовательский институт экспериментальной медицины "Северо-Западного отделения Российской академии медицинских наук (ФГБУ "НИИЭМ" СЗО РАМН).- № 2012123787; заявл. 07.06.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36. – 8с.: ил.

2. Пат. **2507000** Российская Федерация, МПК-**2006.01 B01J 29/70, C01B 39/04**. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит / Голубева О.Ю., **Ульянова Н.Ю.**, Яковлев А.В. патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН.- № 2012151418; заявл. 30.11.2012; опубл. 20.02.2014, Бюл. № 36. – 5с.: ил.

3. Пат. **2561117** Российская Федерация, МПК-**2006.01 B01J 20/30, C01B 33/40**. Способ получения сорбента для очистки растворов от ионов тяжелых металлов/ Голубева О.Ю., **Ульянова Н.Ю.**, Яковлев А.В., Дякина М.П. патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН.-№ 2014113882; заявл. 08.04.2014; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23.- 6с.: ил.

4. Пат. **2580723** Российская Федерация, МПК-**2006.01 C01B 39/04**. Способ получения синтетического цеолита структурного типа Rho / Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Яковлев А.В. патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН. - № 2014137900; заявл. 18.09.2014; опубл.17.03.2016, Бюл. № 10. – 9с.: ил.

5. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Исследование каталитического окисления водорода с использованием наночастиц серебра, стабилизированных в цеолите RHO. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), О.Ю. Голубева, Е.А. Николаева // Тезисы докладов XII Молодежной научной конференции «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». Санкт-Петербург, 23 ноября 2011. СПб: Изд-во Лема, С.23.

6. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Стабилизация наночастиц серебра в пористых алюмосиликатных матрицах. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), О.Ю. Голубева, Т.Г. Костырева // Тезисы докладов Второй Конференции стран СНГ «Золь-гель-2012». Севастополь- Украина, 18-20 сентября 2012. С. 82.

7. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Синтез, исследование структуры и физико-химических свойств цеолита ECR-18 со структурой паулингита. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), А.В. Яковлев // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – Химия силикатов: вчера,

сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова). Санкт-Петербург, 9-10 июля 2012. СПб: Изд-во Лема, С.99-101.

8. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Исследование каталитической активности цеолитов, модифицированных наночастицами серебра. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), О.Ю. Голубева // Тезисы докладов III Международной научной конференции наноструктурные материалы 2012. “Нано-2012”, Санкт-Петербург, 19-22 ноября 2012. СПб: Изд-во Лема, С.463.

9. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Синтетические наноглины: получение, свойства и перспективы применения. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), О.Ю. Голубева, Т.Г. Костырева, И.А. Дроздова, М.В. Мокеев // Тезисы докладов III Международной научной конференции наноструктурные материалы 2012. “Нано-2012”, Санкт-Петербург, 19-22 ноября 2012. СПб: Изд-во Лема, С.227.

10. **Ульянова (Терновая), Н.Ю.** Разработка синтетического наносорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов на основе алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой. / Н.Ю. Терновая (Ульянова), М.П. Дякина // Тезисы докладов «XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова). Санкт-Петербург, 9-10 июля 2012. СПб: Изд-во Лема, С.41-43.

11. **Ульянова, Н.Ю.** Синтез и исследование температурно-временных параметров процесса кристаллизации цеолита со структурой паулингита. / Н.Ю. Ульянова, М.А. Кабанова // Тезисы докладов VIII международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». Иваново, 24-27 июня 2014. Иваново: Изд-во Иваново, 2014. С.282.

12. **Ульянова, Н.Ю.** Изучение каталитической активности цеолитов, содержащих наночастицы и кластеры серебра различного типа. / Н.Ю. Ульянова, О.Ю. Голубева // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции-школы с международным участием «Достижения и проблемы современной химии». Санкт-Петербург, 10–13 ноября 2014г. СПб: Изд-во: Лема, 2014. С.165-166.

13. **Ульянова, Н.Ю.** Разработка новых материалов на основе цеолитов и наночастиц серебра для решения задач катализа и медицины. / Н.Ю. Ульянова, О.Ю. Голубева // Тезисы докладов «XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Санкт-Петербург, 10-12 декабря 2014 г. СПб: Изд-во: Лема, 2014. С.240-241.