

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН)**

# **XVI Молодежная научная конференция**

Семинар с элементами научной школы для молодежи

**«3D печать керамических композитов для  
конструкций, работающих в условиях  
экстремальных нагрузений»**



**ПРОГРАММА  
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Санкт-Петербург  
5-6 декабря 2017 г.**



**УДК 539.3**  
**ББК 35.41**  
**К36**

**XVI Молодежная научная конференция ИХС РАН.**

Семинар с элементами научной школы для молодежи

**«3D печать керамических композитов для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузений»**

Сборник тезисов. СПб.: Издательство «ЛЕМА», 2017. - с.94

**ISBN 978-5-00105-241-8**

**Печатается по решению редакционного совета ИХС РАН**

© Коллектив авторов, 2017

ISBN 978-5-00105-241-8

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2017

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН)**

# **XVI Молодежная научная конференция**

---

**Семинар с элементами научной школы для молодежи  
«3D печать керамических композитов для  
конструкций, работающих в условиях  
экстремальных нагрузений»**

**ПРОГРАММА  
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Санкт-Петербург  
5-6 декабря 2017 г.**

## **ОРГКОМИТЕТ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

**д.х.н. О.Ю. Голубева**  
**к.х.н. М.Ю. Арсентьев**  
**к.х.н. М.А. Гирсова**  
**к.х.н. Д.В. Коловертнов**  
**к.х.н. М.Ю. Конон**  
**к.х.н. Синельщикова**  
**Е.Ю. Бразовская**  
**Н.Ю. Ковалько**  
**Н.А. Морозов**  
**Т.Л. Симоненко**

## **ЭКСПЕРТНЫЙ СОВЕТ**

**Председатель - Зам. директора ИХС РАН, д.х.н. Л.П. Ефименко**  
**д.х.н. Т.В. Антропова**  
**д.х.н. И.Б. Баньковская**  
**д.х.н. Р.С. Бубнова**  
**д.х.н. О.Ю. Голубева**  
**д.х.н. Т.А. Кочина**  
**д.т.н. И.Ю. Кручинина**  
**д.х.н. С.И. Свиридов**  
**д.х.н. О.А. Шилова**

## **ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Конференция будет проводиться в Институте химии силикатов им.  
И.В.Гребенщикова РАН (ИХС РАН)  
Адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб.Макарова, д.2

## **ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛА**

Все участники выступают с устными докладами: молодые сотрудники и аспиранты – 15 мин. (включая дискуссию), студенты – 10 мин. (включая дискуссию)

## **СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ**

XVI Молодежная научная конференция ИХС РАН и семинар с элементами научной школы для молодежи «3D печать керамических композитов для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузений» состоится 5 и 6 декабря 2017 г.

Регистрация участников в 9 ч. 30 мин.

Открытие в 10 ч.

Утреннее заседание 10.15 – 14.10

Вечернее заседание 15.10 – 16.50

**ПРОГРАММА XVI МОЛОДЕЖНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

<b>5 ДЕКАБРЯ, ВТОРНИК</b>	
<b>9.30</b>	<b>Регистрация участников</b>
<b>10.00</b>	<b>Приветственное слово директора ИХС РАН академика В.Я. Шевченко, зам. директора ИХС РАН д.х.н. Л.П. Ефименко</b>
<b>10.15</b>	<b>УТРЕННЕЕ ЗАСЕДАНИЕ. ВЫСТУПЛЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИХС РАН</b> Председатель – д.х.н. О.Ю. Голубева, д.х.н. И.Б. Баньковская
<b>10.15-10.30</b>	<b>к.х.н. М.А.Гирсова, ст.н.с. ЛФХС</b> “Влияние концентрации висмута и температуры спекания на спектральные свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол с малыми добавками $P_2O_5$ и фторид-ионов”
<b>10.30-10.45</b>	<b>к.х.н. М.Ю. Конон, н.с. ЛФХС</b> “Физико-химические свойства двухфазных стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ ”
<b>10.45-11.00</b>	<b>к.х.н. Т.П. Масленникова, ст.н.с. ЛИН</b> “Рост синтетических нанотрубок хризотила и пекораита и исследование их цитотоксичности”
<b>11.00-11.15</b>	<b>к.г-м.н. А.П. Шаблинский, м.н.с. ЛСХО</b> “Расщепление атомных позиций как форма упорядочения высокотемпературного твердого раствора при охлаждении, на примере $Bi$ -содержащих боратов щелочноземельных металлов и арсенатов щелочных металлов”
<b>11.15-11.30</b>	<b>к.г-м.н. А.М. Николаев, ИО м.н.с. ЛНС</b> “Влияние стабилизирующих ПАВ на электрохимические свойства композитного электрода- $MnO_2-SiO_2$ -стальная сетка”
<b>11.30-11.45</b>	<b>к.х.н. С.Н. Волков, н.с. ЛСХО</b> “Результаты недавних структурных исследований оптических боратов и боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов”
<b>Кофе-брейк</b>	
<b>12.10</b>	<b>ВЫСТУПЛЕНИЯ АСПИРАНТОВ ИХС РАН</b> Председатель – д.х.н. Т.В. Антропова, к.х.н. О.Ю. Синельщикова
<b>12.10-12.25</b>	<b>Е.Ю. Бразовская, ЛИН (рук. д.х.н. О.Ю. Голубева)</b> “Синтез магнитоуправляемых композитов на основе цеолитов и магнитных наночастиц “
<b>12.25-12.40</b>	<b>Э.Н. Гатина, ЛИН (рук. к.х.н. Т.П. Масленникова)</b> “Получение гидросиликатных нанотрубок в системах $MgO (NiO)-SiO_2-TiO_2 (TiF_4)-H_2O (NaOH/+NaF)$ в гидротермальных условиях”
<b>12.40-12.55</b>	<b>Д.С. Ершов, ЛСХО (рук. О.Л. Белоусова)</b> “Люминесцентные свойства сложных боратов магния-стронция, допированных ионами $Eu^{3+}$ ”

12.55-13.10	<b>Ю.А. Кондратенко, ЛКСМ (рук. д.х.н. Т.А. Кочина)</b> “Синтез, строение и свойства координационных соединений на основе трис(2-гидроксиэтил)амин, переходных биометаллов и карбоновых кислот”
13.10-13.25	<b>А.Н. Николаев, ЛКСМ (рук. д.х.н. И.Б. Баньковская)</b> “Исследование термостойкости и морфологии поверхности покрытий на основе композиции Si-B <sub>4</sub> C-ZrB <sub>2</sub> , модифицированной волокнами Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и графитом”
13.25-13.40	<b>Н.А. Морозов, ЛСХО (рук. О.Л. Белоусова)</b> ”Влияние метода синтеза на ряд электрофизических свойств керамических материалов в системе SrO – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> ”
13.40-13.55	<b>Т.Л. Симоненко, ЛНС (рук. д.х.н. О.А. Шилова)</b> “Создание нанокристаллических твёрдых электролитов в системе CeO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов”
13.55-14.10	<b>Я.П. Бирюков, ЛСХО (рук. д.х.н. Р.С. Бубнова)</b> “Исследование оксобората Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (BO <sub>4</sub> ) методами терморентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии в широком интервале температур”
<b>ПЕРЕРЫВ НА ОБЕД</b>	
15.10	<b>ВЕЧЕРНЕЕ ЗАСЕДАНИЕ. ВЫСТУПЛЕНИЯ СТУДЕНТОВ</b> <b>Председатель – д.т.н. Кручинина, к.х.н. М.А. Гирсова</b>
15.10-15.20	<b>Ю.А. Аликина, ЛИН, рук. д.х.н. О.Ю. Голубева</b> “Разработка подходов к дизайну и получению магнитных нанокompозитов на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита в гидротермальных условиях”
15.20-15.30	<b>А.А. Калинина, ЛИН, рук. к.х.н. Л.П. Мезенцева</b> “Синтез наноразмерных порошков ортофосфатов в системе LaPO <sub>4</sub> —DyPO <sub>4</sub> и свойства керамики на их основе”
15.30-15.40	<b>С.Ю. Лач, ЛХПЭ, рук. к.ф-м.н. Иванова А.В., к.т.н. О.Я.Солёная (СПб ГУАП)</b> “Моделирование аварийных режимов электроэнергетических систем”
15.40-15.50	<b>У.В. Полякова, ЛИН, рук. к.х.н. О.Ю. Синельщикова</b> “Сорбция ионов стронция на калий-титанатных наноматериалах, полученных в гидротермальных условиях”
15.50-16.00	<b>Е.В. Поджарова, ЛИН, рук. к.х.н. Т.П. Масленникова</b> “Взаимодействие нанотрубок Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> с водными растворами Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ”
16.00-16.10	<b>О.Ю. Сапрыкина, ЛСХО, рук. д.х.н. Р.С. Бубнова</b> “Фазовые переходы и термическое расширение образцов системы Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ”
16.10-16.20	<b>Н.В. Дмитриева, ЛСХО, рук. д.х.н. Р.С. Бубнова</b> “Терморентгенографическое исследование перспективного суперпротонника NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O”

16.20-16.30	<b>А.К. Сенкевич, ЛХПЭ, рук. д.т.н. И.Ю. Кручинина, к.т.н., доцент В.П. Платонов (СПб ГУАП)</b> “Повышение точности работы следящей системы на сельсинах и вращающихся трансформаторах”
16.30-16.40	<b>О.С. Магомедова, рук. к.х.н. Т.А. Цыганова, к.х.н. О.В. Рахимова (кафедра ФХ ЛЭТИ)</b> “Оценка токсичности кремнемолибденового гетерополианиона по отношению к <i>Paramecium caudatum</i> ”
16.40-16.50	<b>В.Н. Бидюк, ЛИН, рук. д.х.н. О.Ю. Голубева</b> “Влияние размерности и пористо-текстурных характеристик цеолитов Beta на их сорбционные свойства и биологическую активность”
<b>6 ДЕКАБРЯ, СРЕДА</b> Семинар с элементами научной школы для молодежи <b>«3D печать керамических композитов для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузений»</b>	
9.30	<b>Регистрация участников</b>
10.00	<b>СЕМИНАР.</b> <b>Председатель – д.х.н., проф. О.А. Шилова, д.т.н. М.М.Сычев</b>
10.00-10.40	<b>С.П. Богданов, доцент каф. материаловедения СПбГТИ(ТУ)</b> “Использование рентгеновского анализа для изучения дефектов кристаллической решётки”
10.40-11.20	<b>д.х.н. О.А. Шилова, проф., зав. ЛНС ИХС РАН</b> “Новые аддитивные технологии керамики на основе полимерных прекурсоров”
11.20-12.00	<b>В.В. Козлов, СПбГТИ(ТУ)</b> “Определение модуля упругости методом неразрушающего контроля”
<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>	
12.20	<b>ПРОДОЛЖЕНИЕ СЕМИНАРА</b> <b>Председатель – д.х.н. Кочина Т.А., к.х.н. М.Ю. Арсентьев</b>
12.20-12.35	<b>Л.А. Лебедев, н.с. ЛИН (рук. д.т.н. М.М. Сычев)</b> “Изучение влияния структуры изделий с топологией ТППМЭ на механические свойства”
12.35-12.50	<b>Н.Ю. Ковалько, м.н.с. ЛНС (рук. д.х.н. О.А. Шилова)</b> “Синтез порошков-прекурсоров в системе $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ для изготовления керамических материалов методом 3D-печати”
12.50-13.05	<b>к.х.н. М.Ю. Арсентьев, ст.н.с. ЛИН</b> “Поглощение акустических волн метаматериалами с локальной топологией на основе поверхности Шварца: исследование методами компьютерного моделирования”
13.05-13.20	<b>А.С. Долгин, магистр СПбГТИ(ТУ), каф. ТОМ, рук. И.А.Туркин</b> “Микроволновый нагрев керамических материалов”

<b>13.20-13.35</b>	<b>А.И. Макогон, СПбГТИ(ТУ), каф. ТОМ, рук. Л.А. Лебедев</b> “Свойства и методы исследования материалов для 3D печати и получаемых изделий”
	<b>ПЕРЕРЫВ НА ОБЕД</b>
<b>14.20</b>	<b>ВЕЧЕРНЕЕ ЗАСЕДАНИЕ КОНФЕРЕНЦИИ. ВЫСТУПЛЕНИЯ СТУДЕНТОВ</b> <b>Председатель – д.х.н. С.И. Свиридов, к.х.н. М.Ю. Конон</b>
<b>14.20-14.30</b>	<b>В.С. Карапетьянц, ЛИН, рук. к.х.н. О.Ю. Синельщикова</b> “Синтез методом пиролиза органо-солевых композиций твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ и исследование их электрофизических характеристик”
<b>14.30-14.40</b>	<b>О.В. Пьянковская ЛИН, рук. к.х.н. Т.П. Масленникова</b> Магнитные нанокompозиты на основе нанотрубок $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$
<b>14.40-14.50</b>	<b>А.М. Мануков, ЛИН, рук. к.х.н. Т.П. Масленникова</b> “Гидротермальный синтез трехрядного ленточно-цепочечного Na-Ni-гидросиликата волокнистой морфологии”
<b>14.50-15.00</b>	<b>С. А. Рыбина, ЛИН, рук. д.х.н. О.Ю. Голубева</b> “Исследование сорбционной способности и биологической активности цеолитов различных структурных типов для применения в медицине”
<b>15.00-15.10</b>	<b>Т.А. Калашникова, ЛИН, рук. д.х.н. О.Ю. Голубева</b> “Синтез и исследование сорбционной способности нанотрубчатого галлуазита”
<b>15.10-15.20</b>	<b>Р.Ю. Богданов, ЛИН, рук. д.х.н. О.Ю. Голубева</b> “Разработка алюмосиликатных пористых матриц для сорбции радионуклидов и создания радиолуминесцентных источников света”
<b>15.20-15.30</b>	<b>А.А. Сажина, ЛКСМ, рук. к.х.н. Н.Г. Тюрнина</b> “Исследование биологически активных свойств пористых силикатных стекол”
<b>15.30-15.40</b>	<b>Н.А. Куренкова, ЛКСМ, рук. к.х.н. З.Г. Тюрнина</b> “Термодинамика ионного обмена в расплавах системы $Na_2O-SiO_2$ ”
<b>15.40</b>	<b>ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ КОНФЕРЕНЦИИ</b>



# **Тезисы докладов**

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИСМУТА И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА  
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ  
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> И ФТОРИД-ИОНОВ**

*Гирсова М.А.*

*Лаборатория физической химии стекла*

*Руководитель: Антропова Т.В.*

В настоящей работе висмут-содержащие пористые и кварцoidные стекла (ВПС и ВКС) были синтезированы (по технологии [1–3]) на основе высококремнеземных пористых стекол, содержащих малые добавки P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и фторид-ионов (ПС-НФФ), путем пропитки в водных (0.01–0.5 М) растворах Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с последующим спеканием ВПС по специально разработанным режимам (при температурах от 400 до 900 °С на воздухе), которые обеспечивают получение висмута в разном валентном состоянии. Были исследованы состав и спектральные свойства базовых ПС до и после спекания – КС (без пропитки), а также образцов ВПС и ВКС.

Инфракрасные спектры пропускания в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup> были получены на спектрофотометре SPECORD M-80 на образцах в форме таблеток, спрессованных с KBr. Исследованы спектры пропускания стекол в зависимости от их состава и от температуры термообработки (400–900 °С) на спектрофотометре СФ-2000 в спектральном диапазоне 190–1100 нм. Проведены исследования стекол методом ближней ИК спектроскопии (спектрофотометр ФСМ-2211, спектральный диапазон 9000–4000 см<sup>-1</sup>).

По данным химического анализа в образцах ВПС и ВКС содержится, мас. %: (0.57–0.71) Na<sub>2</sub>O, (6.18–6.85) В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (90.60–92.56) SiO<sub>2</sub>, (0.07–2.12) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ранее было установлено, что при одинаковых условиях синтеза процесс восстановления Bi<sup>3+</sup>→Bi<sup>2+</sup> в ПС-НФФ матрице происходит более эффективно по сравнению с матрицей из стекла 8В-НТ без таких добавок [4]. Синтезированные стекла могут обладать сине-зеленой и красной люминесценцией [4], что обусловлено существованием различных висмутовых активных центров, что подтверждается данными оптической спектроскопии. Методом ИК спектроскопии в синтезированных ВПС и ВКС обнаружены полосы поглощения, относящиеся к [BiO<sub>3</sub>] и [BiO<sub>6</sub>] группам, к колебанию Bi–O–Bi и Bi–O связей и связанные с наличием α–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазы в стекле.

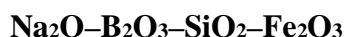
*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (тема № 0097-2015-0021).*

Автор благодарит сотрудников ИХС РАН Л. Ф. Дикую, Л. А. Доронину, Т. Г. Костыреву, Л. Н. Куриленко, Е.А. Семенову за проведение химического анализа стекол, а также Г.Ф. Головину за помощь в получении данных ИК спектроскопии.

### **Литература.**

1. Гирсова М.А. Фирстов С.В. Анфимова И.Н. и др. Высококремнеземные стекла, легированные висмутом // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 861–863.
2. Фирстов С.В., Гирсова М.А., Дианов Е.М., Антропова Т.В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцоидных стеклах, легированным висмутом // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 5. – С. 689–695.
3. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 У 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
4. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Новые висмут-содержащие высококремнеземные люминесцентные материалы на основе пористых стекол с малыми добавками  $P_2O_5$  и фторид-ионов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26–30 сентября 2016). – Тезисы докладов в пяти томах. Т. 2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 246.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ**



*Конон М.Ю.*

*Лаборатория физической химии стекла*

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , начатого в [1]. В качестве объектов изучения были выбраны стекла составов  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot (24-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $x$  изменяется от 2 до 10 мол. %. Стекла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки «х.ч.»,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «ч.д.а.» и  $\text{SiO}_2$  в виде молотого кварцевого

стекла «о.с.ч.». Варка проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1500–1520 °С на воздухе в течение 3 ч, после чего стекломассу отливали на металлическую пластину. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре 530–550 °С. После отжига стекла подвергались термообработке для проявления фазового разделения при температурах 550 и 700 °С в течение 144 и 2 часов, соответственно.

Химический анализ компонентов в исходных стеклах до термообработки проводился по стандартным методикам [2]. Температуры стеклования ( $T_g$ ) и начала деформации ( $T_{н.д.}$ ) определяли по дилатометрическим кривым, которые снимали на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) при нагревании образцов со скоростью  $3 \pm 0.2$  К/мин от комнатной температуры до температуры начала деформации образцов (600–750 °С). Погрешность определения  $T_g$  составляет  $\pm (3-5)$  °С,  $T_{н.д.} - \pm (5-10)$  °С. Анализ данных дилатометрии проводили с использованием критерия оценки двухфазности структуры по характеристическим температурам ( $T_g$  и  $T_{н.д.}$ ) [3]. Идентификация кристаллических фаз в стеклах выполнялась методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3.0, излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Электронно-микроскопические исследования в режиме «на просвет» были проведены на приборе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность  $\sim 10$  нм).

На дилатометрической кривой стекла состава  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6/70–6), термообработанного при 700 °С (2 ч), наблюдается резкий скачок теплового расширения в интервале 190–210 °С (рисунок). Ранее такой же скачок наблюдался для стекла состава  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8/70–4) [1], и был обусловлен обратимым фазовым переходом кристобалита, наличие которого было подтверждено данными РФА.

На основании экспериментальных данных в докладе обсуждаются ликвационная структура и свойства исследованных двухфазных стекол в зависимости от состава и режима тепловой обработки.

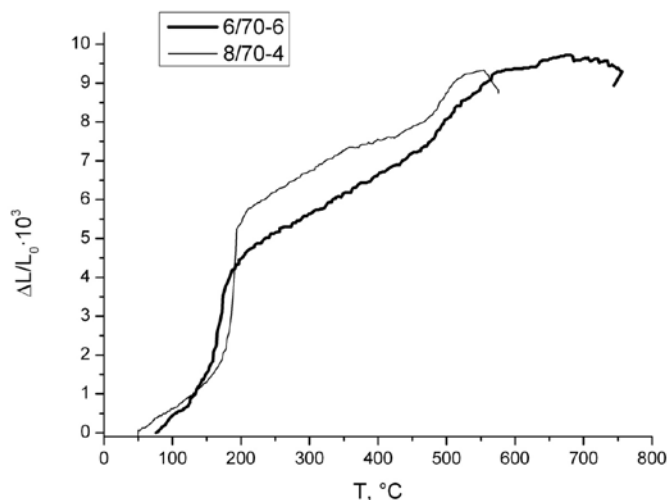


Рисунок – Дилатометрические кривые стекол, термообработанных при 700 °С (2 ч), на примере составов 6/70–6 и 8/70–4 [1].

Автор выражает благодарность к.х.н. Столяру С. В., Анфимовой И. Н., Поляковой И. Г., Дроздовой И. А., д.х.н. Антроповой Т. В., Дикой Л. Ф., Костыревой Т. Г., к.х.н. Куриленко Л. Н. и Семеновой Е. А.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (тема № 0097-2015-0021), а также частично при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-06258а и № 16-33-00259 мол\_а) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-4236.2016.1).*

### **Литература.**

1. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.,Л.: Химия, 1965. 976 с.
3. Столяр С. В., Конон М. Ю., Дроздова И. А., Анфимова И. Н. Критерий оценки двухфазности структуры стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  по данным дилатометрии // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 391 – 396.

## **РОСТ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК ХРИЗОТИЛА И ПЕКОРАИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ**

*Масленникова Т.П.<sup>1</sup>, Гатина Э.Н.<sup>1</sup>, Tonje Skuland<sup>2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>*

*Лаборатория исследования наноструктур*

*<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия*

*<sup>2</sup> Norwegian Institute of Public Health, Norway*

Использование наночастиц расширяет круг возможности для синтеза новых материалов. Однако при получении наноматериалов с полезными свойствами критически важно избегать ситуации, когда производство таких материалов создает угрозу как для здоровья рабочих, производящих их, так и для конечных потребителей. Проявление токсических свойств искусственных наночастиц и наноматериалов определяется необычными физико-химическими свойствами, структурными особенностями и размерами факторами [1].

Нанотрубки являются ключевыми функциональными компонентами при создании новых устройств и получении нанокомпозитов. Гидросиликатные нанотрубки могут быть

использованы в качестве армирующего элемента композиционных материалов на основе полиимидных матриц [2]. Введение синтетического Mg-хризотила в хитозановую матрицу существенно повышает механические характеристики композитных волокон, что связано с армирующим действием ориентированных анизодиаметричных частиц наполнителя (хризотила) [3]. Получены и исследованы полимерные нанокомпозиты на основе полиамидоимидов и синтезированных нанотрубок хризотила. Изучены транспортные свойства композиционных образцов в условиях процесса испарения через мембрану по отношению к воде и широкому спектру органических жидкостей различной полярности [4]. Кроме этого, сами по себе гидросиликатные нанотрубки являются отличными сорбционными материалами и могут быть использованы для очистки водных сред от различных примесей.

В рамках данной темы нами были проведены работы по синтезу и росту нанотрубок различного размера. Известно, что рост кристаллов определяется, как минимум, двумя процессами: диффузией частиц к поверхности растущего кристалла и введением их в структуру кристаллической решетки, что, в свою очередь, может быть разделено на несколько этапов: адсорбция частицы поверхностью, миграция ее вдоль поверхности и внедрение в кристаллическую решетку. Эти процессы определяются рядом факторов, к которым относятся температура, степень пересыщения растворов, вязкость, наличие в растворе минерализаторов и др. В настоящей работе получены синтетические гидросиликаты магния (никеля) с длиной трубок до 7 – 10 мкм.

Синтез нанотрубок со структурой хризотила и пекораита был осуществлен в гидротермальных условиях по методике, описанной в [5].

Исследовано влияния температурно-временных параметров синтеза и введения затравок на размеры нанотрубок хризотила  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  и  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ . Установлено, что повышение температуры (до 400-450 °С) и продолжительности синтеза (до 1440 ч) приводит к увеличению размеров нанотрубок, более значительному по осевому и, в меньшей степени, по радиальному направлениям. Наиболее существенное увеличение размеров трубок зафиксировано при синтезе с затравками, в качестве которых применялись добавки предварительно синтезированных в оптимальных условиях нанотрубок того же состава.

Были проведены измерения цитотоксичности и увеличение воспалительных факторов (цитокинов) для двух разных клеточных культур легких (линии эпителиальных клеток легких человека, НВЕС3-КТ и РМА-дифференцированные моноциты ТНР-1) и оценены потенциальные риски для здоровья человека на примере синтетических гидросиликатных нанотрубок различного состава. Mg- и Ni- гидросиликатные нанотрубки разной длины сравнивали с природным хризотилом, многостенными углеродными нанотрубками (MWCNT) и кремниевыми наночастицами размером 10 нм (Si10). Подводя основной итог работы можно сделать вывод, что даже длинные синтетические гидросиликатные нанотрубки являются

менее цитотоксичными и вызывают более низкую воспалительную реакцию, чем природный хризотил, углеродные нанотрубки и наночастицы Si10.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол\_а\_дк и соглашения о сотрудничестве между НИИХ и ИХС РАН от 27.06.2017.*

### **Литература.**

1. Андреев Г.Б., Минашкин В.М., Невский И.А., Путилов А.В. Материалы, производимые по нанотехнологиям: потенциальный риск при получении и использовании // Рос. хим. журн. 2008. Т. LI. № 5. С. 32-38.
2. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., и др. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 7. С. 1075-1080.
3. Добровольская И.П., Дресвянина Е.Н., Попрядухин П.В., и др. Структура и свойства волокон на основе хитозана, содержащих хризотил и галлуазит // ВМС Серия А. 2011. Т. 53. № 5. С. 1-7.
4. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., и др. Полимер-неорганические наноконкомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 6. С. 966-972.
5. Э.Н. Корыткова, Л.Н. Пивоварова Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов  $(\text{Mg,Ni,Co,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69-78.

## **РАСЩЕПЛЕНИЕ АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ КАК ФОРМА УПОРЯДОЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ, НА ПРИМЕРЕ Bi-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Шаблинский А.П.*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*Руководители: Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия*

<sup>2</sup> *Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург*

Анализируется расщепление атомных позиций как путь перераспределения разных атомов по различным подпозициям высокотемпературного твердого раствора при его охлаждении. Центральной проблемой в учении об изоморфизме является вопрос о факторах, способствующих взаимному замещению структурных единиц: атомов, ионов, их групп и т. п.

Недавно, мы [1] поставили вопрос – как твердые растворы могут упорядочиться при охлаждении. В качестве ответа были перечислены хорошо известные способы упорядочения, это, прежде всего, упорядочение атомов по разным позициям исходной структуры. Менее радикальным путем упорядочения атомов является расщепление атомных позиций.

При расщеплении упорядочение атомов осуществляется простейшим образом, локально, в пределах одной исходной позиции. Достигается это путем разного смещения различных типов атомов из центра позиции. Такая перестройка не сопряжена в подавляющем большинстве случаев с преодолением энергетического барьера. И потому остывание высокотемпературных твердых растворов часто завершается расщеплением атомных позиций.

В данной работе расщепление атомных позиций как форма упорядочения атомов рассмотрена на примере исследований автора по *Bi*-содержащим боратам щелочноземельных металлов  $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$  [2],  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$  [3],  $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$  и арсенатов щелочных металлов  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  [4],  $\text{Na}_2\text{KAl}_3(\text{AsO}_4)_4$ .

*Рентгendifракционные исследования были выполнены в ресурсном центре СПбГУ.*

#### **Литература.**

1. С.К. Филатов, А.П. Шаблинский, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58. № 1. С. 142–165.
2. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 469–482.
3. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. // Solid State Science. 2017. V. 70. P. 93–100.
4. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Vergasova L.P., Avdontseva E.Yu., Moskaleva S.V. // Mineralogical Magazine. (accepted).

### **ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ПАВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА - $\text{MnO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -СТАЛЬНАЯ СЕТКА.**

*Николаев А.М., Масалович М.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Шилова О.А.*

*Лаборатория неорганического синтеза*

*Руководитель: д.х.н. О.А. Шилова*

Оксиды переходных металлов, в частности, оксид марганца (IV), считаются перспективными как материалы электрода микробиологических топливных элементов и



суперконденсаторов из-за его электрохимических характеристик (высокая удельная ёмкость и скорость заряда-разряда), высокой каталитической активности и дешевизны [1, 2]. Однако для промышленного производства должен быть устранен основной недостаток, присущий электродам на основе  $MnO_2$ , связанный со значительным уменьшением первоначальной электрической емкости в процессе многократной перезарядки.

Данная работа является продолжением исследований [3], целью которой является выявление перспективных поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых при синтезе кремнеземной матрицы для наиболее эффективного осаждения оксида марганца и впоследствии предотвращения деградации электроактивного материала электрода в ходе циклов заряда-разряда.

Золь-гель синтез  $SiO_2$  осуществляли в присутствии различных ПАВ: поливинилпирролидон (ПВП), лаурилсульфат натрия (ЛСН) и полиэтиленгликоль-600 (ПЭГ). В раствор золя погружали отрезки стальной сетки (это электропроводящие подложки или электроды) и выдерживали их в течение 5 минут. Затем сетки промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Таким образом были получены тонкие пленки  $SiO_2$  на проводящей подложке. В дальнейшем на эти модифицированные подложки с помощью электроосаждения наносили  $MnO_2$ . Основным критерием оценки качества покрытия являлся показатель электрической ёмкости.

В результате экспериментов было показано, что различные ПАВ, добавляемые на стадии золь-гель синтеза  $SiO_2$ , по-разному влияют на осаждение  $MnO_2$ , с явным преимуществом ПЭГ. Использование ПВП и ЛСН не способствует стабильному осаждению заметной массы  $MnO_2$ . Тогда как, в присутствии ПЭГ, наоборот, эффективность осаждения оксида марганца (IV) на электроде увеличивается. В результате этого повышается удельная ёмкость модифицированного электрода с оксидом марганца (IV). Так, контрольный образец ( $MnO_2$  на стальной сетке) имеет удельную ёмкость 157 Ф/г, в то время как  $MnO_2$ , нанесённый на пленку  $SiO_2$ , осаждённую в присутствии ПЭГ, имеет удельную ёмкость 160 – 320 Ф/г. При этом оксид марганца (IV) практически не деградирует в ходе циклов «заряд-разряд» [4], удельная ёмкость за 20 циклов не опускается ниже 94%. Таким образом, из опробованных ПАВ наиболее перспективным материалом для стабилизации плёнки  $MnO_2@SiO_2$  на стальной сетке является полиэтиленгликоль. Обсуждается возможное участие ПАВ как порообразователя и структурирующего агента при синтезе кремнеземной матрицы. В дальнейшем планируется подробное изучение электрохимических характеристик электродов, полученных с использованием ПЭГ.

*Работа выполняется при финансовой поддержке Программы Отделения химии и наук о материалах РАН №2 «Инновационные разработки металлических, керамических, стекло-, композиционных и полимерных материалов», проект: «Разработка новых наноструктурных*

композиционных материалов и функциональных покрытий для инновационного метода снижения потерь метана и увеличения ресурса работы эксплуатационного оборудования».

### Литература.

1. X.-J. Lia, Y. Zhao, W.-G. Chu, Y. Wang, Z.-J. Li, P. Jiang, X.-C. Zhao, M. Liang, Y. Liua Vertically Aligned Carbon Nanotubes@MnO<sub>2</sub> Nanosheets Arrays Grown on Carbon Cloth for High Performance Flexible Electrodes of Supercapacitors // J. Name., 2012, 00. 1-3, P. 1-7
2. G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, X. Wang, W. Hu Synthesizing MnO<sub>2</sub> nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors // Chem. Sci., 2012, 3, P. 433-437
3. Иванова А.Г., Загребельный О.А., Пономарева А.А., Масалович М.С, Губанова Н.Н., Шилова О.А., Кручинина И.Ю. Разработка электрохимических устройств на основе нанокompозитных материалов // Сетевой Электронный Журнал «Транспортные системы и технологии». – 2015. - №2 (2). - С. 100-109.
4. Загребельный О.А., Иванова А.Г., Масалович М.С., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Методика оценки саморазряда электрохимического псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме // Физика и химия стекла. 2017. Т.43, №3, С. 317-324

## РЕЗУЛЬТАТЫ НЕДАВНИХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОПТИЧЕСКИХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Волков С.Н.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия*

*<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

Исследования выполнялись с использованием методом монокристаллической и порошковой рентгенографии в широком интервале температур. Определены кристаллические структуры высокотемпературных модификаций  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (при 310 °С) и  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (при 395 °С), исследованы термические деформации нелинейно-оптических боратов  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (-175 – +420 °С), K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (-175 – +75 °С), LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (-175 – +20 °С), а также  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (+20 – +400 °С), определена новая кристаллическая структура  $\beta$ -Ca<sub>11</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>.

Пироборат  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  при нагревании демонстрирует каскад полиморфных переходов  $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow \alpha$  при 292, 364 и 378 °С соответственно. Полиморфные превращения сопровождаются ориентационным разупорядочением пироборатных групп  $\text{B}_2\text{O}_5$ . В низкотемпературной модификации  $\gamma$  их упорядочение приводит к формированию двукратной моноклинной сверхструктуры, в промежуточной  $\beta$  они формируют шестикратную триклинную сверхструктуру, а высокотемпературная моноклинная  $\alpha$  фаза разупорядочена и сверхструктурой не обладает.

Параметры тепловых смещений катионов Ва в структуре  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  уточнены в ангармоническом приближении с использованием разложения Грам-Шарли. Для боратов  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  определены температурные зависимости длин и углов связей, которые сопоставлены с тензором их теплового расширения. Показано, что термические деформации НЛО боратов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , гораздо более анизотропны по сравнению с centrosymmetric боратами, которые не обладают нелинейно-оптическими свойствами.

Кристаллическая структура  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  долгое время оставалась неизвестной из-за исключительно сложного двойникования его кристаллов. В результате полиморфного перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  из гексагональной в моноклинную фазу, формируются двойники образованные шестью моноклинными доменами. Нам впервые удалось ее определить по монокристалльным рентгенодифракционным данным, здесь будут рассмотрены особенности дифракционной картины такого двойникового кристалла.

Автор выражает благодарность Юхно В.А., д.х.н. Шепелеву Ю.Ф. (1939-2009) и коллективу лаборатории Структурной химии оксидов ИХС РАН.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 15-03-05845 и 17-03-05845). Исследования методом порошковой рентгенографии проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".*

### **Литература.**

1. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S., Borates – Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations. Crystals. 2017. V. 40. P. 447-452.
2. Volkov S., Dusek M., Bubnova R., Krzhizhanovskaya M., Ugolkov V., Obozova E., Filatov S., Orientational order-disorder  $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow \alpha$  phase transitions in  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  pyroborate and crystal structures of  $\beta$  and  $\alpha$  phases. Acta Cryst. 2017. B73. Doi: 10.1107/S205252061701268
3. Volkov S.N., Yukhno V.A., Bubnova R.S., Shilovskikh V.V.,  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ : sixfold twinning, crystal structure and thermal expansion. Z. Krist. (under review).

# СИНТЕЗ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

*Бразовская Е.Ю.<sup>1</sup>, Аликина Ю.А.<sup>2</sup>, Дьяченко С.В.<sup>2</sup>*

*Лаборатория исследования наноструктур*

*<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН*

*<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет)*

*Руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

Цеолиты получили широкое распространение в качестве эффективных катализаторов для различных органических реакций в нефтеперерабатывающей и в нефтехимической промышленности. Интерес к цеолитам, как к неорганическим материалам в качестве носителей для лекарственных веществ (ЛВ) возник не так давно, но уже первые исследования показали их широкие возможности для использования в медицине, актуальной задачей которой является поиск и разработка новых лекарственных форм.

Одним из перспективных и стремительно развивающихся направлений современной фармакологии является адресная доставка лекарственных препаратов. Несмотря на достижения медицины в лечении ряда заболеваний многие лекарственные препараты обладают серьезными побочными эффектами, связанными с их негативным воздействием на здоровые ткани организма. Ведутся работы по созданию систем доставки препаратов, позволяющих увеличить время циркуляции лекарства в крови, защитить его от ферментных систем организма и обеспечить целевую доставку, которые потенциально приведут к созданию лекарств нового поколения. Важен поиск новых подходов к созданию лекарственных препаратов направленного действия.

Целью исследования является синтез и дизайн новых композиционных материалов на основе цеолитов и магнитных наночастиц, обладающих следующим набором характеристик: наноразмерность, высокая сорбционная емкость, позволяющая сорбировать, хранить и транспортировать ЛВ в концентрации необходимой для достижения терапевтического эффекта и магнитные свойства, обеспечивающие возможность адресной доставки ЛВ.

Был синтезирован магнитный нанокомпозит на основе цеолита Beta и магнитных наночастиц с различным содержанием магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) от 0.1 до 0.6 г. Введем следующие обозначения образцов: Beta + 0.1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №1; Beta + 0.2 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №2; Beta + 0.3 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №3; Beta + 0.4 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №4; Beta + 0.5 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №5; Beta + 0.6 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - №6. Синтез цеолита проводился в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с тефлоновым вкладышем.

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии, динамического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и исследование магнитных характеристик образцов.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Пик на 35  $\theta$  соответствует характерному пику магнетита, что свидетельствует о наличии двух фаз в образце.

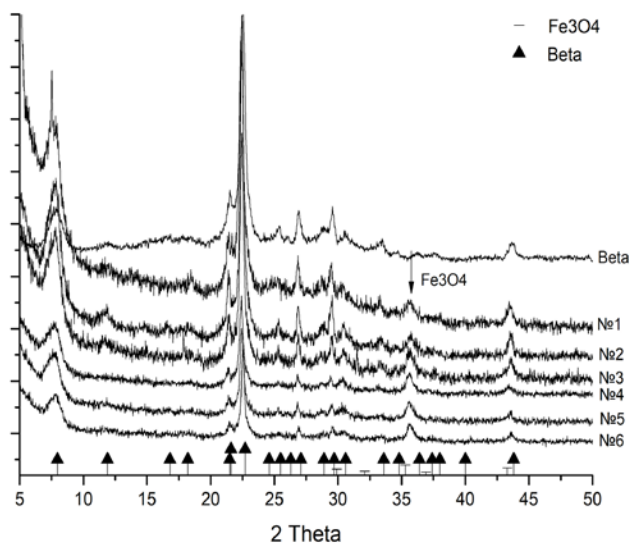


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ образцов: Beta, №1, №2, №3, №4, №5, №6.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры. Характерный пик магнетита находится на длине волны 1384 нм. Что также свидетельствует о том, что наночастицы магнетита встроены в структуру цеолита.

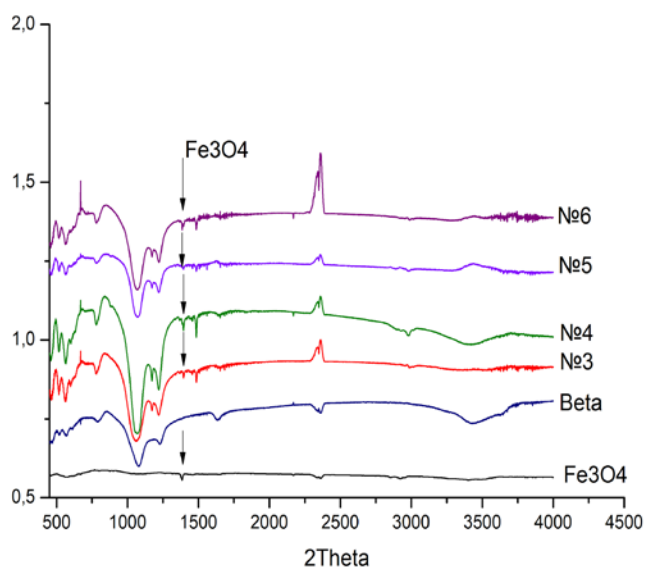


Рисунок 2. ИК-спектрометрия образцов: Beta, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, №3, №4, №5, №6.

На рисунке 3 представлены кривые намагниченности образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, №3, №4, №5 и №6. Из графика видно, что при увеличении магнетита не происходит увеличение магнитных

свойств образцов, что свидетельствует о том, что в структуру цеолита может войти только определенное количество магнетита.

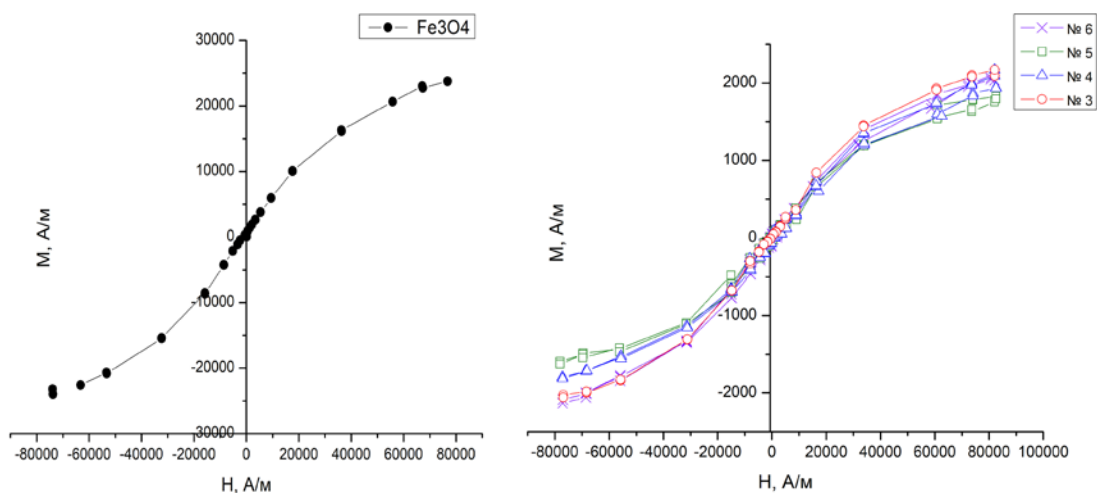


Рисунок 3. Кривые намагниченности образцов: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, №3, №4, №5, №6.

На рисунке 4 представлены результаты измерения сорбционной емкости исходного, чистого цеолита Beta и образцов №1, №2, №3 на примере модельного препарата тиамин гидрохлорида. Из графика видно, что количество магнетита не влияет на сорбционную емкость образцов, что говорит об открытом пористом пространстве и о том, что наночастицы магнетита встроены в структуру цеолита.

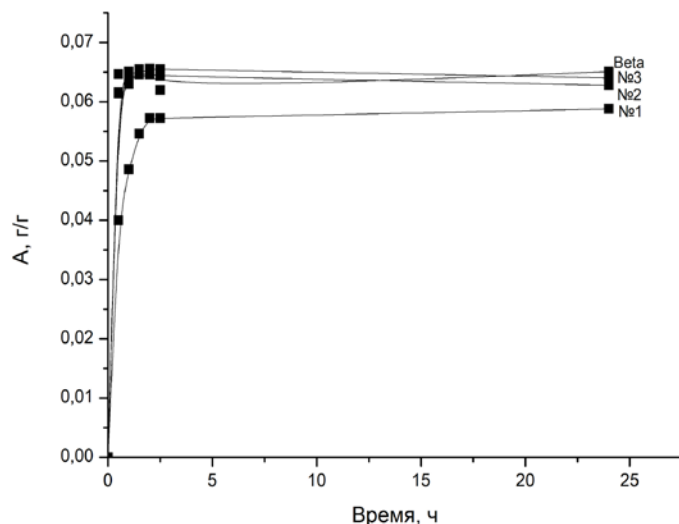


Рисунок 4. Сорбционная емкость образцов: Beta, №3, №4, №5, №6.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезирован магнитный нанокомпозит с высокой сорбционной емкостью, позволяющей сорбировать, хранить и транспортировать ЛВ, а также обладающий магнитной восприимчивостью.

Указанные характеристики нанокompозита свидетельствуют о перспективности его применения при разработке систем адресной доставки лекарственных препаратов.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК В СИСТЕМАХ MgO (NiO)–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (TiF<sub>4</sub>)–H<sub>2</sub>O (NaOH/+NaF) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

*Гатина Э.Н., Кузьмина Е.Н., Масленникова Т.П.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Руководитель: к.х.н. Масленникова Т.П.*

Слоистый гидросиликат со структурой хризотила известен давно благодаря своим особенностям строения, химического состава, нерастворимостью и химической пассивностью, способностью к переходу в нестабильные состояния и высокой температурой плавления. Внедрение в структуру хризотила других катионов, в частности, титана, приведет к появлению свойств, отличных от исходных синтетических нанотрубок хризотила и пекораита. Изучение фотокаталитических свойств полученных материалов внесет существенный вклад в решение экологических и энергетических вопросов [1].

Целью работы является исследование фазообразования в системах MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(TiF<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O и NiO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(TiF<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O в гидротермальных условиях при вариации температуры и концентрациях минерализаторов 1-3 мас. % NaOH и NaF. Ранее нами был проведен анализ влияния температуры на гидротермальный синтез в системе оксидов магния и кремния MgO и SiO<sub>2</sub> при добавлении TiO<sub>2</sub> [2].

В настоящей работе были синтезированы наночастицы в исходных системах в гидротермальных условиях (T=350-400°C, P=70 МПа, τ=24 часа, различное соотношение исходных реагентов) и изучены процессы формирования гидросиликатных нанотрубок составов (Ti-Mg, Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 110 °С. Все образцы были исследованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии и химанализа.

В системе MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O помимо нанотрубок, в качестве примесей наблюдались остатки непрореагировавших реагентов - TiO<sub>2</sub> (анатаз) и образование новых фаз MgTiO<sub>3</sub> (гейкелит) и MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (карроит). А при добавлении TiF<sub>4</sub> в исходные смеси появляются фазы TiO(OH)<sub>2</sub> и TiOF<sub>2</sub>.

По данным ПЭМ установлено, что в продуктах реакции помимо нанотрубок присутствуют небольшое количество нанопластин, наноконусов и частиц сферической формы.

Сферические частицы имеют размеры от 10 до 50 нм, наностержни  $\text{TiO}_2$  – имеют диаметр до 20 нм, а длину от 50 до 100 нм. Размеры нанотрубок и наноконусов немного больше, чем у Mg-хризотилов: длина – 600-800 нм, внешний диаметр – 50-70 нм. Для системы MgO-SiO<sub>2</sub>-TiF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O на изображениях ПЭМ видны частицы кристаллического оксида титана. В значительном количестве присутствуют короткие трубки и листы, завернутые в полтрубки – начальная стадия формирования трубчатой структуры.

Синтез в системе NiO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O проходит с образованием как нанотрубчатой фазы, так и примесных фаз ( $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; NiO; TiO; TiO<sub>2</sub>; NiTiO<sub>3</sub>), что подтверждают спектры рентгеновских дифрактограмм. При добавлении в реакционную смесь в качестве источника титана TiF<sub>4</sub> на дифрактограммах зафиксированы пики, относящиеся к фазе слоистого силиката Ni-монтмориллонита  $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

На электронных микрофотографиях наблюдается трубки с диаметром около 20 нм. Также в большом количестве присутствуют пластинки размером 20-100 нм, встречаются и листы размером до 500 нм. Следует отметить, что при повышении температуры обработки до 400 °C, доля трубок в материале становится заметно больше.

Использование в качестве среды NaF негативно сказывается на синтезе преимущественно нанотрубчатой структуры, которая в некоторых случаях вообще не образуется. При использовании в качестве гидротермальной среды смешанного водного раствора 50:50=NaOH:NaF наблюдается незначительное увеличение доли наночастиц трубчатой морфологии. Использование раствора гидроксида натрия, а особенно увеличение его концентрации в гидротермальном флюиде до 2-3 мас. %, позволяет получить практически монофазный продукт – нанотрубки  $(\text{Ni},\text{Ti})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Подводя итог проделанной работы следует отметить, что наиболее беспримесные образцы нанотрубок  $(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  были получены в системе MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (NaOH). Для синтеза монофазного нанотрубчатого  $(\text{Ni},\text{Ti})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  благоприятными условиями синтеза являлось присутствие тетрафторида титана в количестве 0,1 г в растворе 2 масс. % NaOH. Нанотрубки были получены во всех синтезах и являлись преимущественной фазой при вариации количества примесных фаз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол\_a\_дк.*

## Литература

1. Huang W., Wang X., Xue Y., Yang Y., Ao X. Hybrid nanostructures of mixed-phase TiO<sub>2</sub> for enhanced photoelectrochemical water splitting // RSC Advances. 2015. 5. P. 56098-56102.



2. Maslennikova T.P., Korytkova E.N., Gatina E.N., Pivovarova L.N. Effect of Temperature on the Synthesis of Nanoparticles with Different Morphology in the System MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O under Hydrothermal Conditions // Glass Physics and Chemistry. 2016. V.42. N 6. P. 627-630.

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ БОРАТОВ МАГНИЯ-СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu<sup>3+</sup>**

*Ершов Д.С., Белоусова О.Л., Горелова Л.А.*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время актуальным является поиск и создание новых термически и химически устойчивых материалов с люминесцентными свойствами на основе тугоплавких высокостабильных компонентов одной системы. Бораты щелочных и щелочноземельных элементов, в том числе бораты стронция, обладающие химической и термической стойкостью, являются одними из самых перспективных соединений для получения люминофоров для светодиодов белого света.

Ранее в системе SrO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO нами были синтезированы сложные бораты SrMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1:1:1) и Sr<sub>2</sub>MgB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (2:1:1) [1]. Эти соединения, допированные ионами Eu<sup>3+</sup>, могут быть использованы в качестве матриц для создания красных люминофоров для белых светодиодов [2].

Для получения материалов с люминесцентными свойствами на основе SrMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Sr<sub>2</sub>MgB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, был использован метод твердофазного синтеза. В качестве допанта выбран европий из-за близости атомных радиусов со стронцием ( $r_{\text{Sr}}^0 = 1,84 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Eu}}^0 = 1,82 \text{ \AA}$ ). Нами синтезированы составы сложных боратов SrMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:yEu<sup>3+</sup> и Sr<sub>2</sub>MgB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:yEu<sup>3+</sup> (y=0,05; 0,1; 0,2).

Методом ДСК в интервале температур 40 – 1300°C изучено термическое поведение допированных боратов и определены их температуры плавления и кристаллизации.

Исследованы спектры фотолюминесценции и диффузного отражения образцов синтезированных составов. Установлено, что спектры фотолюминесценции полностью соответствуют спектрам Eu<sup>3+</sup> и обусловлены энергетическими переходами из возбужденного уровня <sup>5</sup>D<sub>0</sub> на <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 0, 1, 2, 3 и 4), а спектры диффузного отражения подтверждают наличие люминесцентной составляющей в синтезированных составах.

Проведены измерения яркости полученных люминесцентных материалов (рисунок 1).

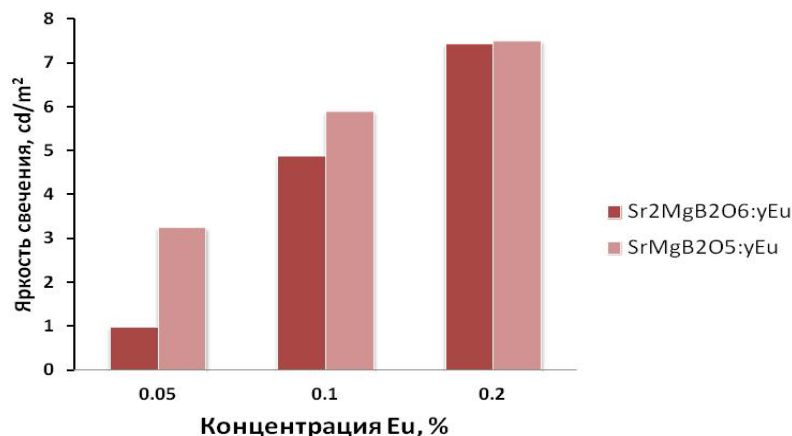


Рисунок 1 – Зависимость яркости свечения образцов люминесцентных материалов от содержания  $\text{Eu}^{3+}$

### Литература

1. Ершов, Д.С. Сложные бораты Mg-Sr, допированные ионами РЗЭ: синтез и исследование / Д.С. Ершов и др. // Материалы международной конференции «Стекло: наука и практика» GlasSP. – 2017. – С.128–129.
2. Guo, R. Photoluminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{MgB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor under near-UV excitation / R. Guo // Solid State Sciences. – 2015. – Vol.50. – P. 65–68.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АМИНА, ПЕРЕХОДНЫХ БИОМЕТАЛЛОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Кондратенко Ю.А.*

*Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов*

*Руководитель: д.х.н. Кочина Татьяна Александровна*

Внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амина (ТЕА) широко известны как атраны и характеризуются уникальной трициклической структурой и биологической активностью широкого спектра действия. К атранам относятся металлатраны (силатраны, герматраны и др.), протатраны (трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли) и комплексы ТЕА с солями металлов. Протатраны принадлежат к классу протонных ионных жидкостей, обладающих большими перспективами применения в различных областях науки и техники. Ранее нами был получен и исследован комплексом физико-химических методов ряд новых

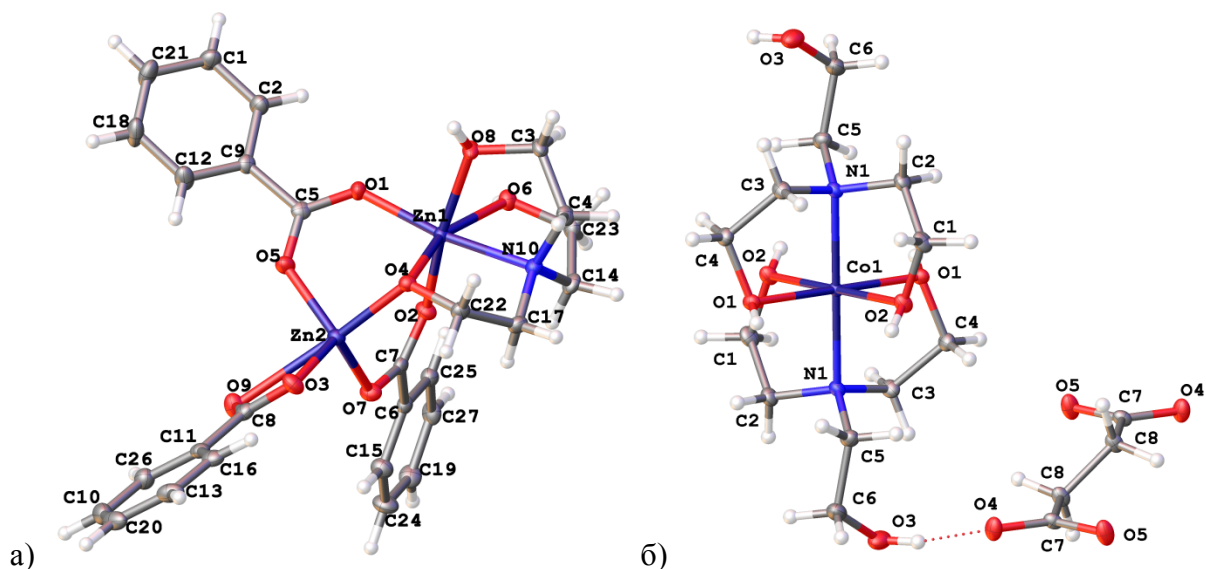
ионных жидкостей на основе трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот [1, 2].

С целью получения новых биологически активных соединений, относящихся к классу атранов, было исследовано взаимодействие ТЕА с солями переходных биометаллов (Cu(II), Zn(II), Co(II)). Взаимодействием ТЕА с бензоатом цинка в метаноле был получен биядерный смешанно-лигандный комплекс  $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$  (рис. 1а). Образование комплекса сопровождается диссоциацией ТЕА по одной из гидроксиэтильных ветвей. Атомы цинка связаны через депротонированную ветвь ТЕА и два  $C_6H_5COO$  лиганда. Координационный полиэдр  $Zn1$  соответствует искаженному октаэдру ( $ZnNO_5$ ), а геометрия второго атома  $Zn2$  наиболее близка к тригонально-бипирамидальной [3].

Взаимодействием ТЕА с солями Co(II) и Cu(II) был синтезирован и охарактеризован ряд катионных моноядерных комплексов, состоящих из  $[M(TEA)_2]^{2+}$  катионов и анионов карбоновых кислот ( $O_2C(CH_2)_2CO_2$ ;  $C_6H_4(OH)CO_2$ ,  $C_6H_5CHCHCO_2$ ). Во всех этих комплексах центральный атом металла координирован двумя молекулами ТЕА через атом азота и два атома кислорода. Третья гидроксиэтильная ветвь ТЕА не участвует в координации с металлом. Координационный полиэдр  $M(II)$  соответствует искаженному октаэдру  $MN_2O_4$ -типа. Молекулярное строение комплекса  $[Co(TEA)_2](O_2C(CH_2)_2CO_2)$  по данным РСА представлено на рисунке 1б. Методом UB3LYP/aug-cc-pVDZ рассчитана равновесная геометрия кватерного и дублетного электронного состояния  $[Co(TEA)_2]^{2+}$  катиона. Взаимодействием двух катионных комплексов  $[Co(TEA)_2](O_2C(CH_2)_2CO_2)$  и  $[Co(TEA)_2](NO_3)_2$  был получен и выделен смешанно-лигандный комплекс состава  $[Co_2(TEA)_2(NO_3)_2(O_2C(CH_2)_2CO_2)]$ . Согласно данным РСА каждый атом кобальта координирован атомом азота и тремя атомами кислорода тетраэдратного ТЕА, а также атомами кислорода  $NO_3$  и  $O_2C(CH_2)_2CO_2$  лигандов. Координационный полиэдр атомов Co(II) соответствует искаженному октаэдру  $CoNO_5$ -типа.

Биядерные димерные комплексы меди (II) состава  $[Cu_2(TEA)_2(X)_2](H_2O)$ , где  $X = C_6H_4(OH)CO_2$  и  $C_6H_5CHCHCO_2$ , были получены взаимодействием ТЕА с салицилатом и циннаматом меди (II) в водно-метанольной смеси. В обоих комплексах схожего строения каждый атом меди координирован атомом азота и тремя атомами кислорода тетраэдратного ТЕА, а также атомом кислорода салицилат (циннамат) лиганда. ТЕА диссоциирован по одной гидроксиэтильной ветви. Атомы меди связаны через две депротонированные гидроксиэтильные ветви двух молекул ТЕА. Геометрия атомов меди (II) соответствует искаженному октаэдру  $CuNO_5$ -типа.

Синтезированные комплексы ТЕА охарактеризованы методами РСА, ИК спектроскопии, элементного анализа, квантово-химическими методами и комплексным термическим анализом, исследовано их противомикробное действие.



**Рисунок 1.** Молекулярное строение комплексов  $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$  (а) и  $[Co(TEA)_2](O_2C(CH_2)_2CO_2)$  (б) по данным РСА

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ договора 10280 ГУ2015 от 16.06.2016).*

## Литература

1. Ю.А. Кондратенко, Т.А. Кочина, В.С. Фундаменский, Ю.Г. Власов, Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот, ЖОХ 85 (2015) 1978-1983, DOI: 10.1134/S1070363215120075.
2. V.S. Fundamensky, T.A. Kochina, Y.A. Kondratenko, A.A. Zolotarev, Yu.G. Vlasov, I.S. Ignatyev, Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction, Journal of Molecular Liquids 230 (2017) 113–120. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.111.
3. Y. Kondratenko, V. Fundamensky, I. Ignatyev, A. Zolotarev, T. Kochina, V. Ugolkov, Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine, Polyhedron 130 (2017) 176–183, DOI: 10.1016/j.poly.2017.04.022.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ Si-B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub>, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЛОКНАМИ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И ГРАФИТОМ

*Николаев А.Н.*

*Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов*

*Руководитель: Баньковская И.Б.*

**Цель работы:** Модифицирование стеклокерамического жаростойкого покрытия на основе композиции Si-B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> введением волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или графита для улучшения стойкости при термическом воздействии. Изучение морфологии полученных покрытий на атомно-силовом микроскопе.

В современной технике множество процессов происходит под воздействием высоких температур. Защиту от этого воздействия могут обеспечить, в частности, бор- и кремнийсодержащие покрытия. Работа является продолжением ранее проведенных исследований [1], где в качестве исходных компонентов используются бор- и кремнийсодержащие соединения, которые при окислении на воздухе при высоких температурах формируют стеклообразующий расплав, обеспечивающий капсулирование исходных компонентов. Ранее в работе [2] исследовалось влияние оксида алюминия на композицию кремний - борид циркония. Подложкой служил графит, и было показано, что данное покрытие сохраняет жаростойкость до 1400°C. Такие покрытия могут применяться для защиты графитовых тиглей, используемых при выплавке металлов, графитовых электродов, нагревательных элементов для электрических печей.

Покрытие получали шликерно-обжиговым методом и наносили на графит марки ГМЗ пористостью 20%, а также на высокоглинзёмную керамику (ВГК). Технологическая схема приготовления покрытий представлена в статье [3]. Исследовали составы с добавлением 5-15% волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% графита. Образцы проходили термообработку при следующих режимах: неизотермическом и изотермическом. В первом термообработка происходит при t=500-1300°C с шагом в 200°C, время выдержки образцов в печи 15 минут. После каждой температуры образцы вынимали из печи и взвешивали при комнатной температуре. Во втором режиме температура термообработки постоянна (1000, 1200, 1300°C), меняется лишь время нахождения образцов в печи. Суммарное время термообработки 90-120 минут.

При проведении термогравиметрического анализа образцов графита с покрытиями установлено, что независимо от количества введенного модификатора и его вида обеспечивается хорошая защита графита от выгорания. При 1000°C выгорание графита составляет от 0 до 36%, при 1200°C от 0 до 29%, при 1300°C от 0 до 18%. При этом прирост массы составляет от 1 до 7 мг/см<sup>2</sup>, от 10 до 13 мг/см<sup>2</sup>, от 5 до 17 мг/см<sup>2</sup>, соответственно.

Прирост массы при окислении покрытий на ВГК при температурах 1000 , 1200 и 1300°С составляет от 11 до 23 мг/см<sup>2</sup>, от 11 до 17 мг/см<sup>2</sup>, от 5 до 17 мг/см<sup>2</sup>, соответственно. Максимальный прирост массы (в основном за счет окисления ZrB<sub>2</sub>) наблюдается в первые 15 минут термообработки, а затем, как правило, имеет место постоянство массы в течение всего времени обжига. Понижение привеса после 30 мин, возможно, связано с улетучиванием газообразных продуктов из состава покрытия, либо с частичным выгоранием графита через дефекты покрытия. При этом наблюдается как уменьшение, так и увеличение прироста массы, связанное с частичным выгоранием графита и дальнейшим «залечиванием» поверхности покрытия. От 500 до 700°С, наблюдается максимальный прирост массы, поскольку при этих температурах успевает образоваться защитная стеклокерамическая пленка, состоящая из реакционным образом сформированного стекла и вновь образовавшихся кристаллических частиц.

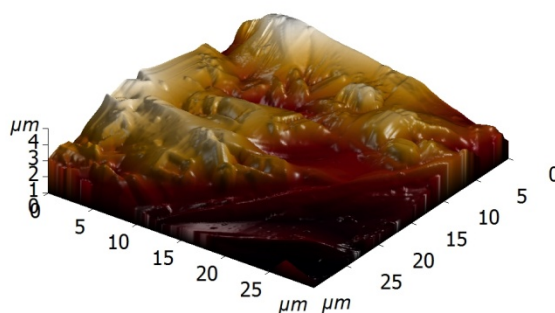
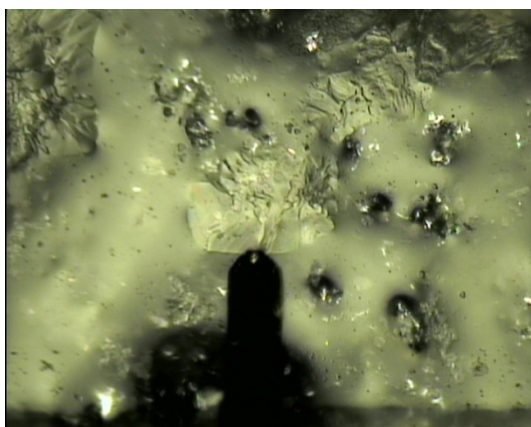


Рис. 1 Слева оптическое изображение поверхности образца с добавкой 15 % волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(увел. x200), справа АСМ - изображение образца

При введении волокон прирост массы образцов меньше из-за того, что при введении добавки в составе покрытия становится меньше окисляющихся компонентов (ZrB<sub>2</sub> и В<sub>4</sub>С), кроме этого на убыль массы образцов в ходе обжига влияет образование газообразных веществ при 1200°С. При увеличении температуры термообработки с 1000 до 1300°С количество остеклованных участков поверхности увеличивается, т.к. окисление при более высоких температурах проходит более активно.

Проведение исследования на атомно-силовом микроскопе показало, что поверхность образцов неоднородная – наряду с мелкокристаллической структурой наблюдаются остеклованные гладкие участки.

Введение волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не влияет на термостойкость покрытия, повышает его прочность и уменьшает стоимость.

Полученное стеклокерамическое покрытие может использоваться в химической, аэрокосмической, металлургической отрасли и электронике для защиты графита от выгорания. Кроме того, покрытие может быть использовано для защиты керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

### Литература

1. Баньковская И.Б., Сёмов М.П., Лапшин А.Е., Костырева Т.Г. Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 581 – 588.
2. Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Коловертнов Д.В. Влияние оксида алюминия на жаростойкость покрытий на основе композиции борид циркония-кремний // Физ. и Хим. Стекла 2016 Т. 42. № 1 С. 82-88
3. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиций Si — В— ZrB<sub>2</sub> в интервале температур 1000—1300 °С. Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. №3. С 409-416.

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА РЯД ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ SrO – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

*Морозов Н.А.<sup>1</sup>, Белоусова О.Л.<sup>1</sup>, Рахимова О.В.<sup>2</sup>*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия*

*<sup>2</sup> Санкт – Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ»*

Боросиликаты стронция обладают рядом уникальных физико-химических свойств, таких, как химическая и радиационная стойкость, жаропрочность [1, 2]. Их применяют для изготовления подложек радиоэлектронных устройств с заданными и очень точными электрическими характеристиками [3], также допускается использование их в качестве конструкционных материалов.

Традиционным методом получения данных материалов является метод твердофазных реакций, который отличается простотой исполнения. Однако, он требует больших временных и энергетических затрат, так как в процессе синтеза образование конкурирующих фаз затрудняет одновременное спекание и получение плотной керамики. В связи с этим возникает необходимость длительного, многоступенчатого изотермического обжига с промежуточным измельчением промежуточных продуктов.

В настоящей работе проведено исследование возможности понижения температур обжига при получении керамических образцов жидкофазным методом, определен их фазовый состав методом РФА и проведено сравнение электропроводящих свойств одинакового состава, но полученных различными методами синтеза – твердофазным и жидкофазным [4]. Измерение сопротивления образцов переменному току при частоте 40 кГц и напряжении 0,5В осуществляли двухконтактным методом, с помощью автоматического LCR-метра и универсальной ячейки.

В качестве реактивов использовали борную кислоту ( $H_3BO_3$ ), карбонат стронция  $Sr(CO)_3$  и оксид кремния  $SiO_2$  для твердофазного синтеза и нитрат стронция ( $SrNO_3$ ) и тетраэтоксисилан ( $(C_2H_5O)_4Si$ ), как носитель кремния в конечном растворе, для жидкофазного синтеза.

Были получены образцы 2 составов в разрезе  $Sr_2SiO_4 - Sr_3B_2O_6$ , 2 составов в разрезе  $Sr_2SiO_4 - Sr_2B_2O_5$  и соединение  $Sr_3B_2SiO_8$ . Составы и условия синтеза представлены в таблице 1.

Методом РФА определено, что, независимо от метода синтеза для разрезов  $Sr_2SiO_4 - Sr_3B_2O_6$  и  $Sr_2SiO_4 - Sr_2B_2O_5$  основными фазами являются крайние составы разреза. Соединение  $Sr_3B_2SiO_8$  впервые было получено из смеси  $Sr_2B_2O_5$  и  $SrSiO_3$  твердофазным методом при 1100 °С в течение 240 ч [5]. В случае жидкофазного синтеза появление рефлексов, относящихся к  $Sr_3B_2SiO_8$ , наблюдается при температуре 800 °С, 30 ч выдержки.

Таблица 1. Состав и условия синтеза образцов.

Концентрационный интервал фазовой диаграммы $SrO - B_2O_3 - SiO_2$	Содержание оксидов, мол.% $SrO / B_2O_3 / SiO_2$	Метод синтеза и условия термообработки	
		Твердофазный метод Температура, °С / время, ч	Жидкофазный метод Температура, °С / время, ч
Разрез $Sr_3B_2O_6 - Sr_2SiO_4$	73,6 / 21,57 / 4,83	1000 °С / 72 ч	800 °С / 30 ч; 1000 °С / 24 ч
	73 / 20 / 7		
Разрез $Sr_2B_2O_5 - Sr_2SiO_4$	66,6 / 26,3 / 7,1		
	66,6 / 28,6 / 4,8		
$Sr_3B_2SiO_8$	60 / 20 / 20		



Было установлено, что в разрезе  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$  при нагревании до  $500^\circ\text{C}$  образцов, полученных жидкофазным методом, наблюдается резкое увеличение проводимости (рисунок 1), что, скорее всего, связано с разложением кристаллогидрата гидроксида стронция, образовавшегося в результате взаимодействия несвязанного стронция с атмосферной водой и возрастанием измеряемой проводимости по кислороду. В образцах разреза  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$  подобного явления не наблюдается. В керамических материалах разреза  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$  и образцах состава  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  проводимость линейно изменяется с увеличением температуры.

Комплексный термический анализ для образцов керамики разреза  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$  показал наличие абсорбированной воды из воздуха (3,5–4,0 % от массы образца). Методом Веста – Таллона установлено, что в образцах керамики разреза  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$  в температурном интервале  $470\text{--}510^\circ\text{C}$ , при измерении на постоянном напряжении 0,5 В, происходит изменение типа проводимости с ионной на электронную и возрастает удельная проводимость от  $\sigma = 1,40 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  до  $\sigma = 16,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Погрешность измерений не превышает паспортной точности устройства – в 0,1%.

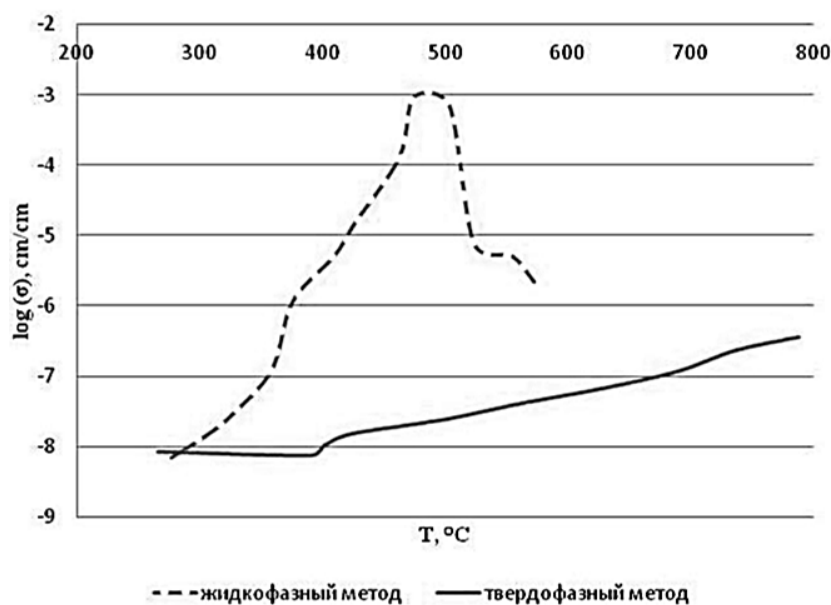


Рис. 1. Результаты исследования проводимости образцов.

## Литература

1. El-Batal, H. / Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of Ternary Borate Glasses. *Materials // Chemistry and Physics*. 3, 2003, стр. 677-686.
2. Kowal, T. / Some effects of  $\gamma$ -irradiation in soda-lime silicate glasses. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2 May 2000, Т. 166-167, стр. 490-494.
3. Корякова З.В. / Керамические материалы в СВЧ-технике // «Компоненты и технологии» – 2011. – Выпуск 5. – С. 92 - 100.

4. Морозов Н.А. / Особенности получения боросиликатов стронция золь – гель методом. // О.В. Рахимова, О.Л. Белоусова, В.Л. Уголков . GlasSP. Сборник тезисов. – 2017. – С. 136 - 138
5. Baylor R., Jr., Brown J. J., Jr. Subsolidus phase equilibria in the system SrO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. N 1–2. P. 21–23.

## **СОЗДАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Симоненко Т.Л.*

*Лаборатория неорганического синтеза*

*Руководитель: д.х.н. Шилова О.А.*

В последнее время в связи с постоянным ростом цен на традиционные источники энергии (уголь, нефть, природный газ) многие страны стали уделять значительное внимание развитию альтернативной энергетики, в частности водородной, основывающейся на создании электрохимических источников тока с применением топливных элементов. Благодаря высокой эффективности преобразования химической энергии в электрическую, толерантности к различным видам топлива и высокой экологичности наиболее перспективным типом таких энергогенерирующих устройств являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Для повышения экономической конкурентоспособности ТОТЭ на рынке, необходимо преодолеть ряд технических и технологических проблем и, в первую очередь, снизить их рабочую температуру до 600–700°C, обеспечив при этом высокую ионную проводимость используемых твердых электролитов. Перспективными с данной точки зрения являются электролитные наноматериалы на основе CeO<sub>2</sub> [1], не уступающие по своим электрическим характеристикам традиционно используемому ZrO<sub>2</sub> [2] и позволяющие повысить ресурс работы и упростить конструкционное исполнение топливной ячейки.

В связи с этим, целью данной работы является исследование и сравнительный физико-химический анализ влияния условий синтеза и химического состава на микро- и мезоструктуру нанопорошков и электротранспортные свойства керамики на основе твердых растворов в системе CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных с помощью методов совместного осаждения гидроксидов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей.

С использованием указанных методов были синтезированы высокодисперсные нанопорошки состава (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0,10; 0,15; 0,20) со средним размером ОКР ~ 7-10

нм ( $S_{уд} = 2,1-97,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и на их основе получены керамические наноматериалы (ОКР ~ 61-85 нм). Мезоструктура полученных нанопорошков, по данным МУРН, имеет двухуровневую иерархическую организацию. При этом первичные частицы нанопорошков, полученных методом совместного осаждения, обладают «диффузной» поверхностью, а при методе совместной кристаллизации – гладкой поверхностью. Второй структурный уровень состоит из поверхностно-фрактальных агрегатов размером  $\geq 120$  нм, плотность которых зависит от метода синтеза. Так, в случае метода соосаждения плотность фрактальных агрегатов выше по сравнению с методом кристаллизации. Установлена зависимость фазового состава, микроструктуры и электротранспортных свойств полученных образцов от содержания  $Y_2O_3$  в твердом растворе на основе  $CeO_2$  и метода синтеза. Показано, что в ряду  $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ) твердый раствор состава  $(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$  обладает наибольшей ионной проводимостью с числом переноса ионов  $t_i = 0,73$  ( $600^\circ\text{C}$ ). Увеличение концентрации оксида иттрия приводит к снижению ионной проводимости и увеличению энергии активации, что связано с образованием однократно заряженных квазихимических комплексов между ионом  $Y^{3+}$  и кислородной вакансией  $V_O^{\bullet\bullet}$ .

Выявлено, что метод совместного осаждения гидроксидов позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки и более плотную, малопористую керамику на их основе, обладающую электропроводностью в два раза выше, чем в случае совместной кристаллизации (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства керамических образцов состава  $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ )

X	$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{теор}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %*	$P_{\text{откр}}$ , %	ОКР, нм	$\sigma_i \cdot 10^{-2}$ , См·см <sup>-1</sup> (700°C)	$E_a$ , эВ
Совместное осаждение							
0,10	6,02	6,92	87	1,6	68	1,49	1,13
0,15	5,80	6,81	85	2,3	65	0,49	1,17
0,20	5,53	6,71	82	3,6	61	0,15	1,23
Совместная кристаллизация							
0,10	5,57	6,92	80	5,8	85	0,61	1,16
0,15	5,31	6,81	78	6,3	81	0,26	1,21
0,20	5,01	6,71	75	7,7	78	0,07	1,34

\*  $\rho_{\text{эксп}}$  – экспериментальная плотность;  $\rho_{\text{теор}}$  – теоретическая плотность;  $\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность;  $P_{\text{откр}}$  – открытая пористость;  $\sigma_i$  – величина ионной проводимости;  $E_a$  – энергия активации.

В результате было показано, что полученные керамические наноматериалы могут быть использованы в качестве эффективных объемных электролитов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Таким образом, синтез методом совместного осаждения обеспечивает достижение улучшенных значений рабочих характеристик,

удовлетворяющих критериям, предъявляемым к электролитным материалам для альтернативной энергетики: высокая плотность и доля ионной проводимости.

*Работа выполнена в сотрудничестве с научными коллективами лаборатории химии легких элементов и кластеров (ИОНХ РАН) и кафедры химии твердого тела (Институт химии, СПбГУ)*

### **Литература**

1. T. L. Egorova, M. V. Kalinina, E. P. Simonenko et. al, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016. V. 61, No. 9, pp. 1061–1069 ()
2. M. V. Kalinina, L. V. Morozova, T. L. Egorova et. al, Glass Physics and Chemistry, 2016. V. 42, No. 5, pp. 505–511.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОБОРАТА $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)$ МЕТОДАМИ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ И МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

***Бирюков Я.П.<sup>1</sup>***

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*Руководители: Бубнова Р.С.<sup>1,3</sup>, Вагизов Ф.Г.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup> *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

<sup>3</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

$\text{Fe}^{3+}_3\text{VO}_6$  (ромб. синг., пр. гр. *R<sub>3</sub>ma*) является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 508$  К, может применяться в качестве анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1, 2], электродов в газовых сенсорах [3]. Кристаллическая структура представляет собой каркас, сложенный искаженными октаэдрами  $\text{FeO}_6$ , которые связаны по вершинам и рёбрам между собой и с тетраэдрами  $\text{VO}_4$ , изолированными друг от друга [4].

В [5] было исследовано термическое поведение  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_4$  в интервале 20–900 °С. Выявлен затухающий с ростом температуры характер термического расширения (точка перегиба около 250 °С), что представляется необычным для собственно термического расширения и может быть связано с дополнительным процессом, сопровождающимся сжатием структуры (например, процессы изменения степени окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в случае присутствия  $\text{Fe}^{2+}$ , спинового состояния в. с.  $\rightarrow$  н. с.).

С целью исследования магнитной микроструктуры и распределения катионов Fe разной степени окисления по позициям в зависимости от температуры привлечен метод мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне 80–800 К. При  $T = 298$  К наблюдаются два секстета, относящиеся к атомам  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом окружении (позиции 4с и 8d), и один секстет малой интенсивности (незначительное (3%) количество примесного  $Fe_2O_3$ ). При более высоких температурах наблюдаются два перекрывающихся дублета.

Температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля (при  $T < T_N$ ) и изомерного сдвига для двух позиций убывают с ростом температуры. Зависимость от температуры квадрупольного расщепления  $\epsilon = \Delta_{12} - \Delta_{56}$ , где  $\Delta_{12}$  и  $\Delta_{56}$  – расщепления между секстетными линиями 1, 2 и 5, 6 соответственно, демонстрирует значительные изменения около 400 и 510 К, что связано со спин-переориентационным и «антиферромагнетик-парамагнетик» фазовыми переходами. Полученные для исследуемого в настоящей работе поликристаллического образца критические температуры близки к полученным для монокристалла в [6]. Температуры магнитных фазовых переходов близки к температуре (точке перегиба), установленной по данным терморентгенографии.

*Работа была выполнена в рамках гранта РФФИ 15-03-05845. Рентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## Литература

1. Jianliya Tian, Baofeng Wang, Fei Zhao, Xiao Ma, Yong Liu, Hua Kun Liu, Zhenguo Huang. Highly active  $Fe_3BO_6$  as an anode material for sodium-ion batteries // Chem. Commun. 2017. 53. P. 4698-4701
2. Shouli Li, Liqiang Xu, Yanjun Zhai, Hongxiao Yu. Co-pyrolysis synthesis of  $Fe_3BO_6$  nanorods as high performance anodes for lithium-ion batteries // RSC Adv. 2014. 4. P. 8245–8249
3. Ram S., Kumari K., Kotnala R.K. Synthesis of Norbergite  $Fe_3BO_6$  of Single Crystallites from a Borate Glass. Transactions of the Indian Ceramic Society. 2010. 69 (3). P. 165–170
4. White J.G., Miller A., Nielsen R.E.  $Fe_3BO_6$ , a borate isostructural with the mineral norbergite // Acta Cryst. 1965. 19. P. 1060–1061
5. Biryukov Ya.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Goncharov A.G. Synthesis and thermal behavior of  $Fe_3O_2(BO_4)$  oxoborate // Glas. Phys. Chem. 2016. V. 42. No. 2. P. 202–206
6. Wolfe R., Pierce R.D., Eibschütz M, Nielsen J.W. Magnetization and Mossbauer effect in single crystal  $Fe_3BO_6$ . Solid State Communications. 1969. 7. P. 949–952

# РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ДИЗАЙНУ И ПОЛУЧЕНИЮ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА Beta И НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю.*

*Лаборатория исследования наноструктур, ИХС РАН*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*Руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

В настоящее время многими учеными ведутся активные работы в области адресной доставки лекарств, которые будут точно попадать в цель, не нанося ущерб другим органам. Для этого необходимо создать «транспортное средство» для точной доставки лекарственного препарата в клетку, так как многие болезни (не только рак) зависят от нарушения внутриклеточных механизмов, повлиять на которые можно только доставив лекарство в клетку. Получение магнитных нанокomпозитов на основе пористых носителей является одним из возможных способов разработки систем адресной магнитоуправляемой доставки лекарственных препаратов.

В абсолютном большинстве работ, посвященных синтезу и изучению магнитовосприимчивых сорбентов, наночастицы магнетита получают путем соосаждения из растворов в присутствии матрицы. Такой метод приводит к получению наночастиц как в поровом пространстве матрицы, так и на ее поверхности. Это, в свою очередь, приводит к распределению частиц по размерам, низкой воспроизводимости результатов, окислению и коррозии частиц на поверхности матрицы в ходе последующей эксплуатации магнитного композита. При таком способе получения композитного материала частицы магнетита могут закупоривать поры цеолитных матриц и снижать сорбционную способность по отношению к лекарственным препаратам и сорбируемым ионам (рис. 1 а). Помимо традиционно используемых методов получения композиционных материалов, необходимы новые подходы для получения магнитовосприимчивых сорбентов. Одним из возможных подходов может быть гидротермальный синтез цеолитов с магнитным ядром, что позволит получить материалы с магнитными свойствами, высокой адсорбционной способностью, при этом отпадает проблема прочности закрепления магнетита на алюмосиликатном носителе и его окисления (рис. 1 б)

В качестве объекта исследования в представляемой работе выбран синтетический цеолит со структурой Beta. Цеолит Beta является одним из наиболее широкопористых цеолитов за счет присутствия в структуре 12-членных каналов (свободный диаметр внутренних каналов составляет 0.6-0.75 нм), что позволяет успешно стабилизировать в его структуре металлические наночастицы и адсорбировать различные ионы и небольшие молекулы.

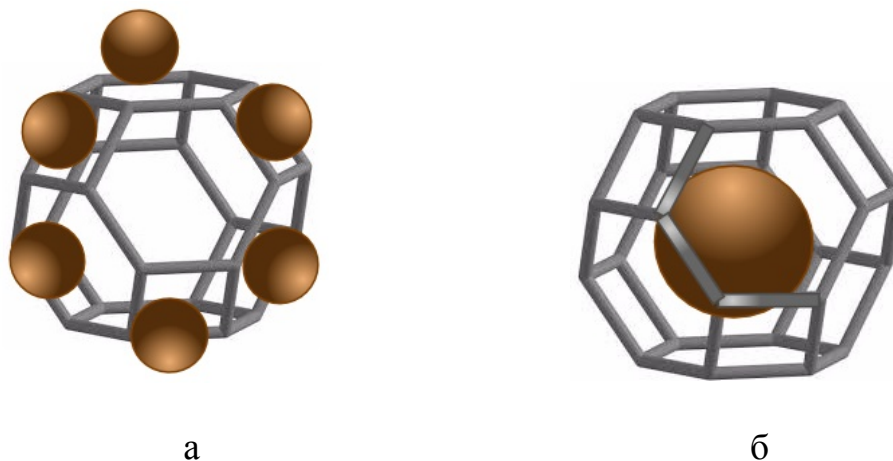


Рис. 1. Сравнение подходов к дизайну магнитных композитов на основе цеолитов: а – магнитные наночастицы располагаются на поверхности цеолита, б – магнитные наночастицы находятся внутри цеолита.

С целью подбора оптимального подхода, позволяющего решить поставленную задачу, а именно осуществить гидротермальный синтез наноразмерных цеолитов с магнитным ядром, в работе было использовано несколько различных методов получения наночастиц магнетита. Был использован традиционный метод щелочного гидролиза солей железа (II) и (III), а также гидротермальный способ синтеза. Для придания поверхности магнетита положительного заряда использовался катионный полимер (полидиаллидиметиламмоний хлорид). Композитный материал получали путем добавления наночастиц магнетита в гель цеолита, кристаллизация которого осуществлялась в гидротермальных условиях в стальных автоклавах.

В гидротермальных условиях получены нанокомпозиты на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита. Наночастицы, полученные различными способами и обладающие различными свойствами поверхности добавляли на стадии подготовки геля цеолита Beta, подвергаемого в дальнейшем гидротермальной обработке при 140 °С в течение 48 ч. Установлено, что поверхностная модификация наночастиц катионным полимером полидиаллидиметиламмония хлоридом позволяет значительно увеличить количество магнетита, внедряемого в структуру цеолита (до 40 мас. % по сравнению с 2-10 мас. % для немодифицированных частиц), а также получить цеолиты с магнитным “ядром”, то есть содержащие наночастицы внутри структуры цеолита. Показано, что допирование исходных гелей наночастицами магнетита позволяет получить магнитовосприимчивые цеолиты с размерами частиц 100-200 нм.

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОРТОФОСФАТОВ В СИСТЕМЕ

## LaPO<sub>4</sub>—DyPO<sub>4</sub> И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

*Калинина А.А.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

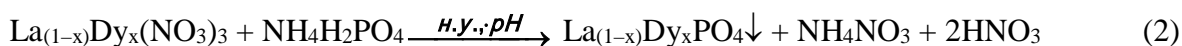
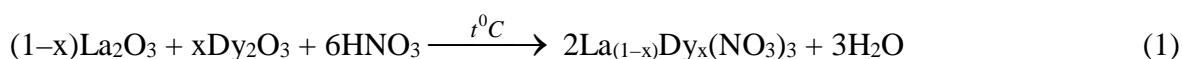
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

*Руководитель: Мезенцева Л. П.*

Для разработки безопасных хранилищ радиоактивных отходов (РАО) в настоящее время осуществляется поиск материалов, которые будут обеспечивать эффективную изоляцию РАО на стадии их переработки и длительного хранения в устойчивых отвержденных формах. Керамика на основе ортофосфатов РЗЭ рассматривается как перспективный материал-матрица для прочного связывания компонентов РАО с повышенным барьером безопасности по сравнению с уже освоенными в технологии материалами. Поэтому целью работы является получение минералоподобных фосфатных керамических матриц с усиленным барьером безопасности для иммобилизации отдельных изотопов, входящих в состав высокоактивных отходов (ВАО) и изучение их физико-химических свойств.

Фосфатные керамические образцы, как показали ранее проведенные исследования, обладают такими важными для этих целей свойствами как высокая химическая стабильность, термическая устойчивость, радиационная устойчивость, изоморфная емкость, а также низкие скорости выщелачивания, чтобы служить основой для включения ВАО.

В данной работе синтез нанопорошков La<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, где x = 0.0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 0.95, 1.0, проводили золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения (к раствору осадителя, однозамещенного фосфата аммония, медленно приливают раствор нитрата РЗЭ) при комнатной температуре и pH около 7 по реакционной схеме (1) и (2):



При этом оксиды предварительно обезвоживались при температуре 900°C в течение часа, растворяли в азотной кислоте при температуре ~ 80–90°C при постоянном перемешивании с помощью магнитной электрической мешалки. Далее растворы нитратов РЗЭ охлаждали до комнатной температуры и при постоянном перемешивании добавляли к раствору однозамещенного фосфата аммония. Для седиментации коллоидных частиц в раствор добавляли водный раствор аммиака; таким образом, кислый раствор доводили до pH ≈ 7–8. Уровень pH контролировали pH-метром.



Полученные осадки выдерживали в маточном растворе в течение суток, после чего промывали декантацией, отфильтровывали и сушили на воздухе при 110°C в течение 24 ч, затем размалывали в вибромельнице для устранения агломерации.

В работе исследован фазовый состав синтезированных наноразмерных порошков методом рентгенофазового анализа (РФА) и изучено их термическое поведение с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

Спеканием при температурах 1000°C, 1100°C, 1200°C и 1300°C (24 ч) наноразмерных порошков, предварительно обезвоженных при 850°C (2 ч), получены плотные керамические образцы (матрицы). Измерена их микротвердость в зависимости от температуры обжига, построены температурные зависимости для ряда образцов и оценена устойчивость керамических матриц к выщелачиванию в слабокислой водной среде.

Для изучения химической устойчивости керамических матриц к выщелачиванию образцы готовили в виде кубиков, которые обжигали при 1600°C (1 ч). Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ВСЕГЕИ) были определены концентрации лантана и диспрозия в контактном растворе после контактов образцов с раствором в течение 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток. На основании полученных данных рассчитана зависимость скорости выщелачивания (R) лантана и диспрозия от времени выдержки в контактном растворе в керамической матрице  $\text{La}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{PO}_4$

В результате показано, что керамические матрицы имеют плотную микроструктуру, термически стабильны как минимум до 1600°C, обладают высокой микротвердостью (например, 7.2–10.2 при 1000°C, 15.2–17.4 при 1200°C) и устойчивы к выщелачиванию в слабо кислых водных растворах.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект №15-03-04020)*

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

***Лач С.Ю.***

*Лаборатория химических проблем энергетики*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет Аэрокосмического приборостроения*

*Руководитель:., Соленая О.Я., Иванова А.В.*

В современном мире электроэнергия занимает важнейшее место в жизнедеятельности человека. Получение электроэнергии потребителем обеспечивается электроэнергетической

системой (ЭЭС), основной задачей которой является надежное и энергоэффективное снабжение потребителей электричеством, с учетом обеспечения необходимого качества энергии. ЭЭС состоит из нескольких групп элементов:

- основные (силовые) элементы – генерирующие агрегаты электростанций, преобразующие энергию воды или пара в электроэнергию; трансформаторы, автотрансформаторы, выпрямительные установки, преобразующие значения и вид тока и напряжения; линии электропередач (ЛЭП), передающие электроэнергию на расстояние; коммутационная аппаратура (выключатели, разъединители), предназначенные для изменения схемы ЭЭС и отключения поврежденных элементов;

- измерительные элементы и средства управления – трансформаторы тока и напряжения, предназначенные для подключения измерительных приборов, средств управления и регулирования, релейная защита, регуляторы, автоматика, телемеханика, связь, обеспечивающие оперативное и автоматическое управление схемой и работой ЭЭС.

Целью данной работы является моделирование аварийных режимов, протекающих в электроэнергетических системах, и проведение анализа изменения режимных параметров ЭЭС. В современных экономических условиях актуальность работы определяется появлением все большего числа новых потребителей, а также повышением ответственности энергоснабжающих организаций за качество, надежность и бесперебойность электроснабжения потребителей.

Для достижения поставленной цели необходимо провести обзор современного программного обеспечения, применяемого для моделирования различных режимов работы электрических сетей и разработать методику оценки изменения параметров режима.

Под режимом работы ЭЭС понимается ее состояние в заданный момент или отрезок времени. Режим определяется составом включенных основных элементов ЭЭС и их нагрузкой. Параметры режима характеризуют значения напряжений, мощностей и токов элементов, а также частоты, которые определяют процесс производства, передачи, распределения и потребления электроэнергии.

Большую часть времени ЭЭС работает в нормальном установившемся режиме, однако периодически в ней могут возникать аварийные режимы, которые могут быть вызваны короткими замыканиями или разрывами цепи передачи электроэнергии из-за внешних воздействий окружающей среды и повреждения электрооборудования. Данные режимы также могут быть инициированы ложными срабатываниями средств автоматической защиты или ошибками эксплуатационного персонала.

Для расчета режимов работы ЭЭС используется специализированное программное обеспечение. Данные расчеты необходимы для предотвращения перерывов в электроснабжении потребителя при возникновении аварийного режима на каком-либо участке

сети. Расчет всех вариантов вручную может занимать длительное время, поэтому в настоящее время его активно заменяют на машинный. Это позволяет не только сократить время, затрачиваемое на расчет, но и увеличить его точность.

Существуют следующие программно-вычислительные комплексы, предназначенные для электрических расчетов:

- SDO-6. Предназначен для решения задач анализа и синтеза, возникающих при исследовании установившихся режимов ЭЭС, а также может использоваться при эксплуатации и проектировании ЭЭС в рамках АСДУ, САПР и АРМ ЭЭС;

- ДАКАР. Предназначен для расчета и анализа установившихся нормальных, предельных и послеаварийных режимов работы электрических сетей напряжением  $0,4 \div 1150$  кВ, а также анализа устойчивости ЭЭС;

- RastrWin. Используется для решения задач расчета, анализа и оптимизации установившихся режимов ЭЭС;

- DIgSilent PowerFactory. Является комплексным инструментом для решения задач планирования, анализа и управления режимами электрических сетей и систем.

Объектом исследования для дальнейшего моделирования является схема электрической сети, снабжающая электроэнергией крупные потребительские подстанции промышленных и сельскохозяйственных потребителей напряжением 110 и 220 кВ.

Условно схема разделена на систему внешнего и внутреннего электроснабжения. Система внешнего электроснабжения питается по радиальной схеме на напряжении 220 кВ и включает в себя: источник питания, в качестве которого выступает трансформаторная подстанция (ТП) теплоэлектростанции; воздушные линии электропередач, выполненные проводами марки АС-240/56 с подвеской на опорах двумя одноцепными линиями; узловую понижающую распределительную ТП, которая выступает источником питания для сети внутреннего электроснабжения; комплекс устройств РЗА. Система внутреннего электроснабжения состоит из двух групп потребительских подстанций, каждая из которых питается на напряжении 110 кВ по замкнутой схеме от узловой двухтрансформаторной подстанции с автотрансформаторами типа АТДЦТН-125000/220/110/10. В первой группе потребителей используются двухобмоточные трансформаторы типа ТДН-32000/110/6(10), во второй – ТДН-16000/110/6(10).

Для обеспечения надежного электроснабжения на каждой потребительской подстанции установлены по 2 трансформатора с учетом резервирования. Для проведения автоматического перевода питания потребителей в случае аварийного отключения одного из силовых трансформаторов или ЛЭП в схеме электроснабжения предусмотрено наличие автоматических средств защиты – устройств автоматического ввода резерва (АВР) и

автоматического повторного включения (АПВ). При таких схемах подключения выполняются основные требования по надежности и безопасности электрической сети.

Для моделирования аварийных режимов данной электрической сети выбрано программное обеспечение DIgSilent PowerFactory, поскольку оно в полной мере позволяет: определять, измерять и упорядочивать варианты исследования; использовать основные численные методы; проводить расчеты и анализ уровня напряжения в узлах распределительной сети; определять нагрузки фидеров на основе данных по потокам мощности от источника питания до конечного потребителя; проводить расчеты гармоник и анализ качества электроэнергии; моделировать различные виды отказов электрической сети; учитывать экономические показатели для каждого из вариантов развития сети; имеет интегрированную интерактивную однолинейную графическую и информационную программную оболочку, базу данных элементов электрических систем и исходных параметров по типам оборудования [1].

В магистерской диссертации планируется с использованием данного программного обеспечения провести: полный расчет установившегося режима развернутой схемы электроэнергетической системы, моделирование аварийных режимов симметричного и несимметричного видов короткого замыкания на трех уровнях класса напряжений – 220, 110 и 6(10) кВ; проанализировать режимы работы и оценить соответствие показателей режимов схемы электроснабжения группы потребителей нормативным; разработать мероприятия по оптимизации режимов работы ЭЭС с учетом минимизации потерь активной мощности и отклонения напряжения на шинах потребителей.

### **Литература**

1. Гришанов С.А., Свищев Д.А. Исследование возможностей применения программного комплекса POWERFACTORY для анализа установившихся режимов и расчетов токов кз в электрических системах // Сб. докл. конф. ЗАВАЛИШИНСКИЕ ЧТЕНИЯ'16. 2016. С. 93-97.

# СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НА КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*Полякова У.В.<sup>1</sup>, Масленникова Т.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *СПб Государственный Технологический институт (ТУ), кафедра ИРРТ*

<sup>2</sup> *Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Руководитель: Синельщикова О.Ю.*

С развитием ядерной энергетики и родственных ей отраслей промышленности, загрязнение объектов окружающей среды радиоактивными ионами металлов стало серьезной экологической проблемой, которая несет угрозу здоровью людей, поскольку долгоживущие радионуклиды имеют тенденцию к накоплению, легко переносятся на большие расстояния и нередко включаются в биологический круговорот веществ. Поэтому особенно актуальна задача по разработке эффективных сорбирующих материалов, имеющих простой и дешевый метод получения, и надежно удерживающих выделенные из загрязненных растворов радионуклиды в виде удобном для длительного хранения, переработки или захоронения. Одним из классов таких сорбентов являются слоистые титанаты, которые обладают очень хорошей катионообменной способностью, связанной с большим дипольным моментом, возникающим между отрицательно заряженным слоем титан-кислородных октаэдров и положительно заряженными межслойными катионами. Этот эффект было предложено применять при очистке сточных вод для сорбции ионов тяжелых металлов и радионуклидов, а также органических красителей [1]. Однако большая часть публикаций посвящена натриевым и протонированным формам полититанатных материалов, тогда как ряд исследований [2, 3] указывают на большую сорбционную емкость калиевых полититанатов в отношении радиоактивных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Целью нашей работы являлось получение с использованием гидротермальной обработки наночастиц на основе полититанатов калия  $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ , допированных ионами различной валентности и исследование на них сорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$ .

Получение исходных смесей для гидротермального синтеза производилось осаждением гидроксидов с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$  из смесей водных растворов титанилхлорида ( $\text{TiOCl}_2$ ), и солей допирующих элементов –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Соотношения растворов выбиралось таким образом, чтобы содержание допирующего компонента в осадке составляло 5 мол. % в пересчете на соответствующие оксиды. Гидротермальная обработка производилась при температуре 170 °С в 10М растворе КОН. Соотношение воздушно-сухого порошка и щелочного раствора составляло 1 г на 10 мл раствора. После гидротермальной обработки образцы промывались

дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции, и просушивались при температуре 100 °С.

Для осуществления сорбции ионов стронция навеска исследуемых наночастиц в количестве 0,1 г заливалась 10 мл 0,1 М раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , после чего помещалась в термостат и выдерживалась при температуре 50 или 80 °С от 1 до 5 часов. После выдержки при заданной температуре раствор отделялся от нанотрубок фильтрацией с четырех кратным промыванием дистиллированной водой. Содержание стронция в полученных сливах определялось весовым методом [27], для чего он осаждался в виде карбоната добавлением 0,1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутствии аммиака. Осадок переносился на беззольный фильтр, и прокаливался при 1000°С до достижения постоянного веса для определения содержания SrO.

По результатам РФА (ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (JEOL-2100F, ФТИ РАН) в гидротермальных условиях, из осажденных гидроксидов, в зависимости от состава, кристаллизуются нанотрубки, нанослои или нанопроволки. Результаты их микрозондового анализа (EDX), подтвердили наличие в составе допирующих элементов, что указывает на изоморфное вхождение используемых компонентов в титан-кислородные слои. Допированные никелем нанотрубки по результатам ПЭМ имеют средний внешний диаметр 10 – 11 нм. и длину от 100 до 200 нм, удельная поверхность данного образца составила 301 м<sup>2</sup>/г (БЭТ, Quantochrome, Nova-1200e). В образцах, содержащих магний и алюминий наблюдаемый внешний диаметр нанотрубок составляет 8 нм (294 м<sup>2</sup>/г) и 5 – 6 нм (220 м<sup>2</sup>/г) соответственно, их длина меньше и они сильнее агломерированы. При введении Sr материал представлен агрегатами наноллистов толщиной 3-4 нм. Площадь удельной поверхности данного образца составила 266 м<sup>2</sup>/г. При допировании железом в используемых условиях кристаллизуются нанопроволки с длиной – 50-25 нм и диаметром 3-4 нм (286 м<sup>2</sup>/г).

Как видно из рис. 1 после двух часов контакта с нанотрубками, допированными алюминием, при 50°С устанавливается равновесие, соответствующее поглощению ионов стронция  $0,76 \cdot 10^{-3}$  моль/г. При повышении температуры до 80°С количество сорбированного стронция на нанотрубках, допированных алюминием составляет  $\sim 2,02 \cdot 10^{-3}$  моль/г, а максимально оно на Mg-содержащем образце  $\sim 3,65 \cdot 10^{-3}$  моль/г, что соответствует практически полному замещению ионов калия на стронций в процессе ионного обмена, лимитирующем данный процесс в рассматриваемых наноматериалах, если принять состав нанотрубок близким к тетратитанату калия ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ). Изменение морфологии полученных материалов меняет характер кривых сорбции. Переход при допировании железом от нанотрубок к нанопроволкам снижает сорбцию, а наноллисты, вероятно из-за сильной агломерации, реагируют с раствором  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  медленнее, и не достигают насыщения в исследованном временном интервале.

Замещение калия на стронций подтверждается рентгенофазовым анализом образцов нанотрубок на которых проводился эксперимент после прокаливания при температуре 950°С.

В образцах, помимо гексатитаната калия, основной фазы, кристаллизующейся при прокаливании нанотрубок (рис. 2) значительно увеличивается содержание рутила ( $\text{TiO}_2$ ) и отмечаются рефлекссы, соответствующие метатитанату стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ).

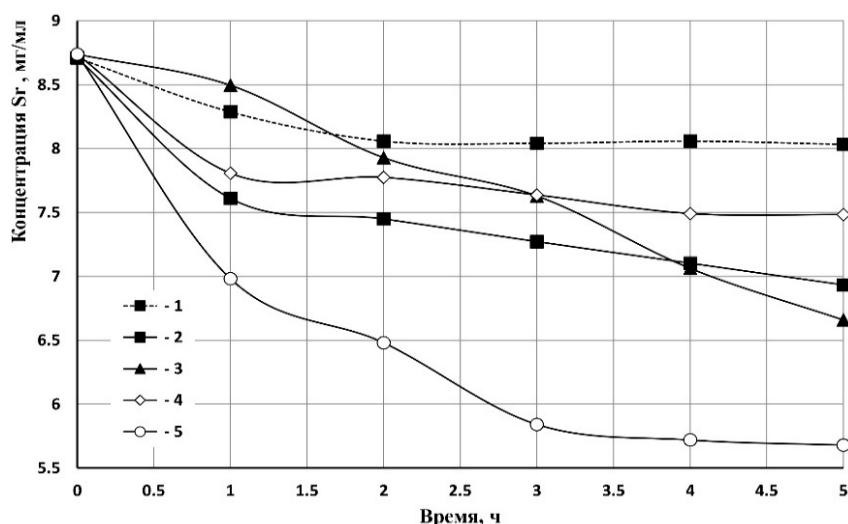


Рис. 1 – Кинетические кривые изменения концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в растворе при контакте с калий-титанатными наноматериалами, допированными Al (1, 2), Cr (3), Fe (4), Mg (5) при температуре 80°C (сплошная) и 50°C (пунктирная кривая)

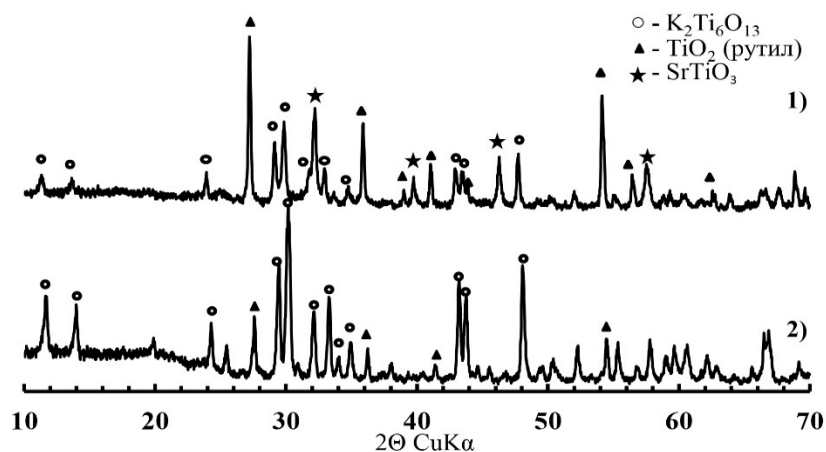


Рис. 2 – Дифрактограммы образцов нанотрубок, допированных алюминием после прокаливании при температуре 950 °С: 1) после проведения эксперимента по сорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , 2) до проведения сорбции

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60201 мол\_а\_дк)

## Литература

- Zhang, Y. Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review / Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, Y. W. L. Lim, W. Li, J. DENG, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai and Z. Chen // RSC Adv. – 2015. – DOI:10.1039/C5RA11298B.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ



*Поджарова Е.В.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Руководитель: Масленникова Т.П.*

Заполнение внутреннего канала нанотрубок остается одним из интереснейших вопросов, связанных с развитием нанотехнологий, поскольку в них можно не только "загонять" атомы и молекулы поодиночке, но и буквально помещать различные соединения. Как показывают прошлые эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, втягивая в себя вещество [1]. Таким образом, нанотрубки можно использовать как наноконтейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: ядовитых газов, компонентов отработавшего топлива и даже расплавленных металлов. Также нанотрубки являются адсорбентами при очистке воды [2].

Целью работы является изучение взаимодействия гидросиликатных нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  с водным раствором  $Pb(NO_3)_2$  при вариации температуры и давления.

Нанотубулярный  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  получали гидротермальным синтезом при температуре 350 °С и давлении 70 МПа в среде водного раствора NaOH (1 масс. %) в течение 24 часов. В качестве исходных компонентов использовали оксид магния и силикагель марки КГСМ в стехиометрическом соотношении 3 : 2 [1]. Раствор NaOH готовили непосредственно перед началом синтеза. Приготовленные из исходной смеси суспензии заливали в платиновые тигли, которые загружали в герметично закрывающиеся автоклавы из нержавеющей стали объемом 60-70 см<sup>3</sup>. Автоклавы помещали в печь, где выдерживали при заданной температуре. Необходимое давление создавали, регулируя температуру и степень заполнения автоклава водой, коэффициент заполнения взяли из таблицы Кеннеди [3]. По окончании синтеза продукты промывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции, после чего проводили их сушку при температуре 110-120 °С.

Для заполнения нанотрубок, растворы с концентрацией 0.01 М и 0.05 М нитрата свинца, готовили перед первым синтезом, и в дальнейшем хранили в колбах с резиновой пробкой в темном шкафу при комнатной температуре. Обработка нанотрубок этими растворами проводилась при различных температурно-временных параметрах: при температурах 50 °С, 80 °С и комнатной, продолжительностью 2, 4, 6, 8, 10, 20, 24, 48 ч, с постоянным перемешиванием (перемешиванием и дальнейшим отжигом) и без него, а также в гидротермальных условиях при температуре 180 °С, давлении 10 МПа, продолжительностью 2, 4, 20 и 24 ч.



В бюксы помещали навески нанотрубок массой 0.040 мг, 0.25 мг и 0.4 мг. Бюксы с нанотрубками заливали водными раствором нитрата свинца с соответствующей концентрацией и выдерживали при вышеперечисленных параметрах. По истечении времени выдержки бюксы доставали из печей, охлаждали, затем промывали материал дистиллированной водой, переливали всё в выпарительные чашки и высушивали при температуре 50 °С.

Готовые образцы изучали при помощи различных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ, ИК-спектроскопия, определение удельной поверхности по методу БЭТ, с помощью которых определяли химический состав, структуру и размеры синтезированных объектов.

В результате исследований установлена сохранность трубчатой морфологии частиц. Заполнение трубчатой матрицы нитратом свинца при повышении температуры и постоянном перемешивании идет более интенсивно. Также зафиксировано большее количество локализованного нитрата свинца в нанотрубчатой матрице по сравнению с такими же условиями (температура, концентрация соли и время воздействия), но без перемешивания.

Таким образом, можно утверждать, что добавление к температуре фактор постоянного перемешивания позволяет сократить время заполнения нанотрубок водным раствором нитрата свинца.

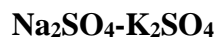
В гидротермальных условиях также происходит заполнение трубчатой матрицы, большая часть нитрата свинца превращается в оксиды ( $PbO_2$ ,  $PbO$ ) под действием температуры и давления.

Форма пиков полученных соединений (оксидов свинца) позволяет сделать вывод, что данные частицы находятся в нанометровом размерном диапазоне. Этот факт свидетельствует о том, что наночастицы находятся либо на поверхности гидросиликата в межфибрильном пространстве нанотрубок, а также располагаться внутри канала и в межслоевых пространствах наносистема.

## Литература

1. Короткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов  $(Mg, Fe, Co, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$  / Э.Н. Короткова [и др.] // Физика и химия стекла. - 2010. - Т. 36, № 1. - С. 69-78.
2. Xiao-Kun She, Xia Wang, Jia-Bin Zhou, Ru-Song Zhao. Journal of Chromatography A, 2015, 1423, 31–38.
3. Kennedy, G.C. Pressure-Volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures / G.C. Kennedy // Am. Jour. Sci. - 1950. – V. 248. - P. 540–564.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ



*Сапрыкина О.Ю.*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*Руководитель: Бубнова Р.С.*

Сульфаты натрия и калия имеют широкое применение, они традиционно используются для изготовления материалов и химических реактивов – синтетических моющих средств, стекол, удобрений [1]. В литературе описано несколько фазовых переходов сульфатов натрия и калия, происходящих в синтетических соединениях с изменением температуры и химического состава [2, 3]. Наиболее перспективным методом изучения природы таких превращений является терморентгенография.

Методом терморентгенографии в широком интервале температур было выполнено исследование синтетических сульфатов ряда  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ . Для изучения термических фазовых превращений и расширения использовали механическую смесь сульфатов натрия и калия в пропорциях 3:1, 1:1 и 1:3. Все составы сульфатов (включая крайние члены ряда) были исследованы при нагревании до 800 °С и последующем охлаждении до комнатной температуры. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK $\alpha$ , 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °С, шаг 20 °С, средняя скорость нагревания 50 °/ч,  $2\theta=5\text{--}80^\circ$ . Обработку эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ [4].

После расчета параметров решетки при разных температурах, температурные зависимости параметров аппроксимировали в двух областях. На рис. 1 приведены графики зависимости параметров и объема ячейки  $P3m1$  и  $P6_3/mmc$  фаз различных образцов.

Видно, что фаза  $P6_3/mmc$  проявилась во всех образцах, в то время как фаза  $P3m1$  присутствует только в двойных сульфатах. На рисунке видно, что величины параметров и объема ячейки возрастают по мере увеличения содержания калия. Полученные результаты могут быть полезны при диагностике природных сульфатов.

В ходе работы впервые было изучено термическое расширение гомогенных и гетерогенных твердых растворов различного состава, а так же оценены пределы твердых растворов при замещении Na-K.

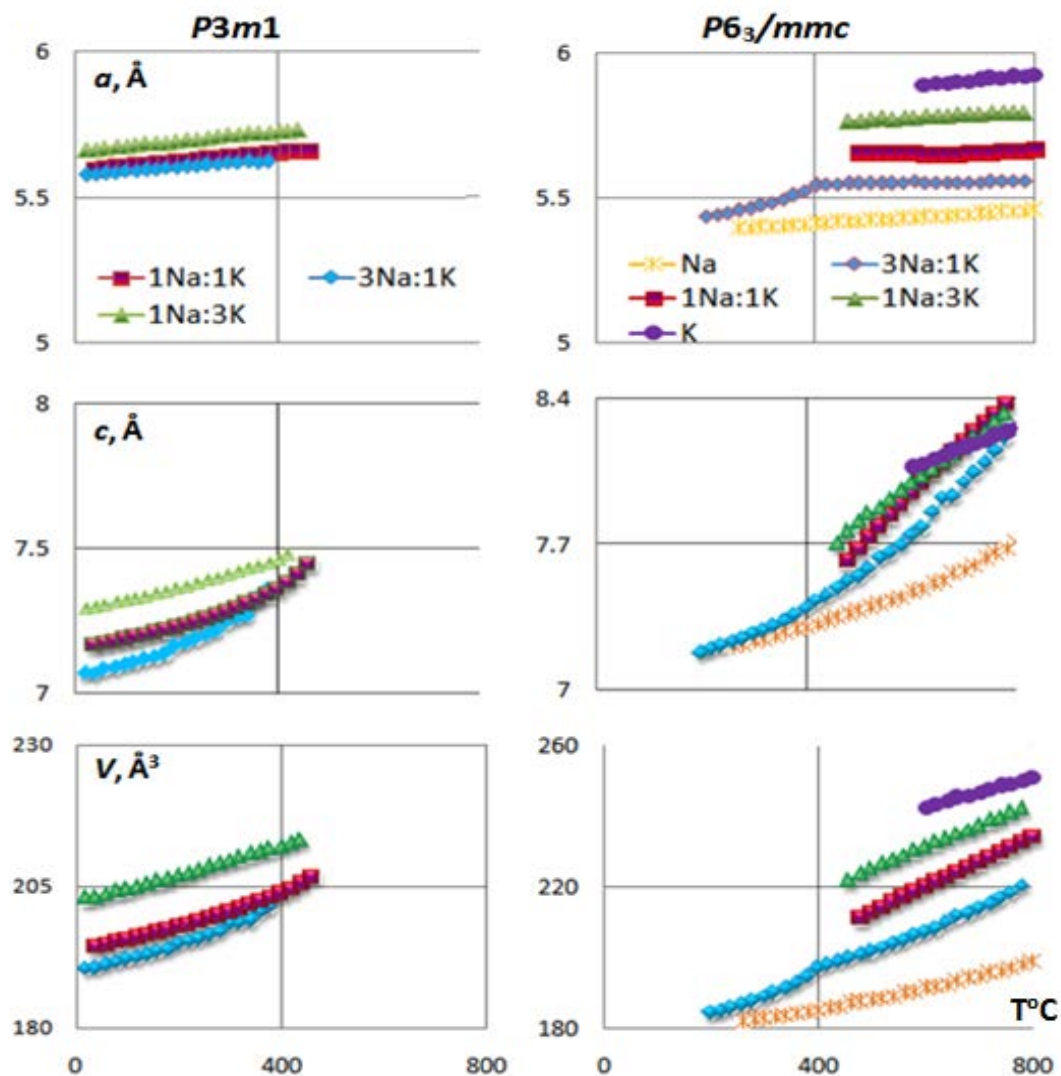


Рис. 1 Температурная зависимость параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  при охлаждении гомогенных фаз  $P3m1$  (слева) и  $P6_3/mmc$  (справа), полученных в результате нагревания в рентгеновской камере шихты составов:  $3Na_2SO_4:1K_2SO_4$ ;  $1Na_2SO_4:1K_2SO_4$ ;  $1Na_2SO_4:3K_2SO_4$ , а также  $Na_2SO_4$  и  $K_2SO_4$ .

## Литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 2. Пер. с нем. - М.: Мир, 1966. – 838 с.
2. Eysel W American Mineralogist, Volume 58, pages 736-747, 1973.
3. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. -288 с.
4. Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.

# ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО СУПЕРПРОТОННИКА $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*Дмитриева Н.В.*

*Лаборатория структурной химии оксидов*

*Руководители: Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия*

*<sup>2</sup> Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург*

Известно, что семейство  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $M\text{HSO}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) относятся к суперпротонникам [1,2,3].

Методом кристаллизации из концентрированного раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  выращен крупный монокристалл  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $4 \times 2 \times 0,5$  см.)

Фазовые переходы  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изучали методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV,  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ , 40 kV, 40 mA). Получены следующие результаты: при 50–60 °C переходит в  $\alpha\text{-NaHSO}_4$ ; приблизительно при температуре 140 °C  $\alpha\text{-NaHSO}_4$  переходит в  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

Для триклинного гидросульфата  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  определены параметры тензора термического расширения. Расширение максимально по оси тензора  $\alpha_{11}$ , вдоль направления [101], что коррелирует вдоль с направлением зигзагообразных цепей из полиэдров натрия, описанных в [4].

Рентгендифракционные исследования были выполнены в ресурсном центре СПбГУ.

## **Литература.**

1. В.В. Гребенев, И.П. Макарова. Суперпротонники – кристаллы с изменяющимися связями // Природа. 2013. №11. С. 10-18.
2. Лушников, С.Г. Колебательный спектр частично разупорядоченных сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и родственных соединений: диссертация ... д. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 18.11.2005: утв. 18.11.2005/ Лушников Сергей Герасимович. - Санкт-Петербург, 2004. - 282 с.
3. Swain et al. Analysis of Phase Transition Pathways in  $X_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $X = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ ): Variable Temperature Single-Crystal X-ray Diffraction Studies // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. № 11. P. 4411-4421.
4. Grimvall S. The Crystal Structure of  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Acta Chemical Scandinavica, 1971. V.25, P. 3213–3219.

# ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ РАБОТЫ СЛЕДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СЕЛЬСИНАХ И ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРАНСФОРМАТОРАХ

*Сенкевич А.К.*

*Лаборатория химических проблем энергетики*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет Аэрокосмического приборостроения*

*Руководитель: к.т.н., доцент Платонов В.П., д.х.н. Кручинина И.Ю.*

Актуальность работы связана с широким распространением электромеханических датчиков угла и поворота. Повышение точности передачи положительно повлияет на работу следящих систем. В различных отраслях промышленности, в системах автоматики и контроля часто возникает необходимость синхронного и синфазного вращения или поворота двух и более осей, механически не связанных друг с другом (например, на РЛС — радиолокационных системах с вращающейся антенной).

Простейший сельсин состоит из статора с трехфазной обмоткой (схема включения — треугольник или звезда) и ротора с однофазной обмоткой. Два таких устройства электрически соединяются друг с другом одноименными выводами — статор со статором и ротор с ротором. На роторы подается одинаковое переменное напряжение. При таких условиях вращение ротора одного сельсина вызывает поворот ротора другого сельсина. При повороте одного из сельсинов (сельсин-датчика) на определенный угол в нем наводится ЭДС, отличная от первоначальной. Поскольку сельсины (их роторы) соединены, то эта же ЭДС будет возникать и во втором сельсине (сельсин-приемнике), и он отклонится от первоначального положения на тот же угол.

Индикаторный режим используется при отсутствии другого исполнительного двигателя. Синхронизирующий момент между валами сельсина- датчика и сельсина-приемника создается при наличии некоторого пространственного угла  $V=V_D-V_n$ , называемого углом рассогласования. Появляющиеся при этом ЭДС обеспечивают протекание тока по обмоткам синхронизации датчика и приемника. В результате в сельсине- приемнике возникает момент, старающийся повернуть его вал на угол равный углу поворота датчика. Из-за наличия механической нагрузки на валу приемника угол рассогласования, как правило, больше нуля.

В трансформаторном режиме к ведомой оси приложен значительный момент сопротивления. Поэтому угол рассогласования отрабатывается в этом случае с помощью исполнительного двигателя. Появляющееся в обмотке возбуждения выходное напряжение подается через усилитель на обмотку исполнительного двигателя. Сельсины могут работать в режиме поворота и в режиме вращения. В первом случае имеем статическую ошибку системы синхронной связи, а во втором ошибка рассогласования определяет динамическую точность системы.

Синхронная передача характеризуется статической и динамической точностью передачи угла; величинами удельного синхронизирующего момента и максимального синхронизирующего момента при наибольшем угле рассогласования; максимальной скоростью вращения сельсинов и временем успокоения ротора приемника при скачке поворота ротора датчика. В зависимости от класса точности статическая ошибка сельсинов составляет  $\square 0,25..2,5^\circ$ .

Погрешность при работе сельсинов в индикаторном и трансформаторном режимах вызывается электрической, магнитной и механической асимметрией датчика и приемника, обусловленными технологическими причинами, влиянием высших гармоник в кривой НС ротора, влиянием сопротивления линии связи, изменением напряжения питающей сети и др. Кроме того, при работе сельсинов в трансформаторном режиме погрешность в работе сельсинов может быть вызвана тормозным моментом на валу приемника.

Устранить технологические погрешности можно, обеспечив высокую точность штамповки листов ротора и статора и сборки их пакетов, строгую концентричность цилиндрических поверхностей ротора и статора (равномерность воздушного зазора, тщательную балансировку ротора и пр.). Уменьшить высшие гармоники в кривой НС ротора можно применением синусных (точных) обмоток. При работе сельсинов в трансформаторном режиме весьма важно, чтобы при  $V=0$  было мало остаточное напряжение в выходной обмотке (нулевой сигнал). В современных сельсинах благодаря высокому качеству изготовления и использованию точных обмоток удается уменьшить нулевой сигнал до  $0,2..0,3\%$ .

Для уменьшения влияния контактов на работу сельсинов и снижения трения в их подвижных частях стремятся по возможности уменьшить число скользящих контактов.

Также причиной погрешности является механический момент от силы трения в подшипниках. В машинах и исполнительных механизмах для опор роторов, как правило, используются либо подшипники качения, либо гидродинамические подшипники жидкостного трения. Каждое из этих решений имеет свои преимущества, недостатки и область рационального применения. Однако ни одно из них не обеспечивает желаемых высоких характеристик, надежности, безопасности, ресурса, КПД, малых потерь на трение и др. Все виды подшипников имеют ограничения по скорости вращения, нагрузкам, тепловым напряжениям, виброхарактеристикам и т.п.

Альтернативным решением для создания эффективной конструкции или разгрузки подшипников качения и скольжения является «магнитный подвес», в котором ротор поддерживается в рабочем зазоре силами электромагнитной системы.

Основные преимущества электромагнитных подшипников: отсутствие момента сухого трения; исключение маслосистемы; управляемость характеристик жесткости и

демпфирования; снижение уровня вибраций; высокая долговечность; снижение затрат на эксплуатацию, обслуживание и ремонт; возможность работы в вакууме и агрессивных средах.

Вывод. Рассмотрены устройство и принцип действия электромеханических датчиков угла, выявлены основные причины погрешности, предложены возможные решения и улучшения.

## ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОГО ГЕТЕРОПОЛИАНИОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К *PARAMECIUM CAUDATUM*

*Магомедова О.С., Шевченко Д.С.*

*Аналитическая лаборатория кафедры ФХ ЛЭТИ*

*Руководитель: к.х.н., доцент Рахимова О.В. к.х.н., Цыганова Т.А.*

Традиционно гетерополисиоединения, к которым относится кремнемолибденовый гетерополианион (ГПА), применяются в биологической химии как осадители протеинов, алкалоидов и пуринов [1, 2]. Благодаря высокой биологической активности ПОМ, в последнее время изучается возможность их применения в качестве антибактериальных [3 – 4] и противоопухолевых препаратов [5, 6].

Первые исследования антивирусной активности ПОМ были проведены ещё в 1988 году при тестировании препаратов, содержащих полианион  $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ , на человеке [7]. В последствие в лабораторных условиях изучалось воздействие ПОМ на возбудителей гриппа, лихорадки Денге, на вирус атипичной пневмонии, ВИЧ-19 и вирус герпес-симплекс [8].

Целью настоящей работы было изучение биологической активности водных растворов кремнемолибденового ГПА по отношению к *Paramecium caudatum* биотестовым методом определения токсичности водных вытяжек. Параметры поведенческой тест-реакции хемотаксиса инфузорий фиксировались с помощью прибора “Биотестер-2”.

Объектами исследования были лабораторно-чистые штаммы инфузорий-туфельек *Paramecium caudatum*, культивированные в минеральной среде Лозина-Лозинского по методике кормления воздушно-сухими пекарскими дрожжами. Температура культивирования составляла  $20 \pm 5$  °С при значении показателя рН 6,8 – 7,0. Перед началом эксперимента культуру отмывали для очистки инфузорий от продуктов метаболизма и остатков дрожжей. При отмывании использовалась реакция отрицательного геотаксиса.

Методика эксперимента. Метод определения токсичности основан на способности тест-объектов реагировать на присутствие в водных вытяжках веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций этих

веществ, избегая их вредного воздействия. Подобный градиент создается путем наслоения в вертикальной кювете на взвесь инфузорий, находящихся в загустителе испытуемой жидкости. При этом в измерительной кювете образуется стабильная граница раздела, сохраняемая в течение всего времени биотестирования. Эта граница не препятствует свободному перемещению инфузорий в предпочтительном для них направлении и при этом предотвращает перемешивание жидкостей из нижней и верхней зон. После создания в кювете двух зон в течение 30 минут происходит перераспределение инфузорий по зонам. Важная особенность поведенческой реакции инфузорий — массовое перемещение организмов в верхние слои жидкости. В случае, если анализируемая проба не содержит токсических веществ, в кювете будет наблюдаться концентрирование клеток инфузорий в верхней зоне. Наличие в анализируемой пробе токсических веществ приводит к иному характеру перераспределения инфузорий в кювете, а именно: чем выше токсичность пробы, тем меньшая доля инфузорий перемещается в верхнюю зону (анализируемую пробу).

Критерием токсического действия является значимое различие в числе клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы в пробе, не содержащей токсических веществ — (контроль, в основе которого лежит минеральная среда Лозина-Лозинского), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в анализируемой пробе — (опыт).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Было проведено две серии экспериментов с разной первоначальной концентрацией инфузорий: 500 и 1500 кл/мл, что позволило выяснить не только общую картину хемотаксической реакции инфузорий, но внутрипопуляционную реакцию взвеси при условиях воздействия на нее токсиканта.

Количественная оценка параметра тест-реакции, характеризующего токсическое действие, производится путем расчёта соотношения числа клеток инфузорий, наблюдаемых в контрольной и анализируемой пробах, и выражается в виде безразмерной величины — индекса токсичности (Т).

Результаты эксперимента - зависимости индекса токсичности от кратности разбавлений водных растворов кремнемолибденового ГПА - представлены на рис. 1.

Из приведенной выше диаграммы (рис. 1), можно сделать вывод о том, что происходит полное подавление биологической активности инфузорий в водных растворах кремнемолибденового ГПА с кратностью разбавлений 1, 10 и 100 раз, что соответствует высокому уровню токсичности.



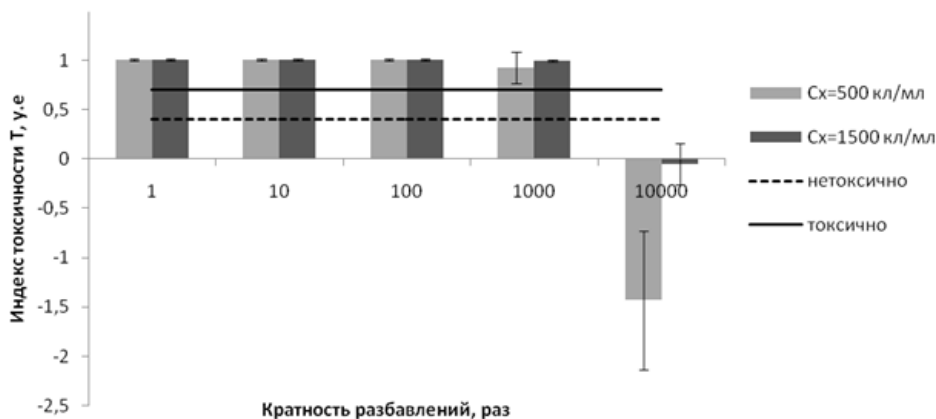


Рисунок 1 - Зависимость индекса токсичности от кратности разбавлений водных растворов кремнемолибденового ГПА.

При кратности разбавлений в 10000 раз водного раствора кремнемолибденового ГПА наблюдается допустимая степень токсичности, что говорит об отсутствии подавления биологической активности клеток. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что при проведенных разбавлениях изменяется водородный показатель рН среды в водных растворах, содержащих кремнемолибденовый ГПА, что приводит к образованию лакунарных насыщенных молибденовых гетерополианионов[9]

Несмотря на общее подавление биологической активности инфузорий водным раствором кремнемолибденового ГПА, был установлен концентрационный интервал жизнеспособности инфузорий *Paramecium caudatum* в водных растворах кремнемолибденового ГПА.

### Литература.

1. Geisenger, K.R., Batsakis, J.G., Bauer, R.C. Serum uric acid / K.R. Geisenger, J.G. Batsakis, R.C. Bauer // Am. J. Clin. Path. – 1979. – v. 72. – P. 330–336.
2. Negrin, A. Measurement of Cholesterol in Tissues with Phospho-6-tungstic-12-molybdic Acid / A. Negrin // Clin. Chem. – 1969. –v. 15(9). – P. 829–838.
3. Judd, D.A. Polyoxometalate HIV-1 protease inhibitors. A new mode of protease inhibition / D.A. Judd, J.H. Nevins, N. Nevins, J.P. Snyder, D.C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R.F. Schinazi, C.L. Hill // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – №123. – P. 886–897.
4. Flutsch, A. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates / Andreas Flutsch, Thilo Schroeder, Markus G. Grutter, Greta R. Patzke // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2011. – №21. – P. 1162–1166.
5. Prudent, R. Identification of Polyoxometalates as Nanomolar Noncompetitive Inhibitors of Protein Kinase CK2 / R. Prudent, V. Moucadel, B. Laudet, C. Barette, L. Lafanechère, B. Hasenknopf, J. Li, S. Bareyt, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, P. Gouzerh, C. Cochet. // Chemistry & Biology. – 2008. – Volume 15, Issue 7. –P. 683–692.

6. Yanagie, H. Anticancer activity of polyoxomolybdate / H. Yanagie, A. Ogata, S. Mitsui, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi / Biomed. Pharmacother. – 2006. – vol. 60 (7). – Pp. 349–352.
7. Rhule, J.T. Polyoxometalates in medicine / J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi // Chem. rev. – 1998. – Vol. 98. № 1. – P. 327–358.
8. Polyoxometallates fonctionnalisées : de l'assemblage supramoléculaire vers les nanobiotechnologies. Habilitation à diriger des recherches / B. Hasenknopf. – Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2005. – 160 p.
9. Никитина, Е.А. Гетерополисоединения / Е.А. Никитина. – М.: Госхимиздат, 1962. – 422 с.

## **ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОСТИ И ПОРИСТО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ Beta НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ**

*Бидюк В.Н., Ульянова Н.Ю.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*Руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

Исследование наноразмерных структур одна из наиболее интересных и развивающихся областей науки об изучении твердого тела. Наноразмерные цеолиты не имеют природных аналогов, и получать их возможно только в лабораторных условиях. Важной отличительной чертой синтетических цеолитов является возможность регулирования и варьирования химического состава и геометрических параметров пор кристаллов. Повышенный интерес к наноматериалам можно объяснить их высокой удельной поверхностью, особенной морфологией и размером, широко развитой системой пор и каналов. Переход к размерам, всего на один-два атома превышающих молекулярный, приводит к существенным изменениям свойств цеолитов, что расширяет спектр их возможного применения. Преимущества наноцеолитов по сравнению с цеолитами больших размеров заключаются в больших внешних поверхностях и коротких путях диффузии. Данные параметры имеют большое значение для ионного обмена.

В качестве предмета исследования был выбран цеолит со структурой Beta. Это высоко кремнеземистый кристаллический алюмосиликат, структура которого состоит из двух видов 12-членных колец, а сам цеолит обладает широко развитой системой пор и каналов. Данный синтетический цеолит получается гидротермальным способом в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами при высоком давлении.

Задачей данной работы является создание цеолитов со структурой Beta разного размера и пористости, исследование их физико-химических свойств, а также определение зависимости сорбционных свойств и биологической активности от пористо-структурных характеристик и размерности цеолитов.

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, исследования дзета-потенциала поверхности образцов. Была изучена сорбционная способность по отношению к ионам свинца и тиамину гидрохлориду. В ФГБУН Институте экспериментальной медицины были проведены измерения гемолитической активности образцов в отношении эритроцитов человека.

Исследуемые цеолиты различных размеров были получены в гидротермальных условиях. Путем варьирования условий синтеза были получены цеолиты со структурой Beta размерами 350, 250 и 140 нм. Все синтезируемые цеолиты имели одинаковый отрицательный дзета-потенциал поверхности – около – 30 мВ и характеризовались одинаковой пористой структурой (диаметр пор не превышал 1 нм). Кроме того, были получены образцы микро-мезопористых образцов Beta с повышенной пористостью (диаметр пор достигал 8 нм).

Результаты исследований сорбционной емкости образцов различного размера представлены в таблице 1, а также на рис. 1.

Таблица 1 – Результаты сорбции на цеолите Beta на примере ионов свинца (II)

	Время сорбции - 5 минут		
	350 нм	250 нм	140 нм
Сорбционная емкость q, мг/г	0,1022	0,0647	0,0591

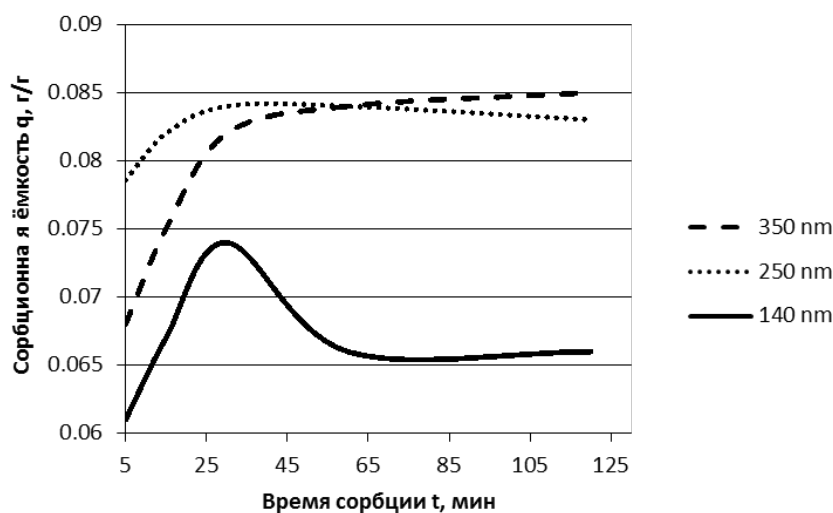


Рис. 1. Изменение сорбционной емкости цеолита Beta органических молекул тиамин гидрохлорида в зависимости от времени проведения сорбции.

По представленным выше данным можно сделать вывод, что с уменьшением размера частиц и увеличением времени сорбции сорбционная емкость уменьшается.

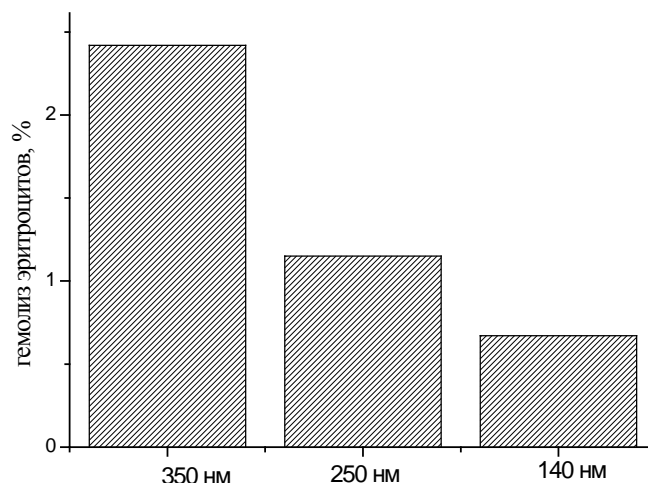


Рис. 2. Гемолиз эритроцитов человека (%), обработанных препаратами наночастиц цеолитов различного размера с концентрацией 1 мг/мл

Как видно из представленных данных, снижение размеров образцов цеолитов отрицательно сказывается на их сорбционной способности как по отношению к ионам свинца, так и к тиамину гидрохлориду. В тоже время, токсичность образцов на примере гемолитической активности значительно снижается по мере снижения их размеров. Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований в направлении использования наноцеолитов в медицине.

## СИНТЕЗ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

*Каранетьянец В.С.*

<sup>1</sup> СПб Государственный Технологический институт (ТУ), кафедра ИРРТ

<sup>2</sup> Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН

Руководитель: к.х.н. Синельщикова Ольга Юрьевна

Титанат бария  $BaTiO_3$  – традиционный электрокерамический материал, имеющий свойства как сегнето-, так и параэлектрика. Существуют как промышленные, так и

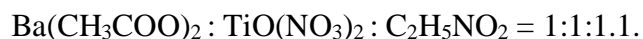
лабораторные способы его получения, однако большинство из них связано с процессами осаждения и гидролиза. В настоящее время, с возросшим интересом к композитным мультиферроикам – материалам сочетающим сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства возросла актуальность разработки методов синтеза  $BaTiO_3$  и его твердых растворов, через формирование органо-солевых композиций, которыми можно будет пропитывать пористую ферромагнитную матрицу, поэтому целью представленной работы являлось разработка синтеза твердых растворов метатитаната бария на основе цитратно-нитратной и глицин-нитратных методик.

В ходе работы для синтеза титаната бария и твердых растворов на его основе были использованы две различных композиции, роль органической составляющей в которых выполняли, лимонная кислота и глицин. Приготовление исходных смесей проводилось на основе гидратированного диоксида титана, необходимое количество которого, растворялось в 1.4 М растворе азотной кислоты с образованием раствора  $TiO(NO_3)_2$ . В первом случае в раствор титанил-нитрата вводились водные растворы азотнокислых солей бария и стронция, а также лимонная кислота, в соотношениях:



Количество вводимой лимонной кислоты определялось по уравнению окислительно-восстановительных реакций. Далее pH смеси доводилось до 6 добавлением раствора аммиака, при этом наблюдалось разделение фаз (белый осадок).

Так как использование в качестве органической составляющей лимонной кислоты приводило на стадии получения исходных композиций к разделению фаз для состава  $BaTiO_3$  был проведен эксперимент, в котором как реактивы использовались водные растворы титанил-нитрата, ацетата бария и глицина. Соотношения исходных компонентов в данном случае составило:



Разделения фаз в данном образце не наблюдалось.

После смешения, образцы помещали в термостат для удаления растворителя при 80 °С. Полученный гель нагревали в фарфоровых тиглях до температуры 650 °С с выдержкой при данной температуре 3 ч., при этом формировался объемный, пористый спек белого цвета.

По результатам рентгенофазового анализа после данного обжига основной фазой в серии с лимонной кислотой являлись твердые растворы титаната бария, но в небольшом количестве оставались примесные соединения (рис.1), поэтому синтезированные порошки прессовались и проводился дополнительный обжиг при температуре 950 °С с экспозицией 4.5 ч. При этом полностью проходила реакция формирования титаната бария, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рис. 2).

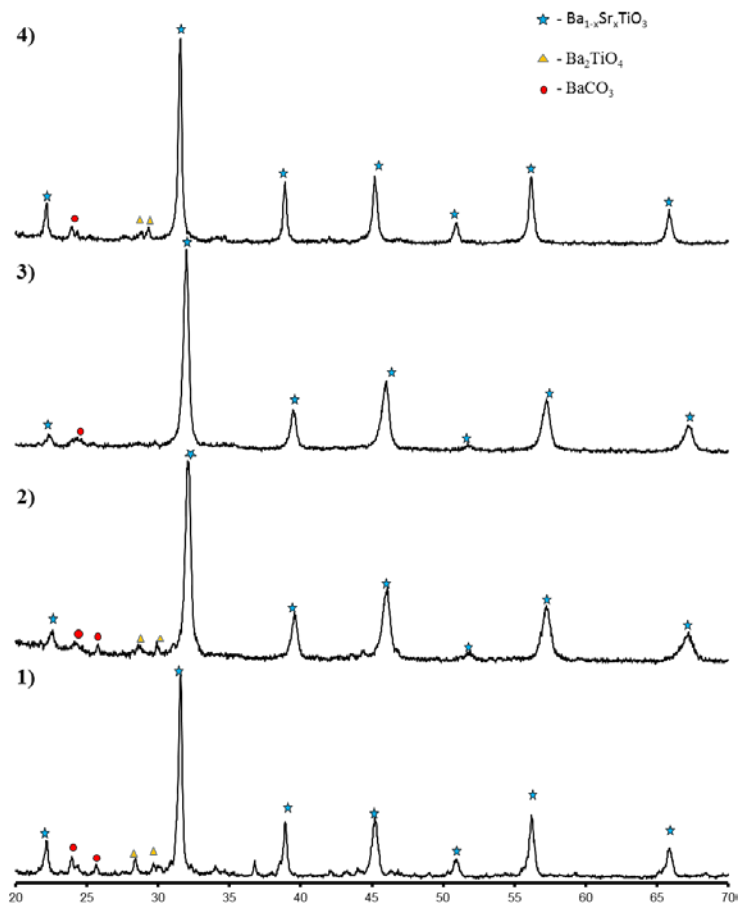


Рис. 1 Дифрактограммы образцов полученных обжигом при 650 °С с экспозицией 3ч. цитратно-нитратных композиций: 1)  $\text{BaTiO}_3$ ; 2)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; 3)  $\text{SrTiO}_3$  ; и композиции с глицином: 4)  $\text{BaTiO}_3$

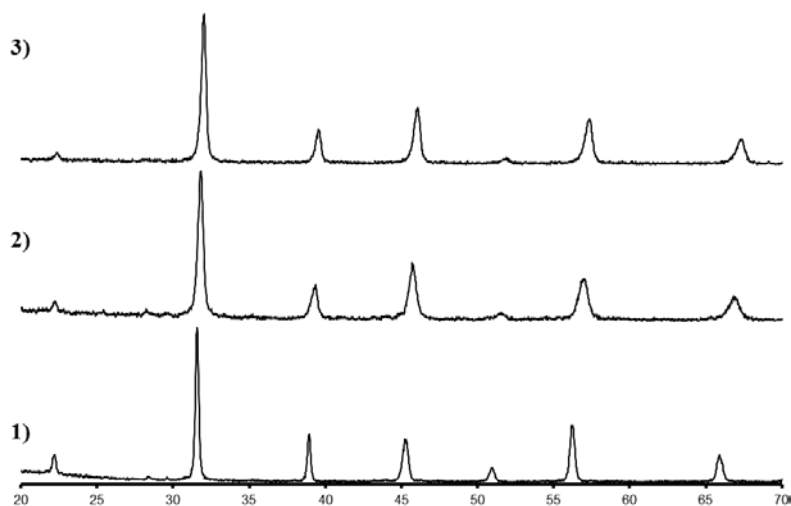


Рис. 2 Дифрактограммы образцов после дополнительного обжига при 950 °С с экспозицией 4.5ч. образцов состава: 1)  $\text{BaTiO}_3$ ; 2)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; 3)  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$

Для полученных твердых растворов были рассчитаны параметры элементарной ячейки. Как видно из рисунка 3 при увеличении содержания Sr наблюдается уменьшение размера ячейки, что соответствует уменьшению ионного радиуса щелочноземельного катиона. Для определения диэлектрической проницаемости полученных образцов на их торцевые грани

вжиганием серебрясодержащей пасты наносились электроды, измеренная емкость на частоте 50 Гц при комнатной температуре полученных плоских конденсаторов соответствовала диэлектрической проницаемости для состава  $\text{BaTiO}_3=1973$ , а для  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3=11639$

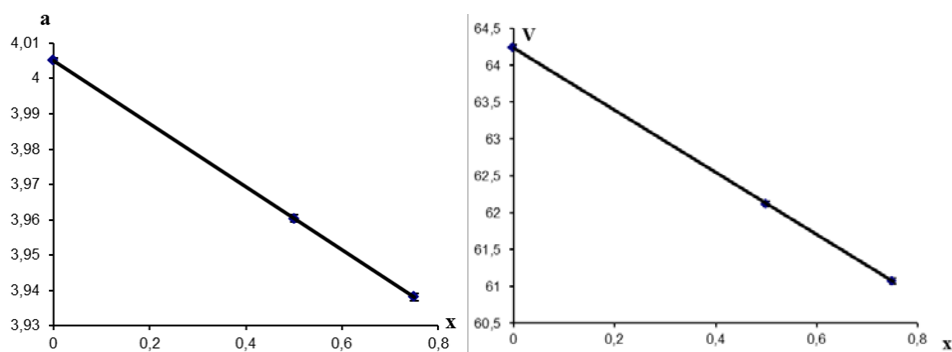


Рис. 3 Зависимость параметра и объема элементарной ячейки от содержания Sr в синтезированных твердых растворах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

### Выводы

- Цитратно-нитратным методом синтезированы твердые растворы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , для которых были рассчитаны параметры элементарной ячейки. В процессе выпаривания растворителя наблюдается разделение фаз, мало влияющее на продукты конечного синтеза.

- Керамика, полученная дополнительным обжигом порошков синтезированных по цитратно-нитратному методу имела на частоте 50 Гц при комнатной температуре диэлектрическую проницаемость  $\text{BaTiO}_3=1973$ ,  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3=11639$ .

- Разработана глицин-нитратная методика, при которой в процессе выпаривания не наблюдалось разделения фаз, а прокаливание при  $650^\circ\text{C}$  приводило к кристаллизации титаната бария с низким содержанием примесных фаз, что позволяет использовать золь, полученный данным методом, для синтеза наночастиц метатитаната бария в порах стекольной, либо керамической матрицы.

## МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

*Пьянковская О.В.<sup>1</sup>, Гатина Э.Н.<sup>2</sup>*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), кафедра ИРРТ*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Руководитель: Т.П. Масленникова*

Цель работы – получение магнитного нанокomпозиционного материала на основе нанотрубок  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Нанотрубчатую матрицу состава  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  получали методом гидротермального синтеза. В качестве исходных веществ были взяты навески  $\text{NiSiO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_4$ , которые подвергли гидротермальной обработке водным раствором  $\text{NaOH}$  с концентрацией 1.5 мас.% при температуре  $400^\circ\text{C}$ , давлении 70 МПа в течение 24 часов [1].

Получение наночастиц магнетита осуществлялось методом химического соосаждения хлоридов железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:2. В качестве осадителей были использованы гидроксид натрия и аммиак [2]

Для получения нанокomпозиционного материала навеску гидросиликата вносили в раствор солей на стадии первоначального смешивания.

Все полученные образцы исследовали методами физико-химического анализа: рентгенофазовым (РФА), ИК спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией.

По данным РФА синтезированных образцов установлено, что при совместном осаждении хлоридов железа (II) и (III) был получен магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При добавлении к раствору солей нанотрубок гидросиликата никеля с последующим осаждением был получен нанокomпозит гидросиликатная нанотрубка-наночастица магнетита ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

По данным ИК-спектроскопии были выявлены характеристические полосы чистого пекораита: деформационные колебания связей Si-O-Ni ( $669,99\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания связей Si-O ( $977, 1051, 1083\text{ см}^{-1}$ ). На спектре также присутствуют валентные и деформационные колебания воды (широкая полоса  $3200-3500\text{ см}^{-1}$  и узкая менее интенсивная при  $2341-2358\text{ см}^{-1}$ ). Появление этих полос может быть следствием адсорбции воды образцами в момент синтеза.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в момент соосаждения хлоридов железа (II и III) в присутствии гидросиликата  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  происходит не только частичное заполнение внутреннего канала нанотрубки частицами магнетита, но и адсорбция наночастиц магнетита на внешней поверхности гидросиликата.

По итогам работы был получен нанокomпозит  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который имеет ярко выраженные магнитные свойства и потенциально может быть применен как материал в производстве магнитных пленок, шовных материалов или селективных первапорационных мембран.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор акад. Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1).*

## Литература

1. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 99-107.



2. Масленникова Т. П., Гатина Э. Н. Модифицирование нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  наночастицами магнетита// Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. №3. С. 304-310.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕХРЯДНОГО ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО Na-Ni-ГИДРОСИЛИКАТА ВОЛОКНИСТОЙ МОРФОЛОГИИ

*Мануков А.М.<sup>1</sup>, Гатина Э.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), кафедра ИРРТ

<sup>2</sup> Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН

*Руководитель: Т.П. Масленникова*

Синтез и изучение новых полимер-неорганических композиционных материалов на основе ароматических полиамидоимидов с неорганическими наночастицами вызывает огромный интерес у исследователей. В связи с этим отработка методов получения неорганической составляющей композитов (наночастиц) является актуальной задачей.

Ранее в ИХС РАН было установлено, что в системе  $Na_2O-NiO-SiO_2-H_2O$  в концентрационной области составов, соответствующих  $Na_2Ni_4Si_6O_{16}(OH)_2$ , при 300-400°C образуется слоистый гидросиликат-талек. Выше 450 °С кристаллизуется волокнистый гидросиликат с трехрядной ленточно-цепочечной структурой, тем самым подтверждено реализация ленточно-цепочечных структур путем преобразования силикатов со слоистой структурой [1].

Целью данной работы является синтез волокон состава  $Na_2Ni_4Si_6O_{16}(OH)_2$  в гидротермальных условиях. В качестве исходных компонентов для синтеза были взяты  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (имп. «Aldrich»),  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$  («ч») и  $SiO_2$  (силикагель КСМГ, ГОСТ 3956-76). Гидротермальная обработка смесей была проведена в среде 1.5 мас. % NaOH при температуре  $T=500^\circ C$ , давлении  $P=90$  МПа, в течение 48 часов. После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе при температуре 110 °С. Все полученные образцы были исследованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии и химического анализа.

По данным РФА установлено, что получен Na-Ni гидросиликат, имеющий трехрядную ленточно-цепочечную структуру. С помощью ПЭМ обнаружено, что волокна кристаллизуются в виде агрегатов и спутанно-волокнистой массы. Волокна в сечении представляют собой сплошной кристалл, толщиной 20-60 нм. Исследовано термическое поведение полученных образцов.

## Литература

1. Макарова Т.А., Пивоварова Л.Н., Романов Д.П. Образование волокнистых никельсодержащих силикатов в области 300-500°C. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. №. 12. С. 2570-2574.
2. Moon, J.-K. Ion Exchange Behavior for Mixed Solution of Sr and Cs Ions with Potassium Titanate / J.-K. Moon, H.-T. Kim, Y.G. Shul, E.-H Lee., J.-H. Yoo // Hwahak Konghak. – 2000. – Vol. 38. – №6. – P. 847-852.
3. Mishra, S.P. Ion exchangers in radioactive waste management. Part VI: radiotracer studies on adsorption of barium ions on potassium titanate / S.P. Mishra, N. Srinivasu // Radiochimica acta. – 1993. – Vol. 61. – №1. – P.47.
4. Полуэктов, Н.С. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Конопенко, С.В. Бельтюкова. – М.: Наука, 1978. – 222 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

*Рыбина С.А.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*Руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

Еще в начале 90-х годов 20 века в качестве местных сорбентов в хирургии впервые были апробированы природные цеолиты, показавшие высокую эффективность действия. Однако, несмотря на очевидный успех первого опыта применения цеолитов в хирургии, широкого их внедрения в практику пока не произошло. Связано это с тем, что свойства цеолитов, в частности их биологическая активность, все еще требуют серьезного изучения.

Тем не менее, исследователи ищут различные направления применения цеолитов в медицине. В настоящее время на основе цеолитовых пород выпущены биологически активные минеральные добавки к пище (БАД), так как цеолиты обладают выраженными биологически активными свойствами. Выделили составляющие биологического действия цеолитовых пород, представленные клиническими эффектами: общий и местный антитоксический; гепатопротекторный; повышение стрессоустойчивости организма; выведение из организма тяжелых и радиоактивных металлов; имунномодулирующий; антианемический;

антисклеротический; антигипоксический; эффект нормализации липидного, белкового и углеводного обменных процессов; эффект улучшения репродуктивной функции; десенсибилизирующее действие; оптимизация функций эндокринной системы; стимуляция регенераторных процессов; усиление активности биохимических реакций в кишечнике; антиоксидантный. По литературным данным известно, что природные цеолиты не обладают острой токсичностью, но, тем не менее, минералы имеют слабые канцерогенные свойства.

Также цеолит – это замечательный сорбент, так как он эффективно поглощает в себя вредные вещества из организма, очищая его. В отличие от других сорбентов, цеолиты имеют строго калиброванный размер внутренних полостей или пор. Известно, что природные цеолиты являются наиболее эффективными и наиболее перспективными по сравнению с любыми другими сорбентами, применяемыми в медицине. Высокие сорбционные свойства цеолитов определяются подвижностью катионов и их способностью к ионному обмену.

Относительной количественной характеристикой активности сорбентов является адсорбционная активность, определяющая количество вещества (реагента, имитирующего токсические факторы со средней молекулярной массой), которое может поглотить сорбент на единицу своей массы.

В настоящей работе впервые предлагается изучить влияние структуры, пористости, силикатного модуля цеолитов на сорбционную способность для целей медицины. Будет проведено исследование гемолитической и биологической активности, проверена токсичность синтетических цеолитов различных структур. Исследования будут проведены на цеолитов различного структурного типа – Rho, Beta, Pau, Fau.

В связи с отсутствием данных о применении синтетических цеолитов, как сорбентов медицинского назначения, поставлена задача синтезировать цеолиты различных структурных типов и определить их сорбционную ёмкость по отношению к метиленовому голубому – маркеру эндогенной интоксикации. Будет исследована сорбционная способность синтетических цеолитов различных структур по отношению к маркеру адсорбционной способности сорбентов - метиленовому голубому, имитирующему низкомолекулярные токсины. Исследования будут проводиться в двух средах - моделирующей физиологическую среду организма (pH=6,9) и желудка (pH=1,8). Будет соотнесена сорбционная способность природных (на примере клиноптиллолита) и синтетических цеолитов различных структурных типов и пористости.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОТРУБЧАТОГО ГАЛЛУАЗИТА

*Калашикова Т.А.*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*Научный руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

В последние несколько десятилетий интерес к соединениям с нанотубулярной и слоистой морфологиями неуклонно растет. Особенности строения обуславливают наличие у таких структур разнообразных интересных свойств – электронных, сорбционных, механических, что делает перспективным их применение в катализе, электронике, использование в качестве нанореакторов, носителей лекарственных веществ и биологически активных препаратов. Интересным представляется факт возможности целенаправленного изменения ряда свойств нанотубулярных соединений в широком диапазоне.

Природный минерал галлуазит, в последнее время, не дает покоя многим ученым по всему миру. Однако, несмотря на большой интерес к нему и не малое количество исследований, попытки получить однофазный искусственный галлуазит до сих пор не увенчались успехом.

Природный галлуазит представляет собой глинистый слоистый алюмосиликатный минерал, содержащий межслоевую воду, которая удаляется при небольшом нагреве (100-120 °С), приводя к уменьшению расстояния между слоями. Нанотрубки галлуазита имеют разный состав на внешней и внутренней поверхностях слоя- отрицательно заряженный  $\text{SiO}_2$  и положительно заряженный  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это отличает их от других нанотрубок. Галлуазит обладает рядом свойств, а именно: является нетоксичным, гидрофильным, прочным, термостабильным и огнестойким материалом. Он не загрязняет окружающую среду, дешевый, доступный, может служить наноконтейнером, за счет наличия полостей.

Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки. Условия направленного гидротермального синтеза теоретически позволяют осуществлять синтез алюмосиликатов с заданными характеристиками, такими как морфология, химический состав, размеры частиц, свойства поверхности, микроструктурные и пористо-текстурные характеристики.

Целью данной работы является синтез галлуазита в лабораторных условиях, изучение кинетики кристаллизации и сорбционной способности (на примере метиленового голубого), а также сравнение синтетического галлуазита с природным.

С использованием подхода, разработанного в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, проведены предварительные эксперименты по получению синтетического галлуазита в гидротермальных условиях. Синтез проводили путем гидротермальной обработки высушенных гелей соответствующего состава в различных средах. Гидротермальную обработку проводили в интервале температур от 200 до 350 °С в течение различного времени – от 24 до 288 ч. Результаты исследования образцов методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что 350 °С является оптимальной температурой для получения нанотручатого галлуазита.

## **РАЗРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ И СОЗДАНИЯ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА**

*Богданов Р.Ю.<sup>1</sup>, Зеленина Е.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

<sup>2</sup> *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина*

*Лаборатория исследования наноструктур ИХС РАН*

*Научный руководитель: д.х.н. Голубева О.Ю.*

Радиолюминесцентные источники света (РИС) находят широкое применение во многих отраслях науки. Однако, на сегодняшний день технология РИС, используемая в современном мире, не соответствует как требованиям к радиационной безопасности так и к производственным запросам. Существует два вида РИС на основе трития - самосветящиеся краски на основе тритированных полимеров и газонаполненные РИС в виде стеклянных трубок, покрытых с внутренней стороны люминофором и заполненных газообразным тритием. Газовые РИС за счет особенностей своей конструкции имеют высокую вероятность нарушения герметичности и низкие показатели по яркости.

Целью представляемой работы является синтез в лабораторных условиях нескольких алюмосиликатных матриц типа Beta, Rho и Y. Катионирование методом ионного обмена. Проведение дифференциального термического анализа а также определение влагоемкости.

Синтез вышеупомянутых матриц проводится для дальнейшего связывания в них тритиевой воды, с целью получения твердотельного радиолюминесцентного источника света (ТРИС) на основе радиоизотопа трития. Алюмосиликатные матрицы на наш взгляд являются перспективными, так как обладают стабильной структурой с развитой системой пор. Структура ТРИС включает в себя матрицу-носитель и оптически чистую матрицу включения.

Матрица-носитель содержит люминофор а также тритий, оптически чистая матрица включения выполняет функцию защитной оболочки и обеспечивает радиационную защиту, исключая выход трития в окружающую среду. Тритий, связанный в структуре цеолита, возбуждает своим излучением катионы редкоземельных элементов (в нашем случае  $\text{Eu}^{2+}$ ), что вызывает свечение в видимой части спектра. За счет малого пробега бета-частиц трития в среде, для достижения максимальной эффективности ТРИС необходимо обеспечить как можно более близкий контакт трития с редкоземельным катионом. Поэтому заключение их в единую матрицу цеолита представляется нам удачным решением.

Были предъявлены следующие основные требования к матрицам:

- 1) Высокая стабильность к воздействию Beta-излучения;
- 2) Максимально возможное значение катионного замещения на Eu;
- 3) Способность зафиксировать тритий в форме  $\text{T}_2\text{O}$  в структуре цеолита в максимально возможном количестве (по активности).

Для выполнения исследования планируется осуществить синтез цеолитов различных структурных типов, исследовать их поверхностные свойства и способность к влагопоглощению, произвести допирование цеолитов ионами редкоземельных металлов, изучить люминесцентные свойства полученных композитов. По завершении исследований должен быть проведен отбор матрицы с наиболее оптимальными характеристиками.

На данный момент нами был проведен гидротермальный синтез алюмосиликатных матриц типа: Beta, Rho. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, что подтверждает структура необходимых типов.

Создание твердотельных РИС на основе радиоизотопа трития позволит повысить производительность и безопасность РИС, а также увеличить область применения сверхтяжелой воды.

### **Литература**

1. Зеленина Е. В., Михальченко А. Г., Горшков Н. Г. Перспективы создания твердотельных радиолуминесцентных источников света повышенной яркости а основе трития - тезисы VII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Неделя науки - 2017"/ Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт; 5-7.04.2017, с. 41
2. Пат. № US5100587 A, Solid-state radioluminescent zeolite-containing composition and light sources / Roger L. Clough, John T. Gill, Daniel B. Hawkins, Clifford L. Renschler, Timothy J. Shepodd, Henry M. Smith; Заявлено 27. 12. 1990; Оpubл. 31. 03.1992

3. Пат. № US 4997597 A, Solid-state radioluminescent compositions / Roger L. Clough, John T. Gill, Daniel B. Hawkins, Clifford L. Renschler, Timothy J. Shepodd, Henry M. Smith; Заявлено 13. 11. 1989; Оpubл. 5.03. 1991

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*Сажина А.А.*

*Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов*

*Руководитель: Тюрнина Н.Г.*

Изначально биоактивное стекло было изобретено с целью получения синтетических материалов для костных имплантатов более высокого качества. Прочие материалы для имплантатов, такие как титан, керамика и полимеры, воспринимаются организмом как инородные и в конечном счете отторгаются. С другой стороны, биологически активное стекло оказалось материалом, который организм воспринимает как свой собственный и связывает его с жесткими и мягкими тканями. На данный момент, установлено, что биоактивное стекло стимулирует деятельность костных клеток, что приводит к образованию новых костных тканей и ускорению процесса выздоровления [1].

Целью работы являлось исследование биологически активных свойств пористых силикатных стекол полученных методом ионного обмена.

В данной работе было синтезировано 3 модельных стекла на основе системы  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  с различным содержанием  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$  и  $TiO_2$ . С целью формирования пористой структуры, синтезированные стекла были нарезаны на пластины, и подвергнуты ионообменной обработке в нитрате лития при заданной температуре и времени изотермической выдержке [2]. После ионного обмена образцы пористых модельных стекол были отмыты от остатков соли в дистиллированной воде и высушены в сушильном шкафу. Затем они были помещены в раствор, имитирующий физиологическую жидкость (в англоязычной литературе SBF) на время от 1 до 35 суток при температуре  $37^\circ C$  и  $pH=7,4$ . Проводилось два параллельных эксперимента. Для одной серии образцов SBF, в который были погружены стёкла, заменяли каждые 7 суток. Для другой – SBF не заменяли в течение всего времени эксперимента. Состав SBF подобран таким образом, что по своему составу он имитирует химический состав плазмы крови человека, содержащей ионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др. [3].

В процессе взаимодействия стекла с физиологической жидкостью происходили физико-химические процессы и структурные изменения, о чем свидетельствуют изменения значений рН физиологической жидкости в зависимости от времени выдержки.

На рис. 1 приведены значения рН физиологической жидкости при температуре 37 °С в зависимости от времени выдержки исследуемых стекол в SBF. Рис 1а - раствор SBF не менялся на протяжении всего времени эксперимента, т.е. 35 суток; 1б - раствор SBF менялся каждые 7 суток.

## **ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$**

Куренкова Н.А.

*Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов*

*Руководитель: Тюрнина З.Г.*

В современной энергетике проблема захоронения РАО является актуальной, так как затрагивает охрану здоровья человека и окружающей среды в мировых масштабах.

Эффективным решением проблемы переработки и хранения РАО является перевод их в состояние, близкое или аналогичное тому, в котором радиоактивные вещества или их аналоги находятся в природной среде.

Наиболее распространенными методами отверждения жидких радиоактивных отходов является их остекловывания и включение в керамические формы. Кроме того, в качестве матриц может использоваться стеклокерамика и стеклоцемент.

Знание диффузионных процессов в оксидных стеклах и расплавах имеют существенное значение при остекловывании радиоактивных отходов. В настоящей работе для изучения ионообменных свойств было выбрано силикатное стекло, поскольку оно представляет собой наиболее изученный и распространенный класс оксидных стекол, применяемых для иммобилизации радиоактивных отходов.

Целью данной работы являлось изучение ионообменных процессов протекающих в натриевосиликатном стеклообразующем расплаве в ходе обработки в расплаве солей натрия и калия.

Для определения термодинамических величин в настоящей работе нами был использован метод, основанный на изучении ионообменного равновесия в системе "стеклообразующий расплав - расплавленная соль" и положениях модели регулярных растворов [1]. Исследование ионообменного равновесия проводилось на основе стекол состава  $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$  (мол %).



Натриевосиликатное стекло обрабатывалось в смешанных расплавах хлорида натрия с хлоридами калия. Эксперимент проводился при температуре 900° С длительность обработки составляла 2 суток. Для проведения эксперимента небольшие кубики стекла помещали в платиновые тигли и расплавляли в печи, после засыпали смесью солей хлоридов калия и натрия. Состав смеси в тиглях был различный и рассчитывался согласно формуле (1-x)NaCl-xKCl, где x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 – мольные доли хлорида калия. Затем тигли помещались в муфельную печь и выдерживались при заданной температуре и времени, после чего тигли вынимались из горячей печи. Образцы стекол после ионообменной обработки, отмывались от остатков солей в дистиллированной воде, и высушивались в сушильном шкафу.

Химический анализ стекол после ионообменной обработки в расплаве солей хлорида натрия и хлорида калия проводили методом атомно-абсорбционного анализа.

Для описания ионообменного равновесия между стеклом и расплавами солей обычно рассматривается квазихимическая реакция



Где А и В обменивающиеся катионы, R - анион стекла, Y - анион солевого расплава.

На рисунке 1 приведены изотермы обмена, отображающие равновесную концентрацию компонента в расплаве стекла от его содержания в смеси расплавленных хлоридов.

Опираясь на данные полученные из изотермы обмена, были рассчитаны следующие термодинамические величины:

$$K = K'' * \frac{\gamma_{BR} * \gamma_{AY}}{\gamma_{AR} * \gamma_{BY}} = K' * \frac{\gamma_{BR}}{\gamma_{AR}} \quad (2)$$

где K - термодинамическая константа равновесия реакции (1).

где  $K'' = \frac{N_{BR} N_{AY}}{N_{AR} N_{BY}}$  - коэффициент селективности, характеризующий распределение

концентрации компонентов между стеклом и смесью расплавленных солей в состоянии равновесия;  $N_{AR}$  и  $N_{BR}$  – это мольная доля щелочного и/или щелочноземельного оксида в стекле,  $N_{AY}$  и  $N_{BY}$  – это мольная доля хлоридов в расплаве соли;  $\gamma_{AR}$  и  $\gamma_{BR}$  – коэффициенты активности щелочного и/или щелочноземельного оксида в стекле,  $\gamma_{AY}$  и  $\gamma_{BY}$  – коэффициенты

активности хлоридов в расплаве соли;  $K' = K'' * \frac{\gamma_{AY}}{\gamma_{BY}}$  - исправленный коэффициент

селективности, т.е. коэффициент селективности с учетом коэффициентов активности расплавленных солей при их смешении.

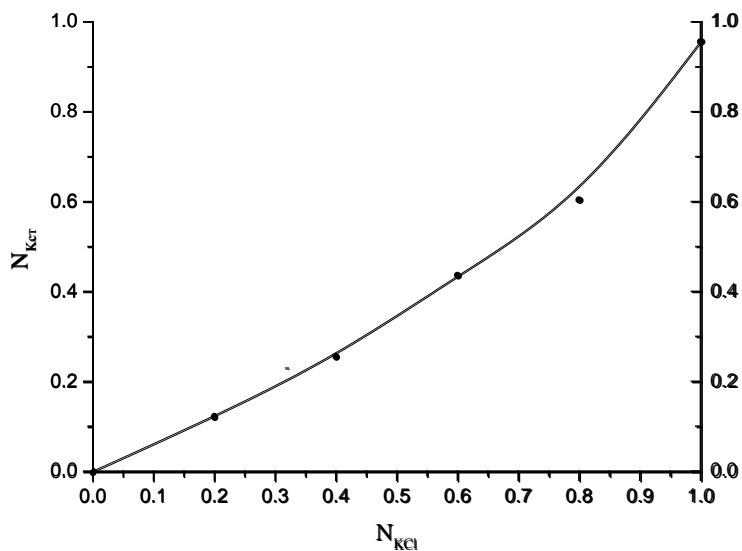


Рис. 1. Изотерма обмена стекла  $20Na_2O-80SiO_2$  со смесями расплавов хлорида натрия с хлоридам калия при температуре  $900^{\circ}C$ .

Отсюда следует, что для регулярного раствора  $\ln K'$  является линейной функцией  $N_{BR}$ . Это позволяет определить величину  $\Delta W$  при условии постоянства ее во всем интервале изменения молярной доли  $N_{BR}$  от 0 до 1.

$$\Delta W = \frac{RT}{2} \cdot \frac{d \ln K'}{dN_{BR}}. \quad (3)$$

На рисунке 2 приведены зависимости логарифма исправленного коэффициента селективности ( $\ln K'$ ) от мольной доли соответствующих щелочных оксидов в стекле ( $N_{MeR}$ ), рассчитанные из изотерм обмена. Рассчитанные по уравнению 3 значения энергии взаимообмена  $\Delta W$  приведены в таблице.

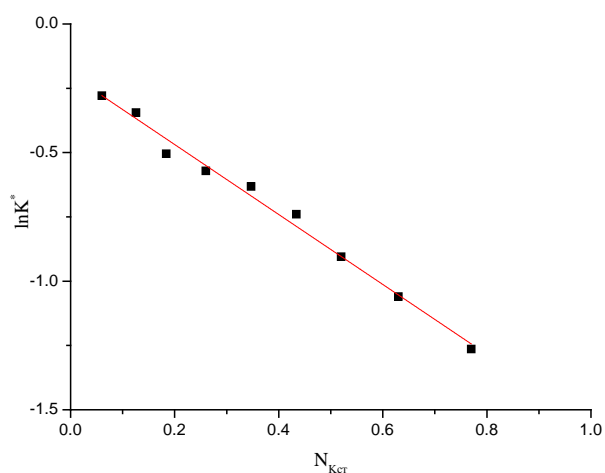


Рис. 2. Зависимость логарифма исправленного коэффициента селективности при обмене  $Na^+_{стекло} \rightleftharpoons K^+_{расплав}$  от мольной доли оксида калия в стеклообразующем расплаве при температуре  $900^{\circ}C$ .

Таблица. Значения энергий обмена и констант термодинамического равновесия для стекла  $20\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ .

T, °C	$\Delta W$ , Дж/ моль	K
900	$-6700 \pm 1500$	0,404

Основываясь на полученных результатах, можно говорить о применимости модели регулярных растворов. Отрицательное значение энергии обмена говорят о том, что процесс образования смешанного Na - K расплава является экзотермическим и протекает с выделением тепла.

*Авторы выражают благодарность с.н.с ЛФХС Куриленко Л.Н. за проведение химического анализа.*

### **Литература**

1. Моисеев В.В., Пермякова Т.В., Шешукова Г.Е., Шульц М.М. Термодинамические характеристики процесса обмена ионов в натриевосиликатных стеклах. // Физ. и хим. стекла, 1977. Т.3. № 1. С. 22-28.

Семинар с элементами научной школы для молодежи  
**«3D ПЕЧАТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ  
КОНСТРУКЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ  
ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ НАГРУЖЕНИЙ»**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ**

*Богданов С.П.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(Технический университет),*

*Россия, 198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

E-mail: [BogdanovSP@mail.ru](mailto:BogdanovSP@mail.ru)

Всем кристаллическим веществам присуще наличие тех или иных дефектов их структуры. В результате, на дифрактограмме наблюдаются изменения относительной интенсивности и формы спектральных линий, смещения которые зависят от тонкой кристаллической структуры вещества: точечных дефектов, блочной структуры кристалла, степени совершенства укладки атомных слоёв и др. Изучение таких отклонения спектральной картины является предметом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Дефекты кристаллической решётки оказывают существенное влияние на свойства материалов, порой они являются основным фактором при выборе марки материала. Таким образом, инструменты РСА приобретают большое значение для характеристики кристаллических материалов. Однако, для правильной интерпретации полученного спектра следует учитывать не только структуру вещества, но и ряд особенностей связанных с характером самого рентгеновского излучения и конструкцией дифрактометра, наложением влияния различных физических эффектов на изменение одного параметра спектра.

Используя приёмы РСА, следует учитывать тот факт, что все рефлексы на рентгенограмме формируются как дуплеты. Для корректной работы со спектром, в первую очередь, требуется разделить линий спектра на отдельные составляющие.

Положение рефлекса на рентгенограмме зависит не только от  $d_{hkl}$ , но и от ошибок связанных с условиями съёмки и работы аппарата. Для устранения большинства самых грубых

ошибок достаточно иметь отражение от образца при угле  $\Theta = 90$  град. Но это не возможно. В рентгеноструктурном анализе, для увеличения точности при определении параметров кристаллической решётки используют способ экстраполяции полученных значений в область  $\Theta = 90$ . Метод экстраполяции позволяет рассчитать параметры элементарной ячейки с точностью до  $10^{-5}$  нм.

Измерение межплоскостных расстояний различных систем плоскостей в кристалле позволяет оценить не только искажения решётки уравновешенные во всём кристалле, но и локализацию дефектов между отдельными плоскостями.

Кристаллическое вещество может представлять собой как отдельные кристаллы, так и их агрегаты, сростки, поликристаллические частицы. В свою очередь, любой кристалл (даже самый совершенный) имеет дефекты внутреннего строения. Область в кристалле, не имеющая объёмных или линейных дефектов, называется блоком, кристаллитом или областью когерентного рассеивания (ОКР). Реальная блочная структура кристалла приводит к тому, что пики вещества на рентгенограмме размываются по закону Селякова-Шеррера.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta(2\Theta) \cos \Theta},$$

где  $L$  – размер блоков (нм.);  $\beta$  – уширение рефлекса на половине его высоты (рад $2\Theta$ );  $\Theta$  – положение центра тяжести рефлекса (град $\Theta$ );  $k$  – коэффициент, зависящий от формы блоков.

Однако для правильного применения этого закона следует учитывать два важных фактора. Во-первых: уравнение Селякова-Шеррера позволяет найти не размер частиц материала, а размеры ОКР, из которых состоят частицы материала, а это, как правило, не одно и тоже. Во-вторых: уширение дифракционной линии складывается из нескольких мод, вызванных различными причинами (инструментальные эффекты, размер ОКР, микронапряжения в кристалле, нарушения укладки слоёв и др.). Для подстановки в уравнение Селякова-Шеррера следует учитывать только ту часть уширения линии, которая обусловлена размером блоков, остальные эффекты необходимо вычесть.

В докладе продемонстрированы примеры практического использования методов РСА для нахождения различных искажений кристаллической решётки, вызванных внедрением примесных атомов, дефектами упаковки слоев, малым размером блоков и микронапряжениями.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01382).*

# НОВЫЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

*Шилова О.А.*

*Лаборатория неорганического синтеза ИХС РАН*

Недавно появившиеся аддитивные технологии 3D печати обеспечивают огромный скачок в достижении «геометрической гибкости» при изготовлении керамических изделий сложных конфигураций по сравнению со способами, традиционно применяемыми в технологии керамики.

Однако чрезвычайно высокая температура термообработки большинства керамических изделий создает при 3D печати дополнительные трудности по сравнению с металлами и полимерами. Проблемы, возникающие в процессе 3D печати при использовании керамических порошков, ограничивают возможность полностью использовать преимущества керамики перед полимерами (температуроустойчивость, устойчивость к климатическим воздействиям, высокая прочность). Это – в первую очередь, пористость, неоднородность структуры, появляющаяся в процессе печати, появление трещин. Только некоторые из коммерчески доступных 3D принтеров возможно использовать для изготовления керамических изделий, используя порошки.

Разрабатываются различные технологические приемы для устранения проблем при 3D печати керамических изделий сложной формы на основе порошков:

- 1) Селективное отверждение органических фоторезистов, содержащих керамические частицы;
- 2) Избирательное нанесение жидкого связующего вещества на керамические частицы (Binder Jetting – технология послойного склеивания композитного порошка связующим веществом).
- 3) Селективное оплавление порошкового слоя лазером.

При этом все разработанные методы 3D печати керамических изделий можно использовать для весьма ограниченного количества составов порошков.

Авторы [1] сообщают о мономерах (прекурсорах), которые отверждаются ультрафиолетовым излучением (УФ) в стереолитографическом 3D-принтере или через маску, образуя 3-х мерные полимерные структуры, которые могут иметь сложную форму и сотовую архитектуру (рис. 1). Эти полимерные структуры в процессе пиролиза могут быть преобразованы в практически беспористую керамику с равномерной усадкой.

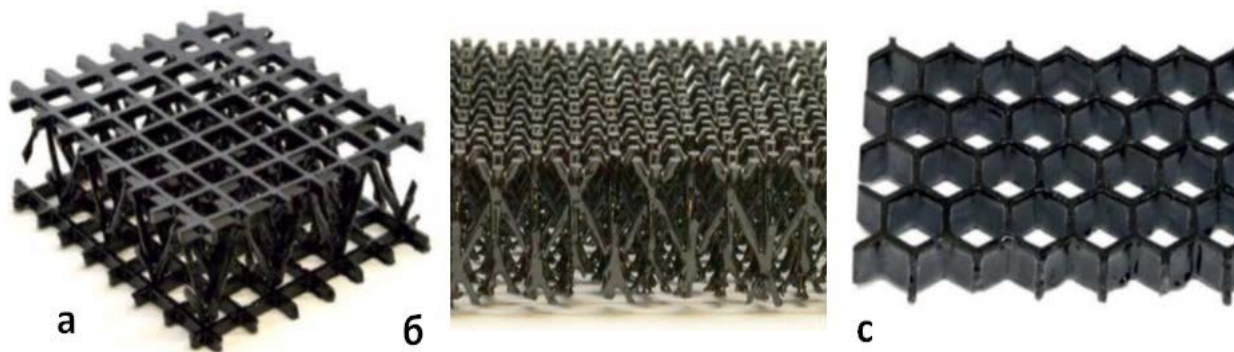


Рис. 1. Керамические решетки (а, б) и сотовая структура (в), напечатанные с помощью 3D принтера [1].

Кремниевые оксикарбидные решетки и материалы с сотовой структурой (рис. 1), изготовленные этим методом на основе полимерных прекурсоров, проявляют более высокую прочность, чем керамические пены с аналогичной плотностью. Керамика на основе оксикаридов кремния продемонстрировала отличные высокотемпературные характеристики, включая замечательную устойчивость к кристаллизации, окислению и ползучести. Производство таких материалов представляет интерес для компонентов двигателей, пористых горелок, электромеханических систем и для процессов сборки электронных устройств.

Другой подход для решения проблем при 3D печати керамических изделий предлагают авторы [2]. Это – способ самосборки блок-сополимера для получения микрогеля, способного набухать в минеральном масле. Реологические свойства этого микрогеля можно регулировать, используя структурный переход jamming transition. Было обнаружено, что минимальным топологическим размером можно управлять, контролируя предел текучести микрогеля. Это позволило создавать многочисленные сложные силиконовые структуры.

Использование предполимеров в процессе 3D печати керамических изделий является хорошей альтернативой использованию порошков и позволяет устранить такие неизбежные недостатки как пористость, неравномерность структуры, трещинообразование.

*Обзор подготовлен в рамках работы по проекту Российского научного фонда № 17-13-01382.*

### Литература

1. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A., Additive manufacturing of polymer-derived ceramics, *Science* (2016) 351, 6268: 58-62. – DOI: 10.1126/science.aad2688
2. O'Bryan C.S., Bhattacharjee T., Hart S., Kabb C.P., Schulze K.D., Chilakala I., Sumerlin B.S., Sawyer W.G., Angelini T.E., Self-assembled micro-organogels for 3D printing silicone structures, *Science Advances* (2017) 3, 5: e1602800. – DOI: 10.1126/sciadv.1602800

# ИЗМЕРЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА МАТЕРИАЛОВ РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

*Козлов В.В.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(Технический университет),*

*Россия, 198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

E-mail: [chemic@ya.ru](mailto:chemic@ya.ru)

## **Упругие деформации. Закон Гука.**

Деформация – изменение формы и размера тела под действием внешних сил. Деформации бывают упругие и пластичные. Для хрупких материалов (керамика, стекло, ситаллы) характерны крайне незначительные упругие деформации за которыми следует разрушение, при превышении механической нагрузке свыше предела прочности материала. Пример простейшей деформации – продольное растяжение (сжатие). В этом случае деформация характеризуется абсолютным ( $\Delta l = l - l_0$ ) или относительным ( $\varepsilon = \Delta l / l_0$ ) удлинением (сжатием). При этом в материале действуют силы упругости, противодействующие деформации. Отношение между механической нагрузкой и вызванной ею упругой деформацией описывается с помощью закона Гука:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

$\sigma$  – механическая нагрузка (ГПа),  $E$  – модуль Юнга (ГПа). Закон Гука справедлив при малых значениях упругой деформации.

## **Статический метод измерения модуля Юнга.**

В статическом методе, при заданном механическом напряжении измеряется относительное удлинение (сжатие) образца, на основе этой информации вычисляется модуль Юнга, в соответствии с законом Гука.

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

$F$  – сила сжатия (растяжения), приложенная к образцу;  $S$  – площадь сечения образца, на которое приложена нагрузка;  $\Delta l$  – изменение длины образца под действием механической нагрузки;  $l_0$  – исходная длина образца.

## **Резонансный метод измерения модуля Юнга.**

В образце (стержне), с помощью звукового генератора возбуждаются продольные колебания (звуковые волны). Прямая волна, пройдя через весь стержень и отражаясь от его противоположного конца, при определенных условиях может образовать стоячую волну. Стоячая волна является результатом сложения двух волн, распространяющихся в противоположных направлениях, таким образом, что общий поток энергии в стоячей волне равен нулю. Уравнение стоячей волны:



$$y(x, t) = 2A \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right) \cdot \cos(\omega t) \quad (3)$$

$y(x, t)$  – результирующее смещение точек среды с координатой  $x$  (по длине образца), в момент времени  $t$ ;  $\omega$  – циклическая частота;  $\lambda$  – длина волны;  $A$  – амплитуда.

Величина  $2A \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right)$  называется амплитудой одномерной стоячей волны, которая является периодической функцией, зависящей от координаты  $x$ . Точки, где амплитуда одномерной стоячей волны достигает максимального значения ( $2A$ ) называются *пучностями* стоячей волны. Точки, где она обращается в ноль называются *узлами* стоячей волны. расстояние между соседними узлами или пучностями составляет  $\lambda/2$ . Расстояние между любым соседним узлом и пучностью –  $\lambda/4$ .

На границе раздела двух сред, при отражении волны образуется узел (если отражение происходит от более плотной среды) или пучность (отражение происходит от менее плотной среды, например воздуха). Т.к. на конце испытуемого стержня волна отражается от воздуха, на свободном конце стержня возникает пучность стоячей волны.

Стоячая волна в образце может возникать только при определенных значениях частот колебаний, которые называют резонансными частотами. на закрепленном конце образца образуется узел, на свободном – пучность. на половине длины образца устанавливается четной число полуволн плюс четверть волны.

$$\frac{l}{2} = (2k + 1) \frac{\lambda}{4} \quad (4)$$

где ( $k = 0, 1, 2, 3 \dots$ ).

Только для частот (длин волн), соответствующих требованию формулы (4) возможно установление стоячей волны.

Длина волны связана со скоростью распространения упругих волн ( $V$ ) и частотой колебаний ( $f$ ) следующим выражением:  $V = \lambda \cdot f$ . Применяя это выражение к формуле (4) получаем:

$$\frac{l}{2} = (2k + 1) \frac{V}{4f} \quad (5)$$

Т.о. в образце могут возникать стоячие волны с различными частотами ( $k = 0, 1, 2, 3 \dots$ ):

$$f = (2k + 1) \frac{V}{2l} \quad (6)$$

кратными частоте ( $k = 0$ ):

$$f_0 = \frac{V}{2l} \quad (7)$$

которая называется частотой собственных колебаний.

Зависимость амплитуды ( $A$ ) вынужденных колебаний от частоты ( $f$ ) называют резонансной кривой, эта кривая проходит через максимум при частоте  $f_0$  ( $k = 0$ ) или  $f_1$  ( $k = 1$ ),  $f_2$  ( $k = 2$ ) и т.д. Но при частоте  $f_{рез} = f_0$  ( $k = 0$ ) амплитуда установившихся вынужденных колебаний будет наибольшей.

Скорость распространения упругих волн (скорость звука) в материале образца определяется по формуле:

$$V = 2lf_{\text{рез}} \quad (8)$$

Если длина образца значительно превосходит его поперечные размеры, справедливо выражение:

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (9)$$

$\rho$  – кажущаяся плотность материала образца;

Соответственно, для расчета модуля Юнга используется выражение:

$$E = V^2 \cdot \rho \quad (10)$$

Возникновение стоячей волны в образце возможно только при частоте вынужденных колебаний, соответствующий частоте собственных колебаний образца (или кратной ей). Установив частоту собственных колебаний (по резонансной кривой), определяют скорость звука в материале образца (по формуле 8) и модуль Юнга материала образца (по формуле 9). Данный метод применим для измерения модуля Юнга широкого класса материалов – плотной и пористой керамики, огнеупоры, металлы и др.

#### **Влияние пористости на модуль Юнга.**

Повышение пористости материала приводит к снижению модуля его упругости, так как пористость представляет собой дополнительную фазу в структуре материала с минимальным модулем упругости. Зависимость модуля Юнга от пористости имеет сложный характер, так как имеет значение не только величина пористости, но и размер, форма пор, непрерывность и извилистость (структурное состояние поровой фазы – матрица или изолированные включения). Если предположить, что коэффициент Пуассона материала близок к значению  $\nu = 0,3$ , то модуль упругости пористого материала (в случае изолированных пор) можно оценить с помощью следующего выражения:

$$E = E_0(1 - 1,9\Pi + 0,9\Pi^2) \quad (10)$$

где  $E$  и  $E_0$  – модуль Юнга (ГПа) пористого и абсолютно плотного материала;

$\Pi$  – относительная пористость.

Формула Мак-Адамса для расчета модуля Юнга пористых материалов:

$$\frac{E}{E_0} = (1 - \Pi)^m \quad (11)$$

$m$  – эмпирический коэффициент.

Модель Хашина, описывающая зависимость модуля упругости от пористости:

$$E = E_0 \cdot \left[ 1 - \frac{15(1 - \nu)\Pi}{(7 - 5\nu) + 2 \cdot (4 - 5\nu)\Pi} \right] \quad (12)$$

$\nu$  – коэффициент Пуассона.

Эмпирическая модель зависимости модуля упругости от пористости:

$$E = E_0 \cdot (1 - S \cdot P) \quad (13)$$

где  $S$  - константа, принимающая значения в диапазоне  $2,7 \div 4,9$ .

Это выражение получено при экспериментальном исследовании зависимости модуля Юнга периклазового материала от пористости, и справедливо только для случая малого значения пористости ( $P < 0,15$ ).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01382).*

## **СИНТЕЗ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ В СИСТЕМЕ $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ**

***Ковалько Н.Ю.***

*Лаборатория неорганического синтеза*

*Научный руководитель: Зав. ЛИС, д.х.н., проф. О.А. Шилова*

Аддитивные технологии создания трехмерных объектов быстро развиваются и находят применение в энергомашиностроении, приборостроении, авиационной промышленности, космической технике благодаря возможности создания изделий сложной геометрии. Популярность технологий 3D-печати растет, позволяя создавать изделия из все большего спектра прекурсоров, таких как пластик, стекло, керамика и других.

Керамические изделия сложной конфигурации традиционно изготавливают методом шликерного литья. Однако, данный метод имеет ряд недостатков, в первую очередь связанные с ограниченными возможностями в области контроля архитектурных особенностей изготавливаемых деталей. Получаемые конструкции требуют дополнительной обработки деталей и их последующей сборки и сшивки, что ухудшает их эксплуатационные характеристики. В последние несколько лет технологии 3D-печати активно применяются при изготовлении керамических изделий со сложной архитектурой, с повышенными требованиями к точности в аэрокосмической отрасли, энергетике, машиностроении и медицине.

В основе наиболее популярного способа 3D-печати керамических изделий лежит метод послойного отверждения УФ лучами пастообразных «чернил», состоящей из смеси фотополимера с керамическим порошком. После построения детали происходит выжигание фотополимера, который выступает в роли связующего, с последующим спеканием

конструкций. Данная технология позволяет получать поверхности с шероховатостью менее 5 мкм. Кроме того, применение аддитивных технологий в создании керамических деталей существенно ускоряет процесс изготовления крупногабаритных конструкций на их основе. Наиболее популярными материалами для 3D-печати керамических изделий являются оксид алюминия, оксид циркония. Данные материалы широко применяются во всех областях машиностроения и медицины.

Основной задачей работы был синтез порошков на основе состава  $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$  и изучение их свойств для оценки перспективности их применения для 3D-печати керамических изделий.

Известно, что добавка оксида алюминия способствует торможению роста зерна в керамике на основе частично стабилизированного диоксида циркония  $t-ZrO_2$ . Кроме того, добавка 20 – 30 мол.% оксида алюминия позволяет увеличить значения прочности и твердости керамики на основе диоксида циркония. В ходе работы были получены ксерогели на основе  $t-ZrO_2$  с различным содержанием оксида алюминия (15 – 30 мол.%) с помощью комбинированного метода, совмещающего в себе прямое и обратное осаждение с последующим смешением и гомогенизацией полученных осадков. Проведены исследования кристаллической структуры синтезированных порошков при различных температурах. Установлен характер влияния оксида алюминия на размер зерна порошков-прекурсоров.

Для улучшения спекания керамических образцов порошки обрабатывали модифицирующей добавкой на основе смеси  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ . Для установления закономерности влияния применяемой добавки были проведены исследования кристаллической и фрактальной структуры полученных порошков.

Керамические изделия, полученные с помощью трехмерного «выращивания», должны отвечать высоким требованиям, предъявляемым к материалам в условиях эксплуатационных нагрузок. Для определения механических показателей прочности и стойкости керамики полученные порошки формовались и спекались при 1400 °С в течение двух часов на воздухе.

Были определены значения важнейших механических характеристик керамики: плотность, открытая пористость, твердость по Виккерсу, прочность на изгиб, трещиностойкость. По результатам проведенных исследований дана оценка влияния модифицирующей добавки на спекание керамики и ее механические свойства. Установлен характер влияния добавок оксида алюминия на размер частиц в спеченной керамике и фазовую структуру. Керамические конструкции из материалов на основе диоксида циркония, полученные с применением аддитивных технологий востребованы в различных областях техники, машиностроения и медицины. Моделирование свойств и структур изготавливаемых конструкций позволяет прогнозировать возможные особенности конфигурации конечных

изделий, учитывая их в процессе печати. Применение аддитивных технологий позволит создавать конструкции с заданными свойствами.

Использование порошков на основе диоксида циркония в качестве материала для 3D-печати позволит решать задачи создания материалов, устойчивых к воздействию ударно-волновых нагрузок, агрессивных сред при механических нагрузках и перегрузках. Возможность формирования изделий сложной архитектуры выводит материаловедение на новый уровень, позволяя решать задачи в самых различных областях не только машиностроение, но и авиационной и космической отраслей, военной промышленности и медицины.

*Автор выражает благодарность Калининой М.В., Морозовой Л.В., Шиловой О.А., Копице Г.П., Хамовой Т.В., Сычеву М.М. за помощь в проведение исследований и интерпретации результатов.*

## **ПОГЛОЩЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН МЕТАМАТЕРИАЛАМИ С ЛОКАЛЬНОЙ ТОПОЛОГИЕЙ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТИ ШВАРЦА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

*Арсентьев М.Ю.*

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН*

Волны несут энергию. Во многих случаях, максимальное поглощение данной энергии наиболее предпочтительно. В одних случаях, например, может потребоваться преобразование механической энергии океанских волн в электрическую энергию, или просто ограничить неприятный акустический шум. Поглощение всей энергии падающей волны требует выполнения двух условий: не только пропускание должно быть сведено к нулю, но и отражение. Это означает, что очень рассеивающий материал, импеданс которого не соответствует импедансу среды распространения волны не может быть решением: падающая волна отразится от поверхности такого материала без значительной потери своей энергии.

Использование метаматериалов является ключевым для достижения суперпоглощения. Данные материалы состоят из «метамолекул», т.е. локальных резонаторов которые могут взаимодействовать с падающей волной, несмотря на свои небольшие размеры в сравнении с длиной волны. При управлении структурой метематериала возможно получение экзотических свойств, таких как отрицательное отражение, суперпоглощение и др.

В данной работе с использованием метода компьютерного моделирования в среде COMSOL проведено сравнительное исследование эффективности поглощения акустических волн метаматериала с пузырьковой структурой и метаматериала с локальной топологией на основе поверхности Шварца в водной среде в интервале частот 0-7,0 МГц. Результаты представлены на Рис. 1-2. Из анализа данных зависимостей следует, что наибольшее поглощение имеет место в интервале частот 5,0-7,0 МГц для образца с размером ячейки 1200x1200 мкм.

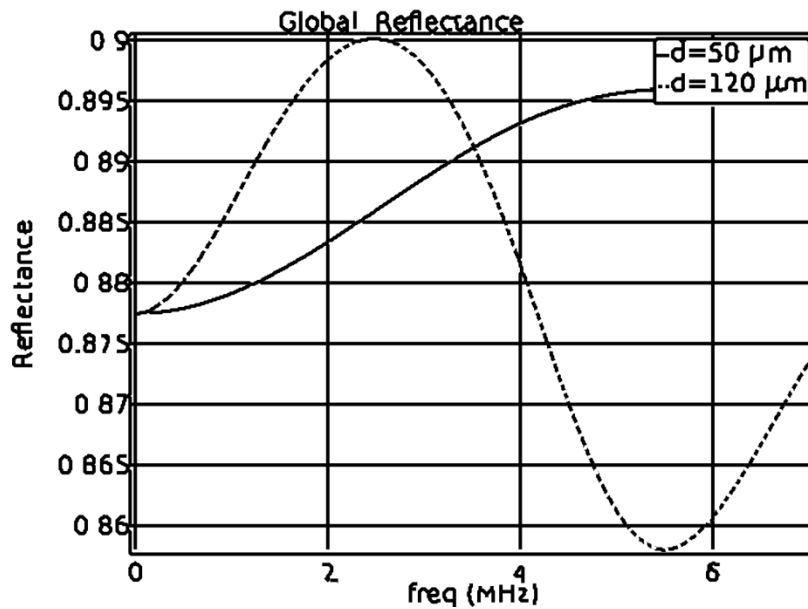


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения от частоты падающей волны для модели с размером ячейки 50x50 и 120x120 мкм.

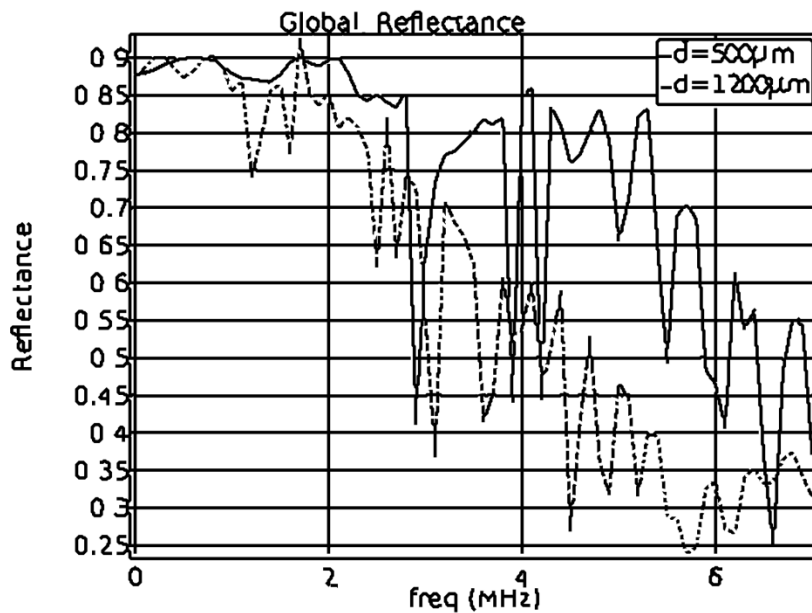


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от частоты падающей волны для модели с размером ячейки 500x500 и 1200x1200 мкм.

## МИКРОВОЛНОВЫЙ НАГРЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Долгин А.С.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Т У), кафедра ТОМ*

*Руководитель: Туркин И.А.*

Нагрев диэлектриков в электромагнитном поле волн СВЧ диапазона отличается от традиционного формированием в структуре материала за счет различия в способности структурных элементов поликристаллического тела поглощать энергию электромагнитного излучения. В зависимости от особенностей структуры теплового поля формирующегося в объеме материала под воздействием внутренних источников тепла можно говорить о возникновении локальных и развитых, поверхностных и объемных центрах тепловыделения.

При проникновении электромагнитной энергии СВЧ диапазона в вещество и рассеянии на поверхности элементов структуры, образующиеся внутренние электрические поля стимулируют смещение электронов и ионов, вибрацию поляризованных частиц пропорционально частоте приложенного электрического поля. Сопротивление внешнему воздействию сил инерции, упругости и трения приводит к уменьшению напряженности электрического поля внутри диэлектрика и, как следствие, к объемному разогреву материала. Взаимодействие микроволнового поля с несовершенными диэлектриками сопровождается возникновением специфических физических эффектов: пондеромоторное влияние высокочастотного поля на дефекты поверхности; декристаллизация структуры материалов даже со слабыми магнитными свойствами. При СВЧ - облучении на границах раздела фаз возникают локальные градиенты температуры, которые обуславливают появление термодиффузионных потоков, способных значительно ускорить твердофазные реакции.

Особенностью структуры электромагнитного поля СВЧ диапазона в камерах-резонаторах микроволновых печей является пространственное разделение максимумов напряженностей электрической и магнитной составляющих, что позволяет в процессе термообработки изделия задействовать различные физические эффекты для управления процессами формирования структуры и свойств материалов.

В композициях диэлектрик ( $Al_2O_3$ ) – полупроводник ( $ZrO_2$ ) под воздействием электромагнитных полей СВЧ диапазона реализованы эффекты пластической трансформации активной составляющей композиционного материала с образованием *in situ* наноструктурной фазы и формированием функционально-организованной структуры поликристаллического тела отличающейся высоким уровнем показателей прочности.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Макогон А.И.*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (ТУ), кафедра ТОМ*

*Руководитель: Лебедев Л.А.*

3Д-печать сравнительно новая отрасль технологии. Первые технологии (FDM, SLA, SLM) появились еще в конце 80-х годов прошлого века, но активно развиваться 3Д-печать начала сравнительно недавно, с окончанием срока действия патентов. Сравнительно небольшой «возраст» технологии обуславливает отсутствие общепринятых правил и методик испытания как материалов, так и образцов.

## ***Технологии 3Д печати.***

За последние десятилетия появились десятки технологий 3Д-печати, позволяющие производить изделия из различных полимеров, керамик, композитных материалов и металлов. В данном докладе я ограничусь полимерными материалами.

К методам 3Д-печати полимерными материалами относятся: моделирование методом наплавления (FDM), лазерная и DLP стереолитография (SLA), селективное лазерное спекание (SLS) и склеивание порошка путем нанесения жидкого клея (3DP).

Сейчас все эти технологии свободны от патентов, что ведет к их быстрому развитию.

## ***Моделирование методом наплавления***

Технология FDM подразумевает создание трехмерных объектов за счет нанесения последовательных слоев материала, повторяющих контуры цифровой модели. Как правило, в качестве материалов для печати выступают термопластики, поставляемые в виде катушек нитей или прутков.

Изделие производится экструзией полимера с формированием последовательных слоев, застывающих сразу после экструдирования. Пластиковая нить разматывается с катушки и подается в экструдер – устройство, оснащенное механическим приводом для подачи нити, нагревательным элементом для плавки материала и соплом, через которое осуществляется непосредственно экструзия. Нагревательный элемент служит для нагревания сопла, которое в свою очередь плавит пластиковую нить и подает расплавленный материал на строящуюся модель. Как правило, верхняя часть сопла наоборот охлаждается с помощью вентилятора для создания резкого градиента температур, необходимого для обеспечения плавной подачи материала.



### ***Технология селективного спекания***

Выборочное лазерное спекание (SLS) – метод аддитивного производства, используемый для создания функциональных прототипов и мелких партий готовых изделий. Технология основана на последовательном спекании слоев порошкового материала с помощью лазеров высокой мощности. В отличие от селективного лазерного сплавления SLS обеспечивает лишь частичную плавку, необходимую для спекания материала, в то время как SLM подразумевает полную плавку, необходимую для построения монолитных моделей.

### ***Стереолитография (SLA)***

Метод основан на облучении жидкой фотополимерной смолы лазером или DLP проектором для создания твердых физических моделей. Построение модели производится слой за слоем. Каждый слой вычерчивается лазером согласно данным, заложенным в трехмерной цифровой модели. Облучение лазером приводит к полимеризации материала в точках соприкосновения с лучом.

### ***Анализ полученных изделий***

Все изделия, полученные с помощью 3Д-печати ортотропны, так как производятся по слоям. Обычно допустимое напряжение по нормальям к плоскостям XZ и XY значительно ниже, чем по нормали к плоскости XY.

Часто возникает необходимость измерить силу когезии между слоями изделия. Прочность при деформации и модуль упругости измеряют в соответствии с ГОСТ 11262. Модуль упругости при изгибе — в соответствии с ГОСТ 9550-81.

### ***Контроль геометрии.***

Под разрешением 3Д-принтеров понимают толщину слоя (ось Z) и точность позиционирования печатной головки (плоскость XY). При FDM печати эти величины имеют порядок 100 мкм, при SLA и SLS — 10 мкм. Общепринятых методов контроля геометрии нет, при необходимости измеряют линейные размеры. Измерения проводят при комнатной температуре с точностью до 0.1 мм.

Усадка материалов. При FDM печати возможна значительное изменение размеров изделия после его полного остывания. Для ABS-пластика (акрилонитрил бутадиен стирол) усадка может достигать до 8%. Для минимизации этого эффекта часто изготавливают тестовые образцы, линейные размеры которых измеряют с высокой точностью, затем вносят корректировки при создании моделей.

Одним из важнейших свойств является шероховатость. Ее измеряют в соответствии с ГОСТ 2789-73. Требования к шероховатости поверхности должны устанавливаться исходя из функционального назначения поверхности для обеспечения заданного качества изделий. Если в этом нет необходимости, то требования к шероховатости поверхности не устанавливаются и шероховатость этой поверхности контролироваться не должна.

## Твердость

Измерение твердости чаще всего проводят по методу Шора в соответствии с ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85) «Определение твёрдости при вдавливании с помощью дюрометра (твёрдость по Шору)». ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твёрдости по Шору А». Хотя возможно применение метода Бухгольца (ISO 2815).

### *Контроль материалов.*

При FDM печати в качестве исходного материала применяется пластмассовая нить (филамент), диаметром 1.75, либо 2.85 мм. Допустимые отклонения выбираются каждым производителем, например REC допускает отклонение от заданного диаметра на 30мкм, контролируя его с помощью лазерных измерительных приборов.

Влажность. Многие применяемые материалы способны поглощать влагу из окружающей среды, поэтому обычно поставляются в зип-пакетах с влагопоглотителями. Допустимая влажность в производственных помещениях также устанавливается производителями и обычно не превышает 20%. Химический состав. Компании-производители филамента обычно заказывают сырье в виде порошков и не проводят диагностику и его состава. Производители сырья для диагностики состава чаще всего применяют спектральные методы исследования.

Из всего выше перечисленного следует, что фактически стандарты для 3Д-печатных изделий отсутствуют, но можно руководствоваться иными стандартами, различными ГОСТами, ISO, DIN. При этом стоит учитывать, что многие из этих стандартов были разработаны еще до появления 3Д-печати. Стоит учесть, что применение таких стандартов часто не является корректным, так, к примеру, ISO 868 иногда применяется для оценки твердости образцов, созданных с помощью 3Д-печати, но не учитывает их ортотропность. Из этого следует необходимость разработки единых методик испытания образцов. В противном случае будет невозможно судить о качестве оборудования для 3Д-печати и о материалах.

## Литература

1. Мэттьюз Ф. и Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и техноолгии. М: Техносфера, 2004
2. Дударев А.С. Геометрические характеристики качества поверхностей из полимерных материалов. Тула: Известия ТулГУ, 2013,
3. Техническая информация ООО «Комеф», «Методы испытания полимерных материалов», Режим доступа: свободный <http://www.komef.ru/metodispolimer.pdf>, Загл. С экрана.

## Алфавитный указатель

- Tonje Skuland, 13  
Аликина Ю.А., 20, 38  
Арсентьев М.Ю., 85  
Белоусова О.Л., 25, 31  
Бидюк В.Н., 58  
Бирюков Я.П., 36  
Богданов Р.Ю., 69  
Богданов С.П., 76  
Бразовская Е.Ю., 20, 38  
Бубнова Р.С., 18  
Волков С.Н., 18  
Гатина Э.Н., 13  
Гатина Э.Н., 23, 63, 65  
Гирсова М.А., 10  
Горелова Л.А., 25  
Дмитриева Н.В., 52  
Долгин А.С., 87  
Дьяченко С.В., 20  
Ершов Д.С., 25  
Загребельный О.А., 16  
Зеленина Е.В., 69  
Иванова А.Г., 16  
Калашникова Т.А., 68  
Калинина А.А., 40  
Карапетьянц В.С., 60  
Ковалько Н.Ю., 83  
Козлов В.В., 80  
Кондратенко Ю.А., 26  
Конон М.Ю., 11  
Кручинина И.Ю., 13  
Кузьмина Е.Н., 23  
Куренкова Н.А., 72  
Лач С.Ю., 41  
Магомедова О.С., 55  
Макогон А.И., 88  
Мануков А.М., 65  
Масалович М.С., 16  
Масленникова Т.П., 13, 23, 45  
Морозов Н.А., 31  
Николаев А.М., 16  
Николаев А.Н., 29  
Поджарова Е.В., 48  
Полякова У.В., 45  
Пьянковская О.В., 63  
Рахимова О.В., 31  
Рыбина С.А., 66  
Сажина А.А., 71  
Сапрыкина О.Ю., 50  
Сенкевич А.К., 53  
Симоненко Т.Л., 34  
Ульянова Н.Ю., 58  
Филатов С.К., 18  
Шаблинский А.П., 15  
Шевченко Д.С., 55  
Шилова О.А., 16, 78

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИСМУТА И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ $P_2O_5$ И ФТОРИД-ИОНОВ	
Гирсова М.А. ....	10
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$	
Конон М.Ю. ....	11
РОСТ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК ХРИЗОТИЛА И ПЕКОРАИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ	
Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Tonje Skuland, Кручинина И.Ю. ....	13
РАСЩЕПЛЕНИЕ АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ КАК ФОРМА УПОРЯДОЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ, НА ПРИМЕРЕ $Vi$ -СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Шаблинский А.П. ....	15
ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ПАВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА - $MnO_2-SiO_2$ -СТАЛЬНАЯ СЕТКА	
Николаев А.М., Масалович М.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Шилова О.А. ....	16
РЕЗУЛЬТАТЫ НЕДАВНИХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОПТИЧЕСКИХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Волков С.Н., Бубнова Р.С., Филатов С.К. ....	18
СИНТЕЗ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ	
Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Дьяченко С.В. ....	20
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК В СИСТЕМАХ $MgO(NiO)-SiO_2-TiO_2(TiF_4)-H_2O(NaOH/+NaF)$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Гатина Э.Н., Кузьмина Е.Н., Масленникова Т.П. ....	23
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ БОРАТОВ МАГНИЯ-СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ $Eu^{3+}$	
Ершов Д.С., Белоусова О.Л., Горелова Л.А. ....	25
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АМИНА, ПЕРЕХОДНЫХ БИОМЕТАЛЛОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
Кондратенко Ю.А. ....	26
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $Si-B_4C-ZrB_2$ , МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЛОКНАМИ $Al_2O_3$ И ГРАФИТОМ	
Николаев А.Н. ....	29
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА РЯД ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $SrO - B_2O_3 - SiO_2$	
Морозов Н.А., Белоусова О.Л., Рахимова О.В. ....	31
СОЗДАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Симоненко Т.Л. ....	34

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОБОРАТА $Fe_3O_2(VO_4)$ МЕТОДАМИ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ И МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР	
Бирюков Я.П. ....	36
РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ДИЗАЙНУ И ПОЛУЧЕНИЮ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА Beta И НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю. ....	38
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОРТОФОСФАТОВ В СИСТЕМЕ $LaPO_4$ — $DyPO_4$ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ	
Калинина А.А. ....	40
МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	
Лач С.Ю. ....	41
СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НА КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Полякова У.В. , Масленникова Т.П. ....	45
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ $Pb(NO_3)_2$	
Поджарова Е.В. ....	48
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$	
Сапрыкина О.Ю. ....	50
ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО СУПЕРПРОТОННИКА $NaHSO_4 \cdot H_2O$	
Дмитриева Н.В. ....	52
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ РАБОТЫ СЛЕДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СЕЛЬСИНАХ И ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРАНСФОРМАТОРАХ	
Сенкевич А.К. ....	53
ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОГО ГЕТЕРОПОЛИАНИОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К <i>PARAMECIUM CAUDATUM</i>	
Магомедова О.С., Шевченко Д.С. ....	55
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОСТИ И ПОРИСТО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ Beta НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ	
Бидюк В.Н., Ульянова Н.Ю. ....	58
СИНТЕЗ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	
Карапетьянц В.С. ....	60
МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$	
Пьянковская О.В., Гатина Э.Н. ....	63
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕХРЯДНОГО ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО $Na$ - $Ni$ -ГИДРОСИЛИКАТА ВОЛОКНИСТОЙ МОРФОЛОГИИ	
Мануков А.М., Гатина Э.Н. ....	65
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ	
Рыбина С.А. ....	66

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОТРУБЧАТОГО ГАЛЛУАЗИТА	
Калашникова Т.А. ....	68
РАЗРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ И СОЗДАНИЯ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА	
Богданов Р.Ю., Зеленина Е.В. ....	69
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
Сажина А.А. ....	71
ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	
Куренкова Н.А. ....	72
Семинар с элементами научной школы для молодежи «3D ПЕЧАТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ НАГРУЖЕНИЙ»	76
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ	
Богданов С.П. ....	76
НОВЫЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ	
Шилова О.А. ....	78
ИЗМЕРЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА МАТЕРИАЛОВ РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ	
Козлов В.В. ....	80
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ	
Ковалько Н.Ю. ....	83
ПОГЛОЩЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН МЕТАМАТЕРИАЛАМИ С ЛОКАЛЬНОЙ ТОПОЛОГИЕЙ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТИ ШВАРЦА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	
Арсентьев М.Ю. ....	85
МИКРОВОЛНОВЫЙ НАГРЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Долгин А.С. ....	87
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ	
Макогон А.И. ....	88

**Научное издание**

**XVI Молодежная научная конференция ИХС РАН.**

**Семинар с элементами научной школы для молодежи «3D печать  
керамических композитов для конструкций, работающих в условиях  
экстремальных нагрузений»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

Оригинал – макет подготовлен ИХС РАН  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2  
Материалы публикуются в авторской редакции  
Компьютерная верстка: Синельщикова О.Ю., Голубева О.Ю.

Подписано в печать 28.11.2017 г.  
Формат 60\*84 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 9,5. Тираж 100 экз.  
Заказ № 4687.

Отпечатано в ООО «Издательство «ЛЕМА»»  
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д. 28  
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74  
e-mail: [izd\\_lemma@mail.ru](mailto:izd_lemma@mail.ru)  
<http://www.lemaprint.ru>