

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

XVII молодёжная конференция ИХС РАН

**XVII Молодежная научная конференция
Школа молодых ученых,
посвященная 100-летию со дня рождения
академика РАН М.М. Шульца**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

5 – 6 декабря 2019 г.
г. Санкт-Петербург

УДК 544
ББК 24.5
X46

XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых: Сборник тезисов докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 5-6 декабря 2019 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2019. – 130 с.

ISBN 978-5-00105-499-3

В сборнике представлены тезисы докладов XVII Молодежной научной конференции и школы молодых ученых, посвященных 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца, состоявшихся 5-6 декабря 2019 г. в г. Санкт-Петербурге.

Сборник может быть полезен для научных сотрудников, аспирантов и студентов, деятельность которых связана с химическим синтезом и исследованием керамики, стекол, материалов для энергетики, органо-неорганических покрытий.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-00105-499-3

© Коллектив авторов, 2019

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2019

**ДОКЛАДЫ
НАУЧНОЙ
ШКОЛЫ**

**СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ
БОРАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Волков С.Н., Бубнова Р.С.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
s.n.volkov@inbox.ru

Рентгеноструктурный анализ (РСА) является мощным инструментом современного химика, который позволяет решать широкий круг стоящих перед ним задач [1]. Современное оборудование позволяет работать с объектами весьма малых размеров и позволяет определять кристаллическую структуру вещества по единственному его зерну размером в несколько десятых миллиметра. Рентгеноструктурный анализ – это метод, за создание и разработку которого было получено более десяти нобелевских премий и сейчас он является важнейшей составляющей практически любого химического исследования. В докладе рассмотрены возможности и ограничения этого метода, сделан обзор современного оборудования [2], рассмотрены программные пакеты [3], используемые при проведении РСА. Особая роль при обсуждении возможностей метода уделена примерам решения кристаллических структур боратов и боросиликатов, выполненных авторами в последние годы. Среди рассмотренных примеров много соединений, которые представляют интерес для создания на их основе нелинейно-оптических материалов, а также материалов для линейной оптики.

1. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая Школа, 1989. 192 с.
2. Bruker. APEX2 and SADABS. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
3. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345–352.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 18-73-00176).

**НОВЫЕ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ И АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

Кондратенко Ю.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
Kondratenko.iulia@yandex.ru

Благодаря многолетним исследованиям научной группы М.Г. Воронкова внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА), известные как атраны, сегодня находят широкое применение в медицине, косметологии и сельском хозяйстве. Соединения ТЕА – силатраны, протатраны и гидрометаллатраны – это самый изученный класс соединений гидроксиалкиламинов. Согласно литературным данным на сегодняшний день синтезировано более 300 силатранов, более 100 представителей протатранов и гидрометаллатранов. Внутрикомплексные соединения других гидроксиалкиламинов известны в значительно меньшей степени.

Цель настоящей работы заключалась в получении и характеристике ранее неизвестных внутрикомплексных соединений гидроксиалкиламинов. В качестве

гидроксиалкиламинов были выбраны трис(2-гидроксиэтил)амин, трис(2-гидроксипропил)амин (ТРА), бис(2-гидроксиэтил)амин (DEA), N-фенил-бис(2-гидроксиэтил)амин (PDA) и трис(гидроксиметил)аминометан (TRIS). Выбор исходных гидроксиалкиламинов обусловлен их структурным сходством с ТЕА, а также возможностью их применения в качестве буферов в молекулярной биологии и биохимии. Ранее нами был синтезирован широкий ряд внутрикомплексных соединений ТЕА с биоактивными карбоновыми кислотами (протатранов) и солями металлов (Cu(II), Co(II), Zn(II)). Трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли (протатраны) с температурами плавления < 100 °С относятся к классу протонных ионных жидкостей. Показано, что для катионов трис(2-гидроксиэтил)аммония характерна как трициклическая *эндо*-конформация, так и бициклическая *эндо-экзо*-конформация [1]. Разработаны методы синтеза моноядерных катионных, моно- и биядерных смешанно-лигандных комплексов ТЕА – гидрометаллатранов [2,3]. Синтезированные протатраны (соли коричной, бензойной и малоновой кислот) оказали положительное влияние на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кресс-салата сорта Ажур. Среди синтезированных протатранов и гидрометаллатранов выявлены вещества, проявившие высокую активность к бактериям *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium smegmatis*, грибам *Candida albicans* и *Aspergillus niger*. Со(II)-содержащий гидрометаллатран проявил заметную активность к микромицетам, вызывающих деструкцию материалов, *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum*. Протатраны и гидрометаллатраны с наиболее высокой противомикробной активностью были введены в составы защитных композиционных материалов как экологически безопасные биоциды. Биостойкость органосиликатного покрытия с добавкой на основе протатрана салициловой кислоты (3 %) показало наиболее высокую стойкость к биохимическому и биофизическому воздействию микроорганизмов [4].

Взаимодействием TRIS, ТРА и PDA с биологически активными карбоновыми кислотами (коричная, бензойная, салициловая, 2-метилфеноксиуксусная, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная) был синтезирован ряд трис(гидроксиметил)метил-, трис(2-гидроксипропил)- и N-фенил-бис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей карбоновых кислот. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции исследована конформация катионов трис(2-гидроксипропил)аммония и трис(гидроксиметил)метил аммония. Для катионов TRIS характерны три различные конформации: «плоскостная», «экзо»- и редкая «эндо-экзо»-конформация. «Плоскостная» конформация (три гидроксиметильные группы лежат в плоскости четвертичного атома углерода) является наиболее распространенной для TRIS солей. В TRIS солях янтарной и малоновой кислот катионы и анионы формируют бесконечные цепи за счет образования водородных связей $-CH_2OH \cdots OHCH_2-$ и $-COOH \cdots OOC-$, соответственно. Для катионов трис(2-гидроксипропил)аммония, как и для катионов трис(2-гидроксиэтил)аммония, характерны две конформации – трициклическая *эндо*- и бициклическая *эндо-экзо*-конформация. Для салицилата трис(2-гидроксипропил)аммония были обнаружены две полиморфные модификации с двумя различными конформациями катиона.

Совместно с ФГБУ "РНЦРХТ им. Ак. А.М. Гранова" Минздрава России

проведены исследования буферных свойств ТЕА и TRIS солей в реакции мечения пептида PSMA-HBED-CC изотопом ^{68}Ga . Результаты проведенных исследований показывают, что полностью всем требованиям для прямого введения отвечает бензоат трис(2-гидроксиэтил)аммония с наиболее высокой радиохимической конверсией, равной 98 %.

Исследовано взаимодействие TRIS и ТРА с солями биометаллов. Структура двух комплексов – $[\text{Ni}(\text{TPA})_2](\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $[\text{Cu}(\text{TRIS})_2](\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$ исследована методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Синтезирован и охарактеризован широкий ряд координационных соединений на основе гидроксикаламина и L-валинатов биометаллов.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

1. Fundamensky V.S., Kochina T.A., Kondratenko Y.A. et al. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction // Journal of Molecular Liquids. 2017. Vol. 230. P. 113–120. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.111.

2. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I. et al. Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine // Polyhedron. 2017. Vol. 130. P. 176–183, DOI: 10.1016/j.poly.2017.04.022.

3. Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions // Transition Metal Chemistry. 2018. Vol. 43. P. 127-136. DOI: 10.1007/s11243-017-0199-8

4. Кондратенко Ю.А., Власов Д.Ю., Буслаев Г.С. и др. Повышение биостойкости органосиликатных покрытий за счет введения мягких биоцидов на основе внутрикомплексных соединений триэтаноламина // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. №5. С. 469-477. DOI: 10.1134/S1087659619050080.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (мол_а 18-33-00216). Автор выражает благодарность своим коллегам, сотрудникам ЛКСМ Кадниковой О.Ю., Кипровой Н.С., Никоноровой А.А. за активное участие в данной работе, а также д.х.н. Кочиной Т.А. Автор благодарит к.т.н. Уголкува В.Л. за помощь в проведении термического анализа, к.г.-м.н. Золотарева А.А. и Гуржия В.В. за выполнение РСА, Антуганова Д.О. за исследование буферных свойств соединений, а также коллектив биологов ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова, СПбГУ и АФИ за исследование биологической активности синтезированных соединений.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC, Si₃N₄, B₄C, BN

Перевислов С.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
perevislov@mail.ru*

Материалы на основе карбида и нитрида кремния, карбида и нитрида бора широко применяются в промышленности, благодаря уникальным свойствам самих SiC, Si₃N₄, B₄C, BN, таким как низкая плотность (3,21; 3,20; 2,51; 2,33 г/см³,

соответственно), низкий ЛКТР ($3,3 \cdot 10^{-6}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$; $4,6 \cdot 10^{-6}$; $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), жаростойкость, хорошая окислительная и химическая стойкость, высокая твёрдость (для SiC $H_{\mu} = 31 \text{ ГПа}$; для B_4C $H_{\mu} = 49 \text{ ГПа}$), хорошая коррозионная и эрозионная стойкость (для Si_3N_4 и BNr) [1], что позволяет использовать их для изготовления изделий, применяемых в машиностроении, станкостроении, авиационной, космической и ракетной промышленности, атомной энергетике и др. [2].

Широкие области применения определяют критерии, предъявляемые к тем или иным материалам. Исходя из областей применения материалы на основе SiC, Si_3N_4 , B_4C , BN должны обладать высокими механическими свойствами, хорошими теплофизическими и высокотемпературными свойствами, а также высокими трибологическими характеристиками и хорошей динамической стойкостью [2].

Для повышения механических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов применяют различные методы модифицирования микроструктуры: введение волокон, нитевидных кристаллов или крупных зёрен второго компонента, использование активизирующих спекание добавок, снижающих температуру спекания, применение растворных методов перемешивания компонентов, повышающее гомогенизацию порошковой шихты, использование дополнительных методов объёмного прессования и спекания [1, 2].

Плотные материалы получают, как методом высокотемпературного жидкофазного спекания с оксидными спекающими добавками, преимущественно эвтектического состава, так и реакционным спеканием, где вторичная фаза, скрепляющая основные частицы, формируется в результате взаимодействия частиц углерода или бора с расплавом кремния или газообразным азотом [3, 4]. Максимальные механические свойства композиционных материалов можно получить методами горячего прессования, горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания, однако низкая производительность, высокая энергоёмкость и невозможность получить изделий сложной формы, без дополнительной механической обработки, не позволяет использовать данные методы для промышленного производства керамики.

Получение качественных материалов, оценка их физико-механических свойств и анализ влияния структуры полученных материалов на их механические свойства будет влиять на ведущие эксплуатационные характеристики готовых изделий.

1. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. К.: Техника, 1987. 152 с.

2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.

3. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.

4. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: 1984. 194с.

Работа выполнена в соответствии с научным проектом, тематики научных исследований, включаемых в планы научных работ образовательных организаций высшего образования Минобрнауки, проект 2019-0875.

**ДОКЛАДЫ
УЧАСТНИКОВ
КОНФЕРЕНЦИИ**

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ ХРОМА НА СПЕКТРАЛЬНО-
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ**

Агафонова Д.А., Бабкина А.Н., Зырянова К.С., Нурыев Р.К.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

babkina.anastasya@bk.ru

С точки зрения оптических свойств особый интерес представляют наноразмерные кристаллы, которые содержат примесные ионы переходных металлов. Данные объекты могут быть получены как в кристаллических, так и в стеклообразных матрицах. Однако наиболее интересными объектами исследования являются стеклокристаллические материалы, активированные ионами переходных элементов. В настоящей работе применяется основной метод их получения, основанный на контролируемой нуклеации кристаллов в матрице стекла путем проведения изотермической обработки.

В работе было синтезировано щелочноалюмоборатное стекло состава $12,5 \text{ Li}_2\text{O}-12,5 \text{ K}_2\text{O}-25 \text{ Al}_2\text{O}_3-50 \text{ B}_2\text{O}_3$ (мол. %), легированное разным содержанием Cr_2O_3 . Температуры стеклования всех стекол лежат в области $435 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако при увеличении концентрации хрома в стеклах значения температуры стеклования немного увеличиваются. Также на кривых, полученных в результате исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, наблюдается одна область кристаллизации в области $550-650 \text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении концентрации хрома область кристаллизации смещается в сторону высоких температур. При облучении исходного стекла излучением из диапазона $550-600 \text{ нм}$ стекло демонстрирует малоинтенсивную широкую люминесценцию в области $750-850 \text{ нм}$ с маленьким временем жизни. На спектрах поглощения стекол, полученных после синтеза, присутствуют две широкие полосы поглощения. Одна из полос, расположенная в области 610 нм , имеет типичные признаки полосы поглощения ионов Cr^{3+} , она соответствует переходу ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_2$. Вторая полоса, лежащая в области 420 нм , соответствует высокоэнергетическому переходу ионов $\text{Cr}^{3+} {}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1$. В ходе проведения изотермической обработки исходного стекла при температурах, соответствующих области объемной кристаллизации, происходит формирование наностеклокерамики на его основе с выделением в матрице кристаллической фазы состава $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$. На спектрах поглощения стекол, прошедших термообработку, происходит коротковолновый сдвиг максимумов полос поглощения, один из которых сдвинулся в область 540 нм , а второй - в область 405 нм , что объясняется изменением окружения ионов хрома в результате кристаллизации матрицы стекла. При облучении излучением с длиной волны 532 нм стеклокерамика демонстрирует люминесценцию, состоящую из трех полос, расположенных в области $685, 700$ и 715 нм . При увеличении содержания окиси хрома в материале интенсивность полос люминесценции увеличивается, что связано с увеличением уровня поглощения на длине волны возбуждения. При проведении исследований таких параметров люминесценции, как абсолютный квантовый выход люминесценции для концентраций хрома в материале от $0,05$ до $0,15$ масс.% наблюдается классическое явление концентрационного тушения. Однако для маленьких концентраций (от $0,01$ до $0,05$ вес%) эта зависимость нарушается. Предположительно, это связано с тем, что при маленьких концентрациях большая

доля ионов хрома остается в стекле. Вследствие чего вклад низкоинтенсивной люминесценции ионов хрома, находящихся в аморфном окружении, вносит большой вклад в общую люминесценцию и сильно влияет на ее параметры. При вхождении ионов хрома в кристаллическое окружение, они проявляют интенсивную красную люминесценцию с большими временами жизни (порядка 3-5 мс) и высоким квантовым выходом (вплоть до 50%). Из этого можно сделать вывод, что концентрация окиси хрома в стекле в размере 0,05 мас.% является оптимальной, при которой люминесцентные характеристики являются наилучшими.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-72-10036).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Аликина Ю.А., Калашникова Т.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
morozowa_u_a@mail.ru*

В настоящее время пористые алюмосиликаты вызывают значительный интерес у исследователей ввиду своих уникальных свойств. Однако природные минералы являются сложными и непостоянными по составу и свойствам, а в некоторых случаях еще и обладают высокой стоимостью. Данные недостатки могут ограничивать область их применения, например, в медицине. Использование природоподобных технологий таких, как гидротермальный синтез, позволит получать синтетические материалы с контролируемыми характеристиками: морфология, химический состав, дисперсность, пористость и др. для решения задач экологии, медицины и катализа, а также для разработки новых инновационных композиционных материалов на их основе.

Среди перспективных представителей алюмосиликатов можно выделить каолинит и галлуазит, они состоят из двухслойных пакетов, содержащих один тетраэдрический кремнекислородный и один алюмокислородно-гидроксильный октаэдрический слой. Каолинит генетически связан с галлуазитом и исследовать его свойства, минуя каолинит, невозможно. По химическому составу галлуазит практически идентичен каолиниту, однако слои галлуазита разделены монослоем молекулярной воды. В природе распространен в виде различных морфологий (трубчатая, сферическая, пластинчатая). Трубчатый галлуазит представляет большой интерес в связи с разнообразием его потенциальных применений. Наиболее привлекательной особенностью нанотрубок галлуазита является бивалентная способность, а также внутреннее пространство с диаметром, достаточным для улавливания химических веществ. В связи с этим представляется возможным использовать его в качестве сорбента тяжелых металлов, различных органических молекул, а также носителя биологически-активных соединений. По сравнению с другими наночастицами такими, как органические углеродные нанотрубки, нанотубулярный галлуазит является натуральным, экологичным и биосовместимым. Однако данный однофазный минерал до сих пор не получен синтетическим путем. В то же время другие морфологии галлуазита вообще не нашли своего применения, и

также не были синтезированы в лабораторных условиях, литературных данных о них крайне мало.

В ходе выполнения исследования была изучена кинетика кристаллизации и превращения алюмосиликатов состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ в гидротермальных условиях. В результате проведения экспериментов была установлена определенная зависимость получаемой морфологии от температуры синтеза. Низкотемпературная обработка алюмосиликатных гелей в диапазоне температур от 200 до 250° способствует образованию галлуазита сферической морфологии с размерами частиц от 80 до 300 нм. Дифрактограмма и параметры элементарной ячейки данных образцов схожи с природной формой галлуазита. По результатам сканирующей электронной микроскопии было также отмечено, что сферы располагаются на частицах другой морфологии, и при проведении разреза методом ФИП была обнаружена губчатая структура галлуазита. Повышение температуры синтеза до 350° ведет к образованию алюмосиликатов трубчатой и пластинчатой морфологии. Также была исследована сорбционная способность полученных материалов и гемолитическая активность по отношению к эритроцитам человека.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №19-33-90089). Автор выражает благодарность д.х.н. Голубевой О.Ю. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

РАДИОМЕЧЕНИЕ ТЕТРАКСЕТАН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕЛАТОРОВ И ПЕПТИДОВ ИЗОТОПОМ ГАЛЛИЙ-68

Антуганов Д.О.¹, Надпорожский М.А.^{1,2}, Кондратенко Ю.А.³

¹*Российский научный центр радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

³*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенишкова РАН, Санкт-Петербург, Россия
dmantuganov@gmail.com*

Получение радиофармацевтических препаратов (РФП) на основе изотопа галлий-68 в настоящее время является одним из драйверов развития позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Этот радионуклид может быть легко получен из коммерчески доступных $^{68}Ge/^{68}Ga$ -генераторов, а оптимальные ядерно-физические характеристики ($T_{1/2} = 68$ мин, 89% β^+ , $E_{\beta_{max}} = 1.92$ МэВ) делают его удобным для клинического использования [1]. Ранее нами было установлено, что протонные ионные жидкости на основе солей трис(2-гидроксиэтил)аммония и трис(гидроксиметил)метил аммония являются эффективными буферными агентами для хелатирования изотопа ^{68}Ga к пептиду PSMA-NBED-CC с ациклических хелатором, используемым в ПЭТ-диагностике рака предстательной железы [2]. Цель настоящей работы заключается в радиомечении тетраксетан-модифицированных (циклических-ДОТА) хелаторов ($pSCN-Bn-DOTA$) и пептидов (ДОТА-НОК, ДОТА-ТАТЕ) изотопом галлий-68 в присутствии гидроксикалиаммониевых буферов. Указанные пептиды находят широкое применение в ПЭТ диагностике различных онконовообразований.

Стандартные реакции мечения пептидов и хелаторов проводили в средах буферов на основе карбоксилатов (бензоат, циннамат, салицилат, ацетилсалицилат, 2-метилфеноксиацетат, 2-метил-4-хлорфеноксиацетат, сукцинат и др.) трис(2-гидроксиэтил)аммония (ТЭА), трис(гидроксиметил)метил аммония (ТРИС), N-фенил-бис(2-гидроксиэтил)аммония (ФДА), трис(2-гидроксипропил)аммония (ТПА). $^{68}\text{GaCl}_3$ получали из генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ (ЗАО «Циклотрон», 75 мКи) в виде раствора в 0.1 М HCl. В модельной реакции в пробирке смешивали 10 мкг pSCN-Bn-DOTA, 100 мкл 1М раствора буфера, 200 мкл EtOH и 500 мкл раствора $^{68}\text{GaCl}_3$ (10-50 МБк). Полученную реакцию смесь нагревали при 95 °С в течение 10 минут и определяли выход мечения методом радио-тонкослойной хроматографии. Из результатов скрининга 28 протонных ионных жидкостей мы установили, что выход реакции более 95 % достигается при использовании следующих гидроксиалкиламмониевых буферов: бензоат, ацетилсалицилат, 2-метилфеноксиацетат и 2-метил-4хлорфеноксиацетат ТЭА; 2-метилфеноксиацетат ТРИС; бензоат, 2-метилфеноксиацетат и сукцинат (2:1) ФДА, а также бензоат ТПА. При последующих реакциях с пептидами (ДОТА-НОК, ДОТА-ТАТЕ) в среде вышеупомянутых буферов были достигнуты значения радиохимической конверсии более 85%. Для остальных протонных ионных жидкостей выходы оказались меньше 90 %.

Таким образом, протонные ионные жидкости на основе ТЭА, ТРИС, ФДА и ТПА солей обладают большим потенциалом для радиомечения широкого спектра хелаторов. Возможность внедрения данной технологии в клиническое производство РФП в данный момент изучается.

1. Velikyan I. ^{68}Ga -Based Radiopharmaceuticals: Production and Application Relationship // Molecules. 2015. V. 20. PP. 12913-12943.

2. Antuganov D., Timofeev V., Timofeeva K., Antuganova Y., Kondratenko Yu.A. Evaluation of Protic Ionic Liquids Based on Triethanolammonium and Tris(hydroxymethyl)amino-methylammonium Salts as Buffers for ^{68}Ga -Radiolabelling of PSMA-HBED-CC // ChemistrySelect. 2019. DOI: 10.1002/slct.201902588

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (мол_а 18-33-00216).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР TiS_3 /ГРАФЕН МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Тихонов П.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
ars21031960@gmail.com*

В последнее десятилетие литий-ионные аккумуляторы (LIB) широко используются для хранения электрохимической энергии в портативных электронных устройствах и электромобилях (электромобилях). Тем не менее, труднодоступность и ограниченность запасов Li препятствует повсеместному использованию LIB при создании крупных батарей, вследствие высокой стоимости [1]. В качестве элементов альтернативных литию могут рассматриваться многочисленные металлы, которые обладают сходными щелочными химическими свойствами (Na[2], K, Ca, Mg, Al).

Гетероструктуры не агломерируют при циклировании, а также приводят к увеличению производительности устройства за счет синергии свойств материалов [3].

При изучении свойств гетероструктуры методом компьютерного моделирования необходимо создать суперъячейку, учитывая значения параметров решетки обоих материалов таким образом, чтобы в создаваемой суперъячейке не происходило существенных деформаций каждого материала. Учитывая данное свойство, нами создана суперъячейка, состоящая из $1 \times 5 \times 1$ элементарной ячейки монослойного TiS_3 и $2 \times 4 \times 1$ ячейки графена.

Методом теории функционала электронной плотности (программный пакет Quantum-ESPRESSO) нами произведена оптимизация геометрии данной суперъячейки. Использовался функционал vdW-DF2, учитывающий Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, важное для формирования гетероструктур 2D материалов. По результатам моделирования существенных смещений слоев вдоль плоскости xy в сравнении с первоначально заданной моделью не обнаружено. Расстояние между слоями составило 3.230 Å. Параметры решетки: $a = 4.997$ Å, $b = 17.211$ Å.

Было произведено размещение единичных атомов Mg, и размер релаксированной структуры был увеличен вдвое вдоль оси a во избежания взаимодействия между соседними атомами магния в транслируемых ячейках. В настоящее время расчеты продолжаются, и его результаты позволят определить электрохимические свойства Ван-дер-Ваальсовой гетероструктуры $\text{TiS}_3/\text{графен}$, которая может быть перспективным материалом для использования в качестве анода/катода Mg ионной батареи.

1. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research Development on Sodium-Ion Batteries // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114. P.11636-11682.

2. Pan H., Hu Y.S., Chen L. Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage // Energy & Environmental Science. 2013. Vol. 6. P.2338-2360.

3. Aierken Y., Sevik C., Gülseren O., Peeters F.M., Çakir D. MXenes/Graphene Heterostructures for Li Battery Applications: A First Principles Study // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. Iss. 5. P.2337-2345.

Работа поддержана стипендией Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики: СП-1826.2018.1 и Программой фундаментальных исследований РАН "Создание теории образования химических веществ на основе разработки принципов самоорганизации наночастиц и прогнозирование свойств методом компьютерного моделирования" - Программа Президиума РАН №32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», подпрограмма II "Наноматериалы" на 2018-2020 гг, рук. Шевченко В.Я.

ГАЗИФИКАЦИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРОВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ

Архипова В.А., Субботин Д.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
nlaaln2015@gmail.com

Согласно информации ФГБУ "ЦДУ ТЭК" объем добычи нефти за 2018 год повысился на 1,6%, а глубина переработки увеличилась до 83,4%. Для сравнения, в

США глубина переработки нефти составляет 90-95%, страны – члены ОПЕК – 85% [1].

Основной проблемой увеличения глубины переработки является наличие в нефти асфальтенов – высокомолекулярных соединений, содержание которых в нефти может достигать до 16-20 %. Содержание в асфальтенах солей, азот-, серо-, кислородсодержащих соединений и металлов, находящихся, главным образом, в форме порфириновых комплексов, сильно усложняет применение высокомолекулярных соединений, а их прямое сжигание наносит колоссальный вред экологии [2].

Состав асфальтенов позволяет использовать их в качестве сырья для получения металлов. Сейчас распространено прямое сжигание асфальтенов, однако, в последнее время газификация рассматривается как альтернативная технология переработки. Кроме металлов, в процессе газификации продуктом является также синтез-газ, содержащий водород и монооксид углерода. Синтез-газ является ценным сырьем для органического синтеза, а также используется для получения электро- и теплоэнергии [3].

В нефтепереработке чаще всего в процессах газификации используют водород или водяной пар, однако сильная эндотермичность процесса представляет проблему для скорости реакции [4]. Использование температурной плазмы водяного пара решает эту проблему и позволяет получить высокие выходы продуктов.

Условия проведения процесса и особенности сырья ставят задачу проектирования емкости, через которую мазут и асфальтены подаются в реактор, а также разработку рациональной технологической схемы проведения процесса.

Принципиальная технологическая схема процесса переработки асфальтенов под действием паровой плазмы представляет собой комплекс оборудования: емкость под высоким давлением, плазмохимический реактор, распределительный и насадочный скрубберы. Из емкости нагретые асфальтены, в смеси с небольшим количеством воды, подаются через форсунку в плазмохимический реактор, где они реагируют с паровой плазмой, генерируемой электродуговым плазмотроном. Под действием высокой температуры и водяного пара асфальтены превращаются преимущественно в водород и монооксид углерода, а также сероводород. Образовавшиеся продукты подаются в распределительный скруббер, где охлаждаются и частично поглощаются раствором гидроксида калия. Зола собирается в нижней части скруббера и в дальнейшем отправляется на переработку. Оставшиеся продукты подвергаются дальнейшей очистке от серосодержащих соединений в насадочном скруббере с использованием в качестве абсорбента гидроксида калия.

Жесткие условия транспортировки асфальтенов (избыточное давление в корпусе 12,06 МПа, температура – 200 °С) требуются для нагревания высоковязкой смеси и перемещения ее за счет разности давлений в плазмохимическом реакторе и емкости. Спроектированный аппарат должен выдерживать напряжения, вызванные температурой и внутренним давлением, иметь съёмную крышку для загрузки продуктов и рубашку, в которую подается нагретый водяной пар под давлением 1 МПа.

В качестве материала корпуса, рубашки и штуцеров была выбрана хромоникелетитановая аустенитная сталь 12X18Н10Т. Данная сталь имеет требуемые эксплуатационные свойства: коррозионную стойкость в среде тяжелых нефтяных фракций, сравнительно мало охрупчивается в результате воздействия высоких температур, жаропрочна.

Первоначальная проектировка аппарата предусматривала плоскую крышку и днище, днище рубашки было выбрано коническим, однако расчет показал нецелесообразность использования этих элементов, поэтому форма крышки, днища корпуса и рубашки были заменены на эллиптические.

Расчетные толщины стенок позволяют вести расчет аппарата как тонкостенного, это позволяет считать, что внутренние слои не давят на корпус, напряжение по толщине оболочки не меняются.

Соединение штуцеров корпуса с трубами по внутреннему конусу обусловлено высоким давлением. Материалом прокладок фланцев корпуса, работающего под внутренним давлением, была выбрана медь М1, для фланцев рубашки – фторопласт.

Для проектировки емкости, способной выдержать жесткие условия эксплуатации в лабораторных условиях следует выполнить ряд задач.

Определяется расчетная температура. В качестве расчетной температуры выбрана максимальная рабочая температура в аппарате. Допускаемые напряжения для элементов аппарата выбираются на основе материала и расчетной температуры. Важными характеристиками аппарат являются максимально допускаемые внутреннее и наружное давления, значения которых определяются после расчета рабочего, расчетного, условного, пробного и допускаемого давления. [5]

На основе полученных данных выбираются комплектующие элементы и их типовые параметры, для которых в последствии выполняется эскиз компоновки.

Технический проект включает в себя расчет элементов корпуса аппарата, в котором обязательно следует выполнить:

1. Определение коэффициентов прочности сварных швов и прибавки для компенсации коррозии. Коэффициент прочности стальных швов зависит от назначения аппарата, типа сварного соединения, способа сварки и длины контролируемых швов;

2. Определение необходимых толщин стенок оболочек, нагруженных внутренним избыточным давлением по уравнениям, полученным из условий прочности. Несоблюдение условий прочности может привести к разрушению оболочки;

3. Определение расчетной толщины стенок оболочек из условия устойчивости не требуется, так как в корпусе отсутствует остаточное давление;

4. Определение исполнительной толщины стенок оболочек из ряда значений стандартной толщины листов;

5. Определение допускаемых давлений;

6. Отверстия, предназначенные для размещения штуцеров, снижают несущую способность корпуса и вызывает концентрацию напряжений вблизи края отверстия, поэтому проводится расчет на необходимость укрепления отверстий аппарата;

7. Элементы фланцевого соединения крышки аппарата проверяются на прочность (в данном случае на прочность проверяются болты и прокладки).

1. Зуев А.Г. Тенденции российской нефтеперерабатывающей отрасли [http://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2019/1/556/] (дата обращения: 29.10.2019)

2. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2015. Т.18. №.20. С. 60-64.

3. Ермолаев Д.В., Мингалеева Г.Р. Механизм термического разложения асфальтенов природных битумов // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2015. Т.18. №.12. С. 27-31.

4. Anis Samsudin, Zainal Z.A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2011. V. 15. Iss. 5. Pp. 2355–2377

5. ГОСТ Р 52857.1 -2007 – ГОСТ Р 52857.12-2007. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. М.: Изд-во стандартов, 2008.-79 с.

ПРИМЕНЕНИЕ СОТОВЫХ СТРУКТУР С ГЕОМЕТРИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ, МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Балабанов С.В. , Макогон А.И. , Сычев М.М.

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

sergeybalabanov@yahoo.com

Современный подход к проектированию предполагает наиболее эффективное использование материалов в конструкциях. Улучшение соотношения массы и прочности конструкций позволяет добиться лучших показателей энергоэффективности и экологичности изделий, снизить их транспортные и эксплуатационные расходы.

Основные задачи, которые стоят перед инженерами-конструкторами – это снижение массы и увеличение удельной прочности конструкций. Решение данных проблем напрямую связано с задачей поиска оптимальных геометрических параметров проектируемого изделия. В настоящее время для оптимизации геометрии конструкции активно используются методы топологической оптимизации. Различные методики для оптимального проектирования позволяют найти наилучшие параметры конструкции, удовлетворяющие технологическим и прочностным ограничениям, обеспечивая, таким образом, минимум целевой функции [1]. Большой рывок в своем развитии они получили при появлении возможности использования в производстве аддитивных технологий вместо классических субтрактивных производственных методов. Применение аддитивных технологий позволяет расширить область конструктивных исполнений одного и того же изделия.

Разрабатываются новые методы и средства оптимизации конструкций, которые могут найти применение в промышленности. Например, применение сотовых структур с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ) позволяет существенно уменьшить материалоемкость изделий при сохранении оптимальных физико-механических характеристик. ТППМЭ – это поверхности, которые имеют нулевую среднюю кривизну и инвариантны относительно трансляций в решетке третьего ранга. Изделия с топологией ТППМЭ

обладают рядом интересных свойств. Данный тип сотовых структур обладает высокими механическими свойствами. Огромным преимуществом данных структур является анизотропия механических свойств. Кроме этого образцы обладают хорошим энергопоглощением, что позволяет рассматривать данные материалы, как перспективные демпфирующие материалы. В настоящий момент практически отсутствуют теоретические подходы, позволяющие точно прогнозировать механические свойства подобных материалов. Поэтому, в данной работе реализована экспериментальная оптимизация геометрических параметров сотового материала со структурой ТППМЭ с точки зрения достижения максимальной прочности и способности к поглощению ударной энергии.

В работе проведено исследование механических характеристик 3D печатных образцов, изготовленных из полиамида-12 по технологии SLS, с различными качественно-количественными геометрическими характеристиками (тип ТППМЭ, величина параметра t , размер элементарной ячейки). Для исследования физико-механических свойств, образцы были испытаны на сжатие в соответствии с ГОСТ 4651–2014 на электромеханической машине марки Walter+ bai с максимальной возможной нагрузкой до 400 кН [2].

1. Темис Ю.М., Якушев Д.А. Оптимизация конструкции деталей и узлов ГТД//Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева. 2011. №3-1. С.183-188

2. ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002). ПЛАСТМАССЫ. Метод испытания на сжатие (ISO 604:2002, MOD). М.: Стандартинформ, 2014.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №17-13-01382).

BaO-Al₂O₃-SiO₂ И SrO-Al₂O₃-SiO₂ - БАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г.

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

tvoja_sovest1@mail.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают стеклокерамические материалы на основе систем SrO–Al₂O₃–SiO₂ (SAS) и BaO–Al₂O₃–SiO₂ (BAS), содержащие кристаллические фазы моноклинного стронциевого анортита, цельзиана, и их твердых растворов. Ситаллы представляют собой класс материалов, полученных путем направленной кристаллизации стекла, инициируемой с помощью температурно-временной обработки, и в результате введения в состав стекла нуклеаторов (катализаторов кристаллизации). Количество кристаллической фазы, в данных материалах может варьироваться от 0,5 до 99,5 % [1]. Данные материалы характеризуются высокими температурами плавления (>1700°C), низкими значениями диэлектрической проницаемости, хорошими прочностными свойствами и достаточно низкими значениями ТКЛР, что делает их перспективными для создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов, применяемых в авиационно-космической технике и электроники [2].

Развитие методов получения стеклокерамических материалов от классической стекольной технологии к керамической, а так же применение золь-гель технологии

позволяет получать целые классы стеклокерамических материалов с заданными свойствами путем изменения технологических параметров. Возможность изменять физико-химические, термические, диэлектрические, антикоррозионные свойства во многом увеличивают область применения данных материалов.

Таким образом, целью нашей работы является систематическое исследование физико-химических свойств стеклообразных и кристаллических фаз в системах SrO–BaO–Al₂O₃–SiO₂ (SBAS). Планируется установить влияния катализаторов кристаллизации на процессы фазообразования, протекающие в исследуемых системах. Получение информации о физико-химических и кристаллизационных свойствах исследуемых систем наряду с уже имеющимися данными для других алюмосиликатных систем, содержащих катионы щелочноземельных металлов, и имеющиеся структурные данные, необходимы для понимания природы стеклообразного состояния и влияния катионов на структуру стекла.

Также в данной работе будут исследованы термодинамические свойства, как индивидуальных оксидов, так и многокомпонентных систем на их основе. Накопление надёжных термодинамических данных о стеклообразующих системах в широком интервале температур и концентраций позволяет определять возможность и направления реакций стеклообразования, устойчивость образовавшихся продуктов исследуемых систем, рассчитывать тепловые балансы процессов стекловарения, оптимально выбирать режимы выработки стекла.

1. Чайников А.С., Ваганов М.Л., Щеголева Н.Е., Лебелева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 26-39.

2. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Khristich E.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. №1–2. P. 43–46.

СИНТЕЗ ПОРИСТОГО БИОКЕРАМИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА РЕАКЦИОННЫМ-ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

Белов А.А.^{1,2}, Шичалин О.О.¹, Главинская В.О.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

nefryty@gmail.com

Современная медицина в значительной степени зависит от биотехнологий, развитие которых определяется качеством современных биоматериалов. Биоматериаловедение изучает физико-химические и механические характеристики биоматериалов: химическую инертность, термостабильность, радиационную устойчивость, конструкционную прочность, пластичность, микроструктурное разнообразие, учитывает биосовместимые с живым организмом свойства таких систем, основанные на нетоксичности, биоинертности или биоактивности, биорезистивности. Особый интерес вызывает силикат кальция (CaSiO₃) в кристаллической модификации β-волластонит, обладающий всеми требуемыми и указанными выше характеристиками.

В исследовании представлен способ реакционного искрового плазменного синтеза (Р-ИПС) пористого ($S_{уд}=12,7-8,56 \text{ м}^2/\text{г}$) и конструкционно прочного

($\sigma_{сж}=201,1-393,2$ МПа) биокерамического композитного материала на основе волластонита (CaSiO_3) в составе с гидроксиапатитом 20 масс.% (ГАП). Способ основан на использовании в качестве сырьевого компонента аморфного композита на основе ксонотлита ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 2\text{OH}$) в смеси с ГАП и поробразователем, полученного золь-гель (темплатным) синтезом. Оригинальность способа заключается в формировании керамического волластонита кристаллической структуры при трансформации его гидратированной формы ксонотлита в условиях искрового плазменного разогрева. В работе изучена динамика уплотнения, фазообразование и микроструктурные изменения формируемой $\text{CaSiO}_3/\text{ГАП}$ керамики при различных (500–900 °С) температурах Р-ИПС, с применением РФА, ТГА/ДТА, РЭМ, БЭТ, порометрии. Проведена микробиологическая оценка эффективности формирования бактериальных пленок *Pseudomonas aeruginosa* на поверхности образцов полученной $\text{CaSiO}_3/\text{ГАП}$ керамики, в том числе, в сравнении с не композитным составом, в отсутствии ГАП. Предлагаемый способ Р-ИПС обеспечивает создание пористой и конструкционно прочной композитной керамики, содержащей биосовместимый компонент ГАП, которая может быть перспективна для костно-керамических имплантатов при восстановлении дефектов костной ткани.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00043 «мол_а».

БОРАТЫ СИСТЕМ $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ И $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$: НОВЫЕ ФАЗЫ, ТЕРМИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Бирюков Я.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²

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

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

rimma_bubnova@mail.ru

Интерес к синтетическим боратам Fe^{2+} и Fe^{3+} , таким как FeVO_3 , Fe_3VO_6 и Fe_3VO_5 связан с проявлением в них таких свойств, как магнитные, магнитоакустические и другие. Бораты Lu и Ba, такие как LuVO_3 , $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, допированные редкоземельными ионами (Ce, Tb, Eu), проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются в светодиодах.

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования синтетических (FeVO_3 , Fe_3VO_6) и природных (вонсенит и халсит, Fe_3VO_5) боратов, на примере которых исследовалось влияние протекания магнитных фазовых переходов, а также окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с температурой на их термическое поведение. В системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ исследовались три полиморфа LuVO_3 , $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ и синтезированные новые фазы $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ [1] и $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ [2].

Образцы были получены методом многоступенчатого твердофазного синтеза, а также кристаллизацией из охлажденного расплава. Природные бораты железа, вонсенит и халсит, были предоставлены чл.-корр. РАН, проф. И.В. Пековым (МГУ). Образцы исследовались комплексом *in situ* методов: низко- и высокотемпературная мёссбауэровская и рамановская спектроскопия, терморентгенография и термический анализ (ТГ + ДСК).

На примере FeVO_3 и Fe_3VO_6 показано, что вблизи температуры Нееля

магнитный фазовый переход «АФМ-ПМ» сопровождается резким скачком КТР. Температуры перехода, установленные по данным мёссбауэровской спектроскопии, достаточно близки к температурам (точкам перегиба на температурных зависимостях ПЭЯ), установленным по данным терморентгенографии [3]. На примере природных оксоборатов показано, что определенные методом мёссбауэровской спектроскопии температуры начала окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ близки к точкам перегиба на температурных зависимостях ПЭЯ, что свидетельствует о том, что метод терморентгенографии, в частности, применим и для исследования соединений смешанной степени окисления.

Структуры $HT-LuVO_3$ и $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$ были уточнены методом Ритвельда, $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$ – по монокристалльным данным. $HT-LuVO_3$ и $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$ кристаллизуются в мон. сингл., пр. гр. $C2/c$, $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$ – в кубической, пр. гр. $Ia\bar{3}$ -. В настоящей работе были рассчитаны главные значения тензора термического расширения б боратов данных систем, выявлена обусловленность термического расширения особенностями кристаллической структуры.

1. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., et. al. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$ // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 229. P. 355–361.

2. Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., et. al. The novel borate $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // Acta Cryst. 2019. B75. P. 697–703.

3. Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., и др. Термическое расширение антиферромагнетиков $FeVO_3$ и Fe_3VO_6 вблизи температуры Нееля // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. С. 2041-2048.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00644). Рентгенография проводилась в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Авторы выражают благодарность к.г.-м.н. А.П. Шаблинскому за исследования, выполненные на монокристаллах.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО И ОДИНАРНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

$LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ И $LiNbO_3:Mg(5.38 \text{ мол.}\% MgO)$

Бобрева Л.А.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия

l.bobreva@chemy.ksc.ru

Методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН групп и измерением края оптического фундаментального поглощения исследованы особенности дефектной структуры монокристаллов $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ и $LiNbO_3:Mg(5.38 \text{ мол.}\%)$, выращенных из шихты, полученной с использованием прекурсора $Nb_2O_5:Mg$ и $Nb_2O_5:Mg:Fe$ по технологии, описанной в работах [1-2]. Результаты показывают, что край фундаментального поглощения монокристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ характеризуется более крутым подъемом по сравнению с кристаллами $LiNbO_{3\text{конг}}$, $LiNbO_3:Mg(5.38 \text{ мол.}\%)$, что свидетельствует о его более высокой композиционной однородности. Смещение края фундаментального

поглощения монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ мол.%) в длинноволновую область связано с замещением позиций ионов Nb^{5+} легирующими катионами Mg^{2+} , которое приводит к искажению электронного облака ионов кислорода и кислородных октаэдров O_6 , следовательно, ведет к изменению положения края фундаментального поглощения монокристалла. Существует связь между положением края фундаментального поглощения и ИК-спектрами поглощения в области валентных колебаний OH^- групп, которая позволяет изучить образование комплексных дефектов в монокристалле. В монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ мол. % и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол. %) наблюдается уменьшение концентрации дефектов OH^- групп по сравнению с монокристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Поскольку легирующая примесь магния имеет ионный радиус (0.65 \AA) меньше, чем ионный радиус железа (0.67 \AA), у нее больше возможностей замещения позиций кристаллической структуры монокристалла LiNbO_3 (ионы Nb_{Li} и ионы Nb^{5+} в Nb-позициях). Таким образом формируются комплексных дефекты типа $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Mg}$, что приводит к увеличению концентрации дефектов OH^- -групп в монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол. %) по сравнению с монокристаллом двойного легирования. Присутствие второй примеси в монокристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ мол. % приводит к небольшому уменьшению концентрации OH^- -групп. Чем больше концентрация железа в монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$, тем меньше концентрация других дефектных комплексов с OH^- -группами в этом монокристалле [3]. В монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ мол. % образуются не только комплексный дефект $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Mg}$, но и $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Mg}$.

1. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического университета. 2017. Т. 38. № 64. С. 34-43.

2. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектронические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. – СПб:Наука, 2002.

3. Cochez M., Ferriol M., Bourson P., Aillerie M. Influence of the Dopant Concentration on the OH^- Absorption Band in Fe-Doped LiNbO_3 Single-Crystal Fibers // Opt. Mat. 2003. V. 21. P. 775–781.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю проф., д. ф-м. н. Сидорову Н.В. за руководство работой и постоянную поддержку.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{ZnO}-\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Богданова А.А.¹, Матвеева А.Н.², Попков В.И.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
aabogd@gmail.com

Каталитическое дегидрирование изобутана – процесс отщепления молекулы водорода, приводящий к получению изобутена, который используется при синтезе бутилкаучука, метилтретбутилового эфира и других важных веществ. Однако промышленные катализаторы, используемые в промышленности, в основном

содержат оксид хрома, который является опасным (канцерогенным) и термически не стабильным, что требует носителя для стабилизации. Поэтому разработка активных и экологически безопасных катализаторов для процессов дегидрирования является актуальной и практически важной задачей.

В данной работе исследуется получение ZnO-ZnAl₂O₄ нанокompозитов и их каталитическая активность в процессе дегидрирования изобутана. Синтез ZnO-ZnAl₂O₄ проводился методом уротропин-нитратного горения. В результате было получено три образца – ZnAl₂O₄, согласно стехиометрии реакции, и с избытком ZnO (10 и 20 мол. %). Полученные образцы были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), адсорбционного анализа, индикаторного анализа и ИКС сорбированного пиридина.

В результате РСМА было установлено, что элементный состав полученных образцов соответствует отношению, заданному по синтезу. Аллюминат цинка в полученных нанокompозитах имеет структуру шпинели, а оксид цинка структуру вюрцита. Размеры кристаллитов составляют ~15 нм для ZnAl₂O₄ и ~30 нм для ZnO. Удельная поверхность образцов уменьшается с увеличением содержания ZnO: от 64,3 м²/г (0%) до 37,4 м²/г (20%). Большинство пор образцов имеют размер от 5 до 50 нм, что соответствует типичному мезопористому материалу.

По результатам индикаторного анализа и ИКС сорбированного пиридина было установлено, что с ростом доли ZnO увеличивается кислотность по Льюису, понижается кислотность по Бренстеду, а основность по Льюису имеет небольшое значение и практически не меняется.

Результаты испытаний каталитической активности сравнивались со значениями, полученными на промышленном носителе алюмохромового катализатора (χ - + γ -Al₂O₃). ZnO-ZnAl₂O₄ система имеет сопоставимые значения показателей активности с промышленным носителем на основе Al₂O₃. Однако, по сравнению с ним, для данной системы характерно увеличение устойчивости к побочным реакциям из-за особенностей формирования кислотно-основных свойств. Также ZnO-ZnAl₂O₄ демонстрирует понижение энергии активации процесса, в особенности с увеличением содержания оксида цинка. Таким образом, вышеперечисленные обстоятельства позволяют предполагать перспективность использования ZnO-ZnAl₂O₄ систем в качестве носителей катализаторов в процессе дегидрирования изобутана.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Богданова А.Д., Пчёлкина К.П.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

bogdalina1@gmail.com

Целью работы является получение материалов систем SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ и SiC–MgO–Y₂O₃–Al₂O₃, в которых оксидная составляющая вводится в состав шихтовой смеси в виде растворов солей с последующим переводом их в оксиды и изучение

физико-механических свойств полученных керамических материалов.

Для получения смесей составов SiC–(MgO–Al₂O₃), SiC–(Al₂O₃–Y₂O₃) и SiC–(MgO–Al₂O₃–Y₂O₃) осаждали на одну часть SiC гидроксид магния, используя в качестве осадителя раствор NaOH; на вторую часть порошка SiC гидроксиды алюминия и иттрия, используя раствор NH₄OH. Затем осадки смешивали в необходимом соотношении и несколько раз промывали. Полученный осадок из карбида кремния с осажденными гидроксидами сушили и термообработывали в вакуумной печи при температуре 700 °С. Для получения пресс-порошка SiC–MeO куски дробили в установке КИД–300 и измельчали в струйной мельнице. Фазовый состав полученных порошков, полностью соответствовал заявленному.

Шихтовые композиции SiC–3Y₂O₃·5Al₂O₃ (YAG) и SiC–(MgO+Y₂O₃+Al₂O₃) (MYA), полученные методом соосаждения из раствора солей, пластифицировали и гранулировали. Из порошка формовали образцы, которые сушили и спекали в атмосфере Ar при температурах 1860±10 °С (для SiC+YAG) и 1800±10 °С (для SiC+MYA). На спеченных образцах определяли физико-механические свойства.

Для материалов SiC+YAG плотность материалов возрастает с увеличением оксидной добавки. Материалы с низкой пористостью обладают высоким значением модуля упругости, а именно (420±10 ГПа) для материалов с 15 % мас. YAG. Прочность так же возрастает с увеличением оксидной добавки (максимальная прочность достигнута на материале с добавкой 15 % мас. YAG – $\sigma_{изг} = 570\pm 20$ МПа). Коэффициент трещиностойкости так же достиг максимума в этом составе.

Материалы SiC+MYA характеризуются аналогичной зависимостью свойств.

Проведенные эксперименты показали:

1) удалось снизить температуру спекания материалов с добавкой MYA до 1800 °С при высоком качестве получаемой продукции ($\rho_{отн} = 99,5\pm 0,2$ %; $P = 0,1\pm 0,1$ %);

2) полученные материалы SiC+MYA обладают высоким уровнем свойств ($E_{упр} = 410\pm 20$ ГПа; $\sigma_{изг} = 680\pm 10$ МПа; $K_{IC} = 6,0\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 21,5\pm 0,2$ ГПа), превышающим показатели свойств стандартных жидкофазно-спеченных SiC-материалов на 20–30 %;

3) показана возможность снижения количества оксидной активирующей добавки до 5 % мас. при сохранении высокого уровня механических свойств ($E_{упр} = 350\pm 20$ ГПа; $\sigma_{изг} = 510\pm 10$ МПа; $K_{IC} = 4,6\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 23,0\pm 0,2$ ГПа).

В дальнейшей работе планируется использование добавок эвтектического состава: TiO₂ – CaO (T_{эвт}=1460 °С), CaO – MgO (T_{эвт}=1350 °С), TiO₂ – MnO (T_{эвт}=1290 °С), TiO₂ – MnO (T_{эвт}=1330 °С). Основное преимущество данных смесей перед MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ заключается в том, что температура плавления MYA (T_{эвт}=1775 °С) значительно выше температуры плавления предложенных составов. Это позволит снизить температуру спекания SiC-материалов, уменьшить испарение оксидов и, как следствие, получить материалы с высоким уровнем механических характеристик.

Работа выполнена в соответствии с научным проектом, тематики научных исследований, включенных в план научных работ образовательных организаций высшего образования Минобрнауки, проект 2019-0875.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР h-MoO₃ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО КОМПОНЕНТА УСТРОЙСТВ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Бочарова В.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.^{1,3}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹

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

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

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,

Valentina_2000@bk.ru

На сегодняшний день соединения на основе оксидов молибдена привлекают всё больший интерес исследователей в контексте своих функциональных характеристик, обуславливающих широкий спектр возможных областей применения таких материалов в фотокатализе, газовой сенсорике, оптике (фотохромные и электрохромные устройства) альтернативной энергетике (электроды суперконденсаторов и литий-ионных батарей) [1]. При этом оксид молибдена(VI) благодаря своей способности участвовать в обратимых окислительно-восстановительных реакциях позволяет обеспечить высокие электрофизические характеристики (в частности, плотность мощности и энергии) электродов суперконденсаторов на их основе. Среди полиморфных модификаций MoO₃ одной из наиболее привлекательных с точки зрения физико-химических свойств (обусловленных туннельной структурой и склонностью к формированию анизотропных 1D-структур), а также наименее изученной является метастабильная h-MoO₃, характеризующаяся гексагональной кристаллической структурой [2]. В числе наиболее популярных методов получения подобных соединений можно выделить совместное осаждение гидроксидов металлов, а также гидротермальный синтез, позволяющие тонко управлять микроструктурой и дисперсностью целевых продуктов [3-5]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса формирования иерархических структур гексагонального оксида молибдена(VI) в условиях гидротермального синтеза.

Получение одномерных структур h-MoO₃ проводилось с использованием в качестве исходного реагента парамолибдата аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), водный раствор которого с использованием триэтаноламина и азотной кислоты доводился до целевого значения pH. На следующем этапе реакционная смесь помещалась в тefлоновый автоклав и подвергалась гидротермальной обработке при температуре 160 °С (2ч) после чего образовавшаяся в ходе синтеза дисперсная фаза отделялась и промывалась путём циклического центрифугирования. Далее проводилась сушка полученного порошка при температуре 100 °С (3 ч).

Термическое поведение порошка после сушки было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20-800 °С (скорость нагрева 10 °/мин), в ходе которого были зафиксированы три основные ступени потери массы. Первая (~2,8%) и вторая (~2,75%) из них наблюдались в интервале температур 20-230 и 230-423 °С, соответственно, сопровождалась незначительным пологим эндотермическим эффектом (с максимумом при 210 °С), а также экзотермическим эффектом (с максимумом при 420 °С). Экзотермический эффект с максимумом при 434 °С, не

сопровождающийся потерей массы, может быть отнесён к фазовому переходу метастабильной полиморфной модификации $h\text{-MoO}_3$ в устойчивую структуру $\alpha\text{-MoO}_3$. Третья ступень потери массы в интервале 680-800 °С, сопровождающаяся интенсивным экзотермическим эффектом (780 °С), связана с протеканием процесса плавления исследуемого соединения.

Согласно данным рентгенофазового анализа порошка, полученного после сушки при 100 °С, можно говорить о том, что используемый метод и условия синтеза позволяют получать оксид молибдена (VI), обладающий гексагональной кристаллической структурой с пространственной группой $R6_3/m$.

Микроструктура данного порошка была изучена с помощью растровой электронной микроскопии, результаты которой подтверждают формирование иерархических структур, состоящих из вытянутых стержней со средним диаметром около 8 мкм и средним отношением длины к диаметру $\sim 3,3$.

На следующем этапе на основе исследуемого оксидного порошка были получены функциональные чернила, реологические свойства которых были оптимизированы для формирования планарных структур состава $h\text{-MoO}_3$ с помощью микроплоттерной печати высокого разрешения (микроплоттер Sonoplot GIX Microplotter II) на поверхности специализированных Pt/ Al_2O_3 /Pt-датчиков для изучения электрофизических свойств с использованием методов сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии. Согласно результатам указанных методов, поверхность стержней $h\text{-MoO}_3$ является достаточно однородной по своим свойствам: она имеет практически постоянный потенциал (перепад составляет единицы милливольт на площади 25 мкм²) и незначительный емкостной контраст, что связано с небольшим перепадом высот поверхности (около 30 нм на площади 25 мкм²).

На основе данных Кельвин-зондовой силовой микроскопии была рассчитана работа выхода электрона с поверхности стержня оксида молибдена, которая попадает в диапазон типичных значений работ выхода электрона с поверхностями оксидов d-элементов в присутствии воздуха.

Таким образом, установлено, что полученные иерархические структуры метастабильной гексагональной модификации оксида молибдена(VI) по своим физико-химическим свойствам представляет значительный интерес и может использоваться в качестве материала электродов устройств накопления и хранения энергии (в частности, суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов) планарной геометрии.

1. Hu X., Zhang W., Liu X., et al. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage // *Chem.Soc.Rev.* 2015. V. 44. P. 2376-2404.

2. Chithambararaj A., Sanjini N.S., Chandra Bose A. and S. Velmathi. Flower-like hierarchical $h\text{-MoO}_3$: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 1405-1414.

3. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., et al. Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of $\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$ Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. No. 12. P. 1475–1481.

4. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P., et al. Obtaining of NiO nanosheets using a combination of sol-gel technology and hydrothermal treatment with nickel acetylacetonate as precursor //

Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V.64. No.14. In press.

5. T. L. Egorova, M.V. Kalinina, E.P. Simonenko, et al. Study of the Effect of Methods for Liquid-Phase Synthesis of Nanopowders on the Structure and Physicochemical Properties of Ceramics in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V.62. No.10. P. 1275–1285.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам (проект СП-2407.2019.1). Автор выражает благодарность д.х.н. Симоненко Е.П., к.х.н. Мурадовой А.Г., чл.-корр. Севастьянову В.Г. и акад. Кузнецову Н.Т. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Бочковский С.Л., Александрова Ю.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
huvest@mail.ru*

Изучение каталитического окисления водорода является одной из важнейших задач, поскольку относится к модельным реакциям, особенности и характер проведения которых может быть перенесен на реакции окисления целого ряда соединений, например, органических, CO , NO_x и др. Реакции модельного типа осуществляют, как правило, на одних и тех же катализаторах, поэтому изучение химизма, установление закономерностей протекания реакций окисления, может решить ряд технических и экологических вопросов.

Известно [1], что высокую активность проявляют никелевые катализаторы, однако склонность к быстрой дезактивации резко снижает возможность длительного применения в промышленности. Платино-палладиевые системы ввиду широкой востребованности в нефтехимическом синтезе, дороговизне, а также ограниченного нахождения в природе, требуют поиска альтернативных, но не менее эффективных катализаторов [2]. Поскольку в процессах окисления CO кислородом воздуха и водяным паром хорошо себя зарекомендовали катализаторы с внесенными соединениями Cu , Zn , а также переходных металлов, в работе рассматривается возможность применения их в реакции окисления H_2 .

Методом смешения была синтезирована серия образцов катализаторов (AlMe-C , где Me -активный компонент). Катализаторную массу готовили путем измельчения в течение 12 часов в барабанно-шаровой мельнице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марка А-64 (ГОСТ 8136-85), далее для придания пластичности в полученную массу добавляли 13 масс. % $\text{AlOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующим измельчением в течение 12 часов. Активные компоненты для синтеза образцов AlCu-C , AlCo-C , AlZn-C добавляли в количестве 10 масс. % в пересчете на чистый металл из следующих предшественников: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Из полученной массы с помощью органических матриц получали гранулы цилиндрической формы $2,8 \times 3$ мм, с последующим этапом провяливания и термообработкой (сушка при 120°C , прокаливание при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 2 часов).

Активность образцов в реакции окисления H_2 оценивали на динамической установке при следующих условиях: напряжение $U=0,5$ В, сила тока $J=0,25$ А,

объемный расход смеси $16,6 \text{ см}^3/\text{с}$; концентрация H_2 составляла 1,0-1,2 об. %, остальное – воздух; объем катализатора фракции 2 мм- $4,0 \text{ см}^3$. Изменение концентрации на входе и выходе H_2 из реактора для расчета степени превращения X_{H_2} оценивали с помощью хроматографического анализа на приборе Цвет-500.

Установлено, что наилучшими показателями характеризуется $\text{AlCu-C } X_{\text{H}_2} = 50 \%$ достигает при $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, дальнейшее повышение температуры ведет к росту X_{H_2} до 97 % при $T=242 \text{ }^\circ\text{C}$. AlCo-C образец приближается по показателям активности к AlCu-C : $X_{\text{H}_2} = 50\%$ при $170 \text{ }^\circ\text{C}$ и $X_{\text{H}_2} = 91\%$ при $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$. Образец AlZn-C можно отнести к высокотемпературным, так как $X_{\text{H}_2} = 50 \%$ и 95 % достигает при $249 \text{ }^\circ\text{C}$ и $300 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, что объясняет комбинирование в двух-трех компонентные системы с целью улучшения каталитических свойств в реакциях окисления.

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния Российской акад. наук, 2011. 260 с.

2. Янин Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (распространенность, источники техногенное загрязнение, рециклинг) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: обзорная информация. 2008. № 5. С. 92-94.

РАЗРАБОТКА МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ВЕТА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МЕДИЦИНЫ И ЭКОЛОГИИ

Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.

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

Brazovskaya.ics@gmail.com

Традиционная медицинская практика использует пероральную и парентеральную доставку лекарств в качестве преобладающих путей введения лекарств. Однако с помощью этих способов сложно контролировать скорость высвобождения лекарственного средства (ЛС). Способность нацеливаться на пораженные ткани или органы ограничена и часто возникают нежелательные побочные эффекты в здоровых тканях. Это вызвало очень активный поиск новых методов доставки лекарств, которые могут преодолеть эти ограничения и стать основой более эффективных методов лечения.

Магнитно-управляемая доставка лекарств является многообещающей альтернативой, позволяющей избежать проблем, связанных с традиционными методами доставки лекарств.

Магнитные наноконпозиты (МНК) для доставки лекарств состоят из магнитного ядра и органической или неорганической оболочки для того, чтобы сделать наноконпозит биосовместимым для обеспечения стабилизации в физиологических условиях и принять ЛС путем адсорбции или инкапсуляции. В качестве магнитных наночастиц обычно используют наночастицы магнетита ($\text{НЧ-Fe}_3\text{O}_4$)

$\text{НЧ-Fe}_3\text{O}_4$, покрытые органическими молекулами, используются в качестве контрастных агентов в МРТ для обнаружения патологических изменений в некоторых органах, например, в печени, селезенке, лимфатических узлах или мозге [1]. Однако тонкое полимерное покрытие не всегда подходит для защиты $\text{НЧ-Fe}_3\text{O}_4$. Оно не устойчиво на воздухе и легко выщелачивается кислотными растворами, что приводит

к потере намагниченности магнитных наночастиц (МНЧ). Поэтому разработка других методов стабилизации магнитных наночастиц имеет большое значение.

Основное преимущество неорганических оболочек по сравнению с органическими заключается в их стабильной пористой структуре, которая предназначена для контроля загрузки лекарств и скорости их высвобождения.

Наиболее перспективными неорганическими объектами, которые могут стать основой для разработки носителей ЛВ и систем адресной доставки являются цеолиты. Пористая структура таких материалов позволяет загружать, транспортировать и эффективно высвободить инкапсулированные ЛС. Более того, синтетические материалы обладают преимуществом большей степени чистоты, проверенного состава и, что самое важное, возможностью придания магнитных свойств путем внедрения магнитных наночастиц в структуру цеолита на этапе синтеза [2].

Однако, несмотря на их потенциальные возможности безопасность и биосовместимость эти неорганических покрытий все еще нуждается в изучении для медицинских применений.

Другой мировой проблемой, вызывающей озабоченность в отношении окружающей среды, являются органические и неорганические загрязнители. В настоящее время загрязнение красителями и тяжелыми металлами привлекает большое внимание во всем мире из-за его токсичности для человека и окружающей среды. Токсическое воздействие сточных вод на человека вызывает аллергию, раздражение кожи и даже рак. Поэтому сточные воды необходимо очищать перед сбросом в природные водоемы [3].

Цеолиты представляют большой потенциал для очистки сточных вод из-за их большой площади поверхности, высокой селективности по металлу, большой ионообменной способности, химической и термической стабильности. Большинство результатов показали, что природные цеолиты обладают низкой адсорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам и органическим красителям по сравнению с синтетическими цеолитами. Это связано с фундаментальными свойствами синтетических цеолитов, обладающих высокоразвитой пористой поверхностью, фазовой чистотой и химической стойкостью.

НЧ- Fe_3O_4 включенные в различные типы цеолитов исследуют в качестве эффективного адсорбента при очистке воды [4]. Цеолит предотвращает коагуляцию и окисление НЧМ [5]. Кроме того, придание цеолиту магнитных свойств значительно увеличит эффективность адсорбента и решит проблему его утилизации. С помощью магнитной сепарации адсорбент может быть удален из сточных вод, регенерирован и повторно использован.

Целью работы является синтез и дизайн новых композиционных материалов на основе цеолитов и магнитных наночастиц для создания систем адресной доставки и высокоэффективных сорбентов.

В качестве объектов исследования выбран цеолит со структурой Beta и суперпарамагнитные НЧ- Fe_3O_4 .

Магнетит получен методом совместного соосаждения солей железа (II) и (III) в щелочной среде с последующей модификацией наночастиц катионным полимером хлоридом полидиаллилдиметиламмонием (НЧ- Fe_3O_4 -PDDAC).

Допирование наночастицами проводили на стадии приготовления исходного геля для кристаллизации цеолита *Beta*. К приготовленному гелю добавляли НЧ-Fe₃O₄, после чего осуществляли кристаллизацию полученных гелей в стальных автоклавах объемом 16 мл при температуре 140 °С в течение 48 ч.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа, проведен химический и энергодисперсионный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, намагниченность образцов, с помощью УФ-спектрофотометрии исследована кинетика процессов сорбции-десорбции противоопухолевого лекарственного препарата фторурацила в различных средах, а также сорбции тяжелых металлов, таких как свинец и медь и катионного красителя метиленового голубого.

Результаты исследования:

- разработана воспроизводимая методика синтеза магнитных нанокompозитов на основе цеолита *Beta* и наночастиц магнетита с размером частиц от 100 до 200 нм,
- получены нанокompозиты с магнитными свойствами и высокой сорбционной емкостью,
- исследован характера процессов сорбции-десорбции на примере модельных и лекарственных препаратов,
- исследована кинетика сорбции неорганических и органических загрязнителей.

Характеристики разработанных магнитных нанокompозитов позволяют рассматривать их как перспективные материалы для разработки на их основе систем адресной доставки лекарственных препаратов, а также высокоэффективных сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов и промышленных красителей.

1. Colombo M. et al ChemInform Abstract: Biological Applications of Magnetic Nanoparticles // ChemInform. 2012. V. 43, No. 35.
2. Golubeva O.Y. et al. Synthesis and Study of Nanocomposites Based on Beta Zeolite and Magnetite for Targeted Drug Delivery. // Pleiades Publishing, 2019. V. 45, No. 1. P. 66–73.
3. Huang T. et al. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc. 2019. V. 543. P. 43–51.
4. Oliveira L.C.A. et al. Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water // Water Res. 2004. V. 38, No. 17. P. 3699–3704.
5. Abdullah N.H. и др. et al. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes // Compos. Part B Eng. Elsevier Ltd. 2019. V. 162. P. 538–568.

СИНТЕЗ ФЕРРИТА ЦИНКА МЕТОДОМ КАРБАМИД-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

Брюхов Р.Р.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

dissowet@technolog.edu.ru

Промышленные марки ферритов обладают хорошим набором физических и механических свойств, находят применение во многих отраслях промышленности,

прежде всего в электротехнике и электронике, в составе электронных приборов различного назначения.

При производстве магнитных материалов по классической керамической технологии синтез феррита осуществляется при твердофазном спекании оксидных порошков [1]. Это сложный гетерогенный процесс, требующий значительного времени и высокой температуры. Как правило, часть оксидов не успевает прореагировать, что снижает качество материала. Внедрение новых технологий позволит увеличить производительность и расширить диапазон свойств магнитных керамических материалов.

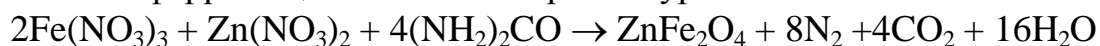
В представленной работе изучена возможность синтеза феррита цинка промышленных марок двумя альтернативными промышленному способу методами.

В первом случае для синтеза феррита цинка использован метод Печини, который предусматривает образование комплексных соединений в растворе [2]. Исходными веществами для синтеза являются растворы нитратов металлов, взятые в количествах, отвечающих требуемому составу. К раствору добавляют органическую жидкость, которая будет образовывать с катионами металлов комплексные соединения и одновременно служить поставщиком тепловой энергии при сгорании. Такими органическими веществами (топливом) могут служить лимонная, винная и аминокислоты (глицин), сахароза, мочевины. После добавления такого «топлива» к раствору нитратов металлов его упаривают, доводя до воспламенения, полученный в результате сгорания порошок подвергают дальнейшей термообработке, в результате образуется мелкодисперсный порошок сложного оксидного соединения. Можно считать такой метод синтеза разновидностью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основное достоинство метода Печини – смешение компонентов в растворе реализуется на «молекулярном» уровне с точным соблюдением заданного состава.

Выбор в качестве прекурсоров нитратов металлов обусловлен их высокой растворимостью в воде и дополнительно – высокой окислительной способностью нитрат-иона. В качестве энергоносителя для реакции СВС-синтеза использована мочевины (карбамид), химическая формула $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащая две аминогруппы. Методом карбамид-нитратного горения в работе получены ферриты цинка при эквимолярном соотношении $\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$, состав смесей:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 16,75 г, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 6,15 г, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 16 г ($\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$)

Исходные соли и карбамид растворяли в дистиллированной воде, раствор выпаривали и доводили до самопроизвольного воспламенения. Реакцию образования стехиометрического феррита цинка можно выразить уравнением:



Фазовый состав полученного материала изучался на рентгеновском дифрактометре RIGAKU SMARTLAB 3, Съемки осуществлялись со скоростью (5–20) °/мин и шагом $0,01^\circ$ с использованием CuK_α -излучения с Ni-фильтром. Микрорентгеноспектральный количественный анализ и получение изображений микроструктуры при различном увеличении проводили с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN с микроанализатором VEGA 3 SBH. Для определения размера и морфологии частиц порошков метод

оптической микроскопии использовался анализатор микроструктуры «Thixomet» и программное обеспечение «Thixometlite».

Методами РФА установлено, что полученные порошки являются ферритами со структурой шпинели кубической сингонии, структура шпинели дефектна, что выражается заметным уширением дифракционных пиков. С другой стороны, это может быть следствием высокой дисперсности полученных порошков, что подтверждают исследования среднего размер частиц и морфологии порошков методами оптической и электронной сканирующей микроскопии. Установлено, что полученные порошки состоят из агломератов ультрадисперсных частиц размером 100–500 нм.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа установлено, что полученные порошки имеют состав, близкий к расчетному (атомное соотношение $Zn:Fe = 1:2,12$).

Вторым способом, используемым в работе, стал метод химического соосаждения из растворов солей переходных металлов с целью получения тонкодисперсной смеси гидроксидов [3], которые при последующей термообработке преобразуются в смесь оксидов, и затем синтезируется требуемый феррит, в данном случае цинка.

Принято решение получать исходную шихту методом прямого соосаждения водным раствором аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ нитратов металлов для получения их гидроксидов и оксидов. Выбор нитратов обоснован тем, что нитрат аммония, образуемый как побочный продукт, может остаться в осадке, но задолго до температуры ферритизации (свыше 900 °С) разлагается на газообразные продукты, которые удаляются в атмосферу.

Осаждение Zn^{2+} в виде гидроксида аммиаком имеет ряд трудностей. Прежде всего, цинк легко образует аммиачный комплекс $[Zn(NH_4)_3]^{2+}$ и переходит в раствор при избытке аммиака. Произведение растворимости $Zn(OH)_2$ относительно невелико – $1,2 \cdot 10^{-17}$, поэтому осаждение возможно только при высоких значениях рН. Из раствора $Zn(NO_3)_2$ цинк удалось осадить в виде малорастворимого соединения $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Соосаждение Zn^{2+} и Fe^{3+} является еще более сложной задачей, так как гидроксиды этих металлов значительно отличаются по растворимости. Кроме того, осаждение Zn^{2+} осложняется из-за сильного солевого эффекта в присутствии нитрата железа.

Определение оптимальных параметров совместного осаждения осуществлялось методами потенциометрии и кондуктометрии, установлено, что осаждение иона цинка происходит в диапазоне $pH = 6,0-8,0$. Полученные соосаждением осадки представляют собой аморфные порошки со средним размером частиц около 10 мкм, которые в процессе термической обработки не склонны к рекристаллизации и росту зерен, не образуют спеков, что не требует дополнительного измельчения и делает их высокотехнологичными для получения ферритовых изделий. Полученный компонентный состав близок к расчетному, что говорит о достигнутой цели работы. Синтез ферритов методами карбамид-нитратного горения и соосаждения следует признать перспективными и способными стать альтернативой существующим промышленным методам и технологиям.

1. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

2. Патент 3330697 USA, Cl. 117–215. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Maggio P. Pechini – заявка № 304434; заявл. 26.08.1963; опубл. 11.07.1967. Англ.

3. Liu Y., Hsu J. The Use of Co-Precipitation to Produce Nano-Mn–Zn Ferrite ($[\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}]\text{Fe}_2\text{O}_4$) from Waste Batteries // Applied Sciences. – 2018. – № 8. – P. 1005–1020.

Работа выполнена в рамках гранта для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2019 года. Автор выражает благодарность студентке Кобзарь В.С., к.т.н. Андреевой Н.А. и д.т.н. Пантелееву И.Б. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ ДО 800 °С

Бубнов Д.А., Буслаев Г.С.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
venirium@gmail.com

Органосиликатные материалы (ОСМ) являются одним из видов гибридных органонеорганических материалов. Благодаря своей тепло-, атмосферо-, влагостойкости и высоким электроизоляционным характеристикам ОСМ нашли применение в различных областях техники, например, в строительстве (фасадные краски), в качестве теплостойких клеев для тензодатчиков, связующих для нагрева стойких стеклопластиков в спецтехнике.

Высокая стойкость ОСМ объясняется химическим взаимодействиям силанольных групп кремнийорганического полимерного связующего с силанольными группами слоистого гидросиликата (слюда, асбест, тальк). С повышением температуры кроме взаимодействия силанольных групп, начинаются процессы окисления, деструкции полимера, которые еще больше усиливают взаимодействие последнего с гидросиликатами с образованием пространственно сшитого материала. Установлено, что чем ниже соотношение полимера к гидросиликатному наполнителю (С), тем выше теплостойкость материала. Однако при величине $C < 0.4-0.43$ начинаются ухудшение адгезии материала в подложке. Для повышения теплостойкости оказалось перспективным не только уменьшение С, но и добавка различных неорганических веществ: двухзамещенного алюмофосфата (до 600°C) [1], и алюмоборосиликатного стекла (до 700°C) [2]. Еще большую теплостойкость (800 °С) имело органосиликатное покрытие (ОСП) с ванадийфосфатным стеклом, однако последнее настолько агрессивно, что взаимодействует с кремнийорганическим полимером уже при комнатной температуре. Таким образом, эту композицию нельзя хранить, так как через сутки она начинает желировать. Возникла проблема в создании двухкомпонентного состава, в котором содержался бы кремнийорганический полимер с наполнителем и термостойким пигментом (окись хрома), и стекло. Были испытаны различные связующие и наполнители для композиции, содержащее стекло.

Наиболее оптимальным составом оказалась композиция, содержащая пентафталевую смолу и гидросиликат первой композиции. При отношении первого и второго состава в диапазоне 0.9-1 по сухому остатку, получено покрытие, которое выдержало испытание при 800 °С в течение 5 часов. Твердость полученного покрытия

по маятниковому прибору с маятником «Персоза» составляет 0.45 усл. ед., влагопоглощение в виду пористости покрытия соответствует 30%. Покрытие обладает высокой адгезией к подложке (нержавеющая сталь). Покрытие состоит из двух слоев: нижний - твердый слой по высоте равный 60-70% и верхний - рыхлый слой. Высокая адгезия этого покрытия к подложке объясняется тем, что нижний слой, содержащий стекло, прочно сцепляется с металлом. Работа продолжается и будут изучены свойства материала, в том числе электроизоляционные при различном содержании стекла в материале второго состава.

1. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И. Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. №3 С. 395-399.

2. Буслаев Г.С., Кочина Т.А. Органосиликатная композиция для защитных электроизоляционных покрытий // Патент №2687443 РФ. 13.05.2019. Бюл. № 14.

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ГАЛОГЕН-БОРАТОВ $Ag_4B_4O_7X_2$ ($X = Br, I$) СО СТРУКТУРОЙ СОЛЕВОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

Волков С.Н.¹, Чаркин Д.О.², Бубнова Р.С.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

s.n.volkov@inbox.ru

Новое семейство галоген-содержащих боратов $Ag_4B_4O_7X_2$ ($X = Br, I$) получено методом охлаждения расплава в запаянных кварцевых ампулах. Нелинейно-оптические свойства измерены методом Курца-Перри на поликристаллическом образце. Кристаллическая структура определена на монокристалльном дифрактометре Bruker Apex II, она нецентросимметричная (пр.гр. $R\bar{6}_122$), уточнение структуры проведено с использованием программы JANA2006 [1]. Квантово-химические расчеты зонной структуры и ширины запрещенной зоны проведены методом функционала плотности с использованием программного комплекса SIESTA. Для оптимизации геометрии использован метод сопряженных градиентов (CG). Кристаллическая структура демонстрирует уникальные взаимопроникающие каркасы, один из которых (борокислородный) характеризуется ковалентной природой связи, а другой (из атомов серебра и галогена) характеризуется ионной связью. $(Ag_2X)^+$ ($X=Br, I$) – подрешетка демонстрирует значительный ангармонизм колебаний, который был описан с использованием разложения структурного фактора в ряд Грам-Шарли. В докладе представлены также результаты спектроскопических измерений и измерений термического поведения этого семейства методами порошковой терморентгенографии и термического анализа.

1. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345–352.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 18-73-00176).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ДЛЯ ВИДИМОГО СВЕТА, СТОЙКИХ В МОРСКОЙ ВОДЕ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Вошиков В.И., Глебова И.Б., Шилова О.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
voshikoff@yandex.ru

Биообрастание плавательных средств и объектов, эксплуатируемых в морской среде – актуальная проблема, стоящая перед человечеством. Суда, корабли, платформы и другие плавсредства подвергаются сильному биообрастанию в морской воде, затрудняя их эксплуатацию, вплоть до полной ее невозможности [1, 2]. При этом биообрастанию подвержены не только металлические поверхности, но и поверхности из стекла, керамики и полимерных материалов. Одной из важных проблем является создание прозрачных для видимого света защитных покрытий для оптически прозрачных материалов, эксплуатируемых в контакте с морской водой, при этом способных противодействовать морскому обрастанию, но не наносить ущерб окружающей среде. Существует целый ряд лаков на основе органических связующих, которые можно использовать для создания покрытий, устойчивых в морской воде. Однако покрытия, получаемые из этих лаков, не всегда оказываются механически прочными. Улучшить механические свойства этих покрытий можно за счет введения в пленкообразующие композиции кремнийорганических соединений. При этом надо найти оптимальные соотношения компонентов, чтобы не ухудшить стойкость покрытий в морской воде, но улучшить их механические характеристики.

Целью нашей работы являлась разработка и исследование свойств органо-неорганических покрытий, получаемых на основе гибридных лаковых и золь-гель композиций на основе органических и кремнийорганических соединений, для защиты прозрачных материалов от воздействия морской воды и обрастания.

Нами были сформированы тонкослойные покрытия на основе смеси кремнийорганического и полиуретанового лаков и эпоксидных смол, а также эпоксидно-титанатные покрытия, полученные золь-гель методом. Формирование гибридных матриц на основе полимеров различной природы позволяет существенно улучшить физико-химические и физико-технические характеристики покрытий [3].

Для формирования гибридных матриц использовались кремнийорганические, эпоксидные и полиуретановые полимеры, так как индивидуальные полимеры не обладают свойствами, необходимыми для поставленных задач. Полиуретановые покрытия обладают несколькими главными достоинствами: высокая механическая стойкость, химическая стойкость, эластичность, масло- и бензостойкость хорошая адгезия к большому ряду материалов, атмосферо- и светостойкость стойкость к коррозии. Недостатки полиуретанов: невысокая химическая стойкость к действию щелочей и кислот, зависимость физико-технических свойств от резкого перепада температур. Кремнийорганические материалы – это универсальные материалы с разнообразием свойств и физических форм. Достоинствами кремнийорганических покрытий являются высокая термостойкость, прозрачность для УФ излучения, атмосферостойкость, гидрофобность. Но есть и недостатки – это, прежде всего, плохая водостойкость и недостаточная эластичность [2, 4]. Покрытия, изготовленные

на основе эпоксидных смол, обладают высокой адгезией, эластичностью, прочностью, антикоррозионными свойствами, атмосферостойкостью. Однако, они неустойчивы к УФ излучениям и высоким температурам.

При формировании покрытий нами был также использован золь-гель метод, который обладает рядом достоинств. Так, покрытия, полученные золь-гель технологии, отличаются высокой однородностью и разнообразием составов. Этим методом можно получать органико-неорганические, наноструктурированные, в том числе супергидрофобные и супергидрофильные покрытия.

Для придания противообрастающих свойств в защитные покрытия должны быть внесены биоцидные добавки. При этом предпочтительно использовать «мягкие» биоциды, не наносящие ущерба окружающей среде. Для достижения поставленной цели были сформированы группы уретано-силоксановых, кремнийорганических и эпоксидно-титанатных покрытий. В качестве биоцидов были использованы оксид кобальта и закись меди в допустимых количествах и мягкий биоцид ДНА (детанационный наноалмаз).

Были исследованы покрытия, как холодного отверждения, так и подвергнутые термообработке. Покрытия наносились как с предварительным вакуумированием золя, так и без него. Покрытия наносились на оптические стекла с помощью пневматического распыления и наливом.

Проведен сравнительный анализ физико-технических свойств покрытий, в результате которого были выявлены наилучшие лаковые и золь-гель композиции, пригодные для получения противообрастающих покрытий. Было установлено, что адгезия для всех полученных покрытий составила максимальный балл (1 балл). Эпоксидно-титанатные покрытия, модифицированные ДНА, обнаружили наилучшую твердость (0.8-0.9). Было выявлено, что с увеличением концентрации ДНА твердость уменьшалась, однако при использовании приема предварительного вакуумирования золя, твердость возрастала. Твердость кремнийорганических покрытий, нанесенных аэрографом, возрастала в 2 раза по сравнению с покрытиями, нанесенными наливом. Силоксан-полиуретановые покрытия оказались эластичными, но их твердость низка – всего 0,1 -0,3.

Угол смачивания эпоксидно-титанатных покрытий без ДНА равен 39°. При повышении концентрации ДНА до 10 масс.% гидрофильность покрытий уменьшается в 2 раза. Наибольший угол смачивания показали кремнийорганические покрытия с добавлением биоцида – оксида кобальта (10 масс.%). Способ нанесения кремнийорганических покрытий также влиял на угол смачивания. Способ нанесения силоксан-полиуретановых покрытий на угол смачивания практически не влиял. Термообработка преимущественно уменьшает гидрофильность.

Таким образом, были разработаны и исследованы золь-гель эпоксидно-титанатные, кремнийорганические и силоксан-полиуретановые покрытия, в том числе с добавками биоцидов в нетоксичных концентрациях, прозрачные в видимой области света для защиты оптического стекла от воздействия морской воды и противодействия морскому обрастанию. Определены оптимальные условия формирования каждого вида покрытий. Все разработанные покрытия обладают хорошей адгезией (1 балл). Все разработанные покрытия могут применяться в качестве защитных

противообрастающих покрытий с учетом приоритетных свойств для каждой группы. Эпоксидно-титанатные и кремнийорганические покрытия обладают высокой твердостью 0,6-0,9; силоксан-полиуретановые покрытия являются эластичными (твердость 0,1-0,3). Установлено, что добавка оксида кобальта (III) в количестве 10 масс. % существенно повышает гидрофобность кремнийорганических покрытий и вкпе с добавкой аэросила позволяет достичь высокой гидрофрбности поверхности – 120°.

1. Раилкин А.И. Процессы колонизации и защиты от обрастания. СПб: СПбГУ, 1998. 262 с.
2. Уденко И.А., Дринберг А.С., Калинин Т.В. Технология судовых покрытий. М.: ЛКМ-пресс, 2016, 672 с.
3. Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Progress in Organic Coatings. 2017. V.111. P. 124-163.
4. Аттика. Промышленная химия. [электронный ресурс] URL: <https://attikarus.ru/2014/03/18/239-zaschitnie-pokritiya-na-osnove-epoksidnih-smol/> (дата обращения 20.05.2019).

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАГНИЯ МЕТОДОМ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

Гаврилова Д.А., Гаврилова М.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
amonobel@yandex.ru*

На сегодняшний день большое внимание во всем мире уделяется исследованию магнитных наночастиц, так как их практическое применение очень широко. Оно охватывает такие области как магнитно-оптические материалы, фотокатализаторы, сенсоры, датчики и т.д. Одним из наиболее широко распространенных материалов, используемых в перечисленных выше областях, является феррит магния ($MgFe_2O_4$), который, как и все ферриты шпинельной структуры, обладает большой механической стойкостью, химической стабильностью, высокими значениями магнитной анизотропии и сравнительно высокой температурой Кюри.

Несмотря на большое количество различных способов синтеза нанокристаллических ферритов-шпинелей, особую популярность в последние десятилетия набирает метод растворного горения. Благодаря быстрому протеканию реакции, возможности варьировать широкий спектр параметров синтеза и отсутствию требований к сложному оборудованию он позволяет в короткий срок получать однофазные сложнооксидные нанопорошки с различной морфологией, размером кристаллитов и, как следствие, физико-химическими свойствами [1].

В представленной работе был получен наноструктурированный феррит магния методом глицин-нитратного горения при стехиометрическом соотношении глицина к азоту в нитратах ($G/N = 0.6$). Как исходные компоненты в синтезе были использованы нитраты магния и железа. В качестве хелатирующего агента выступал глицин. Технология синтеза подробно описана в работах [2, 3].

По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был успешно получен стехиометрический $MgFe_2O_4$, соотношение атомов магния к железу в котором составило 33 к 67 ат. % в пределах погрешности выбранного метода

определения. Как показали данные порошковой рентгеновской дифракции, синтезированный образец является однофазным ферритом магния, что подтверждают результаты элементного анализа. Средний размер кристаллитов, посчитанный по формуле Дебая-Шеррера составил 34 ± 3 нм. Морфология полученного порошка представляет собой микроагломераты с пористой структурой, что типично для феррошпинелей, полученных методом глицин-нитратного горения [4].

1. Мартинсон К.Д., Кондрашкова И.С., Попков В.И. Получение нанокристаллов EuFeO_3 методом глицин-нитратного горения // Журнал прикладной химии. 2017. 90 (8). P. 88-93.

2. K.D. Martinson, S.S. Kozyritskaya, I.B. Panteleev, V.I. Popkov. Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. 10 (3). P. 313-317.

3. K.D. Martinson, I.A. Cherepkova, I.B. Panteleev, V.I. Popkov. Single-step solution synthesis of magnetically soft NiFe_2O_4 nanopowders with controllable parameters // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2019. 28 (4). P. 266-270.

4. К.Д. Мартинсон, Черепкова И.А., Соколов В.В. Формирование наночастиц феррита кобальта в условиях глицин-нитратного горения и их магнитные свойства // Физика и химия стекла. 2018. 44 (1). P. 32-38.

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ MnFe_2O_4 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Черепкова И.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

amonrud@yandex.ru

Наноструктурированные ферриты переходных металлов активно изучаются во всем мире благодаря своим уникальным структурным, электрическим и магнитным характеристикам, в связи с чем материалы данного типа нашли широкое применение в различных областях современной науки и промышленности. В их числе особенно выделяется феррит марганца (MnFe_2O_4). Он относится к группе магнитомягких материалов с ярко выраженными ферримагнитными свойствами, которые характеризуются высокими значениями магнитной проницаемости и низким числом магнитных потерь.

Известно, что электромагнитные параметры феррита марганца напрямую зависят от его состава, наличия допирующих катионов M^{2+} ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$), морфологии и размера частиц. В свою очередь перечисленные выше характеристики могут сильно меняться в зависимости от выбранной методики синтеза. Одним из наиболее перспективных методик синтеза наночастиц ферритов-шпинелей является метод растворного горения, который уже зарекомендовал себя как эффективный способ получения нанокристаллических ферритов и ортоферритов различного состава [1]. Он имеет ряд преимуществ над другими методами синтеза: низкое энергопотребление, быстрое получение наноструктурированных порошков, простое оборудование, сравнительно узкое распределение частиц по размеру и чистота продуктов.

В представленной работе был получен наноструктурированный феррит марганца в условиях растворного горения при различных мольных соотношениях

глицина к азоту в нитратах ($G/N = 0.2 - 1.2$). Подробно методика синтеза описана в работах [2, 3].

Согласно данным элементного анализа состав синтезированных образцов по основным компонентам – марганцу (Mn) и железу (Fe) – соответствует стехиометрическому ферриту марганца с учетом погрешности метода определения. Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех шести образцах наблюдается одна фаза феррита марганца. Морфология синтезированных порошков сильно меняется в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения. При мольном соотношении $G/N = 0.4 - 0.8$ полученные образцы представляют собой микронные агломераты размером от 5 до 15 мкм с большим количеством пустот, которые образовались вследствие обильного газовыделения во время процесса горения, в то время как образцы, синтезированные при существенном избытке и недостатке глицина, являются аморфными образованиями без ярко выраженной структуры.

1. Мартинсон К.Д., Кондрашкова И.С., Попков В.И. Получение нанокристаллов EuFeO_3 методом глицин-нитратного горения // Журнал прикладной химии. 2017. 90 (8). P. 88-93.

2. Martinson K.D., Cherepkova I.A., Pantelev I.B., Popkov V.I. Single-step solution synthesis of magnetically soft NiFe_2O_4 nanopowders with controllable parameters // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2019. 28 (4). P. 266-270.

3. Martinson K.D., Kozyritskaya S.S., Pantelev I.B., Popkov V.I. Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. 10 (3). P. 313-317.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ФТОРА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ФЛЮИДЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
gatina.en@iscras.ru

Возможность модифицирования структуры слоистых гидросиликатов различными элементами является важным условием создания функциональных материалов нового поколения.

В данной работе представлено исследование влияния ионов F^- в гидротермальном флюиде на образование титансодержащих гидросиликатных наночастиц в системах $\text{MgO/NiO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (NaOH/NaF; NaF).

Для получения гидросиликатных наночастиц различной морфологии был использован гидротермальный синтез, позволяющий в одну стадию получить необходимое соединение. Синтез гидросиликатных наночастиц, допированных ионами титана, осуществляли следующим способом, основанном на отработанной методике получения гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила и пекораита [1]. В качестве исходных компонентов для синтеза были взяты смеси оксида магния и кремния или метасиликатата никеля и гидроксида никеля взятые в соотношении в расчете на структуру $\text{Met}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Количество диоксида или фторида титана добавлялось к исходной смеси в соотношении

1.0:0.14:0.07/0.14/0.28/0.42. Синтез проводили в присутствии минерализаторов отдельно в NaF (1-3 мас. % при температурах 350-400°C) и при вариации смеси водных растворов $\frac{1}{2}$ 1.5 мас. % NaOH+NaF.

Фазовый состав образцов после синтеза определяли по порошковым рентгеновским дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-3, CuK α -излучение). Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программы DifWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2. Форму и размеры наночастиц фиксировали с помощью ПЭМ высокого разрешения на электронном микроскопе JEOL-2100F, одновременно определяли элементный состав. Термическую устойчивость наночастиц исследовали с помощью комплексного термического анализа (STA 429 CD «NETZSCH»). Для определения площади удельной поверхности образцов был использован метод низкотемпературной адсорбции азота (газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e). Эффективный диаметр агломератов и ζ -потенциал полученных наночастиц определяли в водной суспензии с помощью метода ДСР (NanoBrook 90 Plus Zeta).

Результаты комплекса физико-химических методов анализа образцов, полученных в системах MgO/NiO– SiO₂–TiO₂–H₂O (NaOH/ NaF) показали наличие слоистой фазы Met₃Si₂O₅(OH)₄ во всех синтезах. В качестве примесных фаз были обнаружены слоистый Mn/Ni-монтмориллонитс пластинчатой морфологии Met₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O, небольшое количество титаната магния/никеля MgTiO₃/NiTiO₃ и остатки непрореагировавшего TiO₂. Установлено, что использование смеси растворов NaOH/ NaF не мешает образованию нанотрубчатой морфологии. В среде водного раствора фторида натрия нанотрубчатая морфология гидросиликатов практически не образуется. В образцах после синтеза обнаружен TiO₂ в фазе брукита.

Таким образом, наличие щелочи в гидротермальном флюиде является необходимым условием для формирования преимущественно трубчатой морфологии частиц.

1. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ hydrosilicates. Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53–60.

РОЛЬ МИКРОРЕАКТОРНОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ

Гатина Э.Н.¹, Масленникова Т.П.^{1,2}, Сироткин А.А.³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

gatina.en@iscras.ru

Микрореакторы со сталкивающимися струями (МРСС) являются одним из перспективных направлений интенсификации процессов и получения неорганических наночастиц [1, 2]. Смешение реагентов в микрореакторе происходит значительно быстрее, чем при использовании других перемешивающих устройств благодаря малому соотношению реакционного объема к площади поверхности реактора. В

МРСС энергия диссипации в месте столкновения струй чрезвычайно высока, что ведёт к интенсификации перемешивания и лучшему распределению реагирующих молекул в жидком пятне [3]. Данная область называется «пеленой», где время перемешивания составляет порядка миллисекунд [4].

Для получения гидроксида магния были использованы методы осаждения, а также метод МРСС. В качестве исходных компонентов были взяты соли магния (нитрат и хлорид), в качестве осадителя использовали водный раствор NaOH. После синтеза осадки промывали H₂O для удаления ионов Na⁺, Cl⁻ или NO₃⁻. Затем полученные образцы анализировались.

Результаты элементного анализа состава конечных образцов показали, что продукт представляет собой чистый гидроксид магния. По данным РФА установлено, что во всех случаях был получен Mg(OH)₂. С помощью формулы Дебая-Шеррера были рассчитаны средние размеры кристаллитов (по рефлексу (001)). В образцах, синтезированных методом МРСС средний размер кристаллитов составил 6-8 нм, для осажденных образцов – 10-14 нм. Данные комплексного термического анализа показали практически идентичные результаты для образцов гидроксидов, синтезированных разными методами. Температура дегидратации образцов – 417-418 °С, потеря массы – 34.32-34.35 %.

Гидросиликаты состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ были получены в гидротермальных условиях при вариации температуры, продолжительности синтеза и состава кремнийсодержащих компонентов (SiO₂, Na₂SiO₃·5H₂O).

Установлено, что монофазные и структурно-однородные гидросиликатные нанотрубки состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄, в отличие от ранее синтезируемых подобных образцов [5], могут быть получены с использованием Mg(OH)₂, осажденного с помощью МРСС при добавлении SiO₂ в 0.25 М растворе NaOH при температуре 300 °С, давлении – 70 МПа в течение 4 часов.

Таким образом, установлена зависимость скорости формирования гидросиликатов магния трубчатой морфологии в гидротермальной реакции от размерных параметров исходных прекурсоров.

1. Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors // J. Chem. Tech. App. 2017. 1. 7-13.

2. Ravi K.D.V., Prasad B.L.V. Impinging jet micromixer for flow synthesis of nanocrystalline MgO: Role of mixing/impingement zone // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. 52. 17376-82.

3. Baumert H.Z. Universal equations and constants of turbulent motion // Phys. Scr. 2013, T155, 014001.

4. Gallucci F., Annaland M.V.S. Process Intensification for Sustainable Energy Conversion // Wiley. 2015. 408 pp.

5. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53-60.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (проект №16-13-10252). Автор выражает благодарность д.т.н. Абиеву Р.Ш. и чл.-корр. РАН, д.х.н. Гусарову В.В. за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ AgI ИЛИ AgBr И ИОНАМИ Tb³⁺ ИЛИ Sm³⁺

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
girsovamarina@rambler.ru

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ) на основе нанопористых силикатных стекол (ПС), легированные галогенидом серебра (AgI или AgBr) в присутствии или без сенсibilизатора (тербий или самарий). Синтез был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц согласно методике [1]. По данным химического анализа базовые ПС и кварцoidные (то есть спеченные ПС) стекла (КС) в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером 5–25 x 5–15 x 1.5 ± 0.15 мм) содержат, мас. %: (0.23–0.30) Na₂O, (3.14–3.48) B₂O₃, (0.10–0.11) Al₂O₃, (96.19–96.45) SiO₂ [1, 2]. Во всех композиционных материалах на базе ПС-матриц, легированных иодидом или бромидом серебра в присутствии или без сенсibilизатора (тербий или самарий), было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: (0.11–0.26) Na₂O, (0.02–1.17) K₂O, (0.06–1.18) Ag₂O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series. Содержание Sm₂O₃, Tb₂O₃, Al₂O₃, |I|, |Br| в композитах не определяли. Методом энергодисперсионной спектроскопии были исследованы КМ с высоким содержанием серебра в присутствии или без сенсibilизаторов (50Ag, 100Ag, 100Ag/10Sm, 100Ag/10Tb), легированные бромидом или иодидом серебра, в зависимости от температуры тепловой обработки (в диапазоне от 120 до 870 °С). На спектрах КМ были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O) и слабовыраженные пики серебра, калия, йода, брома.

Изучены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции (спектрофлуориметр FLUOROLOG-3 (HORIBA JOBIN YVON)) и ИК спектры пропускания КМ в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки (в диапазоне от 120 до 870 °С). ИК спектры пропускания были получены на спектрофотометре ФСМ-2211 в спектральном диапазоне 7500–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на пластинках толщиной 1.50 ± 0.15 мм. Образцами сравнения в исследованиях были ПС и КС.

1. Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N. Infrared spectroscopy study of silver-containing composite materials based on nanoporous silicate glass doped with Tb³⁺ or Sm³⁺ ions // Glass Physics and Chemistry. 2019. Vol. 45. N 5. P. 325–331.

2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Свойства висмутсодержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.

Авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т. Г. Костыреву, Л. Ф. Дикую, Е. А. Семенову за проведение химического анализа стекол. Авторы признательны А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования композиционных материалов методом энергодисперсионной спектроскопии. Экспериментальные измерения люминесцентных свойств композиционных материалов проводились в РЦ «ОЛМИВ» (Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00527).

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПИРОЛИЗ ПРОПАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ

Година Е.П.^{1,2}, Субботин Д.И.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
godina-ekaterina@mail.ru

Синтез в плазменных струях обладает весьма ценной особенностью – возможностью значительно увеличить концентрацию углерода в плазме [1]. Технические устройства для получения и практического использования плазмы в различных технологических процессах называют плазмотронами.

Экспериментальная установка для электродугового пиролиза состоит из плазмотрона, системы электропитания, системы охлаждения, системы подачи газов, диагностической камеры для изучения процесса. Плазмотрон выполнен из стали в виде двух перпендикулярно пересекающихся цилиндров [2]. Система оснащена датчиками контроля расхода газов и параметров электрического тока. Электродная система плазмотрона состоит из трех сменных стержневых электродов, изготавливаемых из различных материалов (медь, графит), с фторопластовыми изоляторами у основания. Основной особенностью конструкции плазмотрона является специальный способ подачи газов в него: к основаниям электродов подается аргон; смесь аргона с углеводородом подается на некотором расстоянии от концов электродов в зону горения электрической дуги, что обеспечивает равномерное горение электрических дуг, повышение стабильности работы плазмотрона и увеличение срока службы электродного блока [3]. Электроды расположены на трех концах крестовидного корпуса плазмотрона. Водяной холодильник установлен на выходе из реактора.

Пиролиз проводился в течении 3 минут, температура в газоразрядной камере составляла около 4000 К. Процесс проводился в следующей последовательности: продувка электродуговой камеры аргоном, зажигание плазменного факела, пуск углеводородного сырья, пиролиз пропана, осаждение технического углерода (фуллеренсодержащей сажи) на внутренних стенках водяного холодильника.

Во всех экспериментах аргон подавался в зоне электродов с общим массовым расходом 3 г/с. Также аргон подавался в зоне горения дуги с расходом 0,5 г/с. Для анализа продуктов пиролиза применялись следующие методы: сорбтометрия, сканирующая электронная микроскопия, динамическое светорассеяние, рентгеновская дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия, CHNS-анализ, масс-спектрометрия. В итоге было установлено, что полученный технический углерод содержал частицы графита (около 60%) и аморфного углерода (37%), а также легкие фуллерены в количествах до 3%.

Можно предположить, что данный метод может быть применен в качестве дешевого и эффективного метода синтеза фуллеренов и высококачественного технического углерода. Возможная модификация метода заключается в парциальном окислении чистым кислородом с целью связывания водорода.

1. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V., Eletsii A. Plasma fullerene production from powdered carbon black // Carbon .2004. №42. p.1063–1066

2. Subbotin D.I., Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Serba E.O., Lizander V.V., Charykov N.A., Nakonechny Gh.V., Kuchina J.A. Investigation of a high voltage AC plasma torch operating on mixtures of methane and other gases // Journal of Physics: Conference Series.2018. V. 1115. P. 032013.

3. Subbotin D.I., Surov A.V., Kuznetsov V.E., Popov V.E., Dudnik J.D., Kuchina Yu.A., Obraztsov N.V. Erosion of rod electrodes of the air ac plasma torch // 2018. V. 1038. P. 012131.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Городецкая В.В.¹, Гатина Э.Н.², Масленникова Т.П.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
victorialeest05@gmail.com

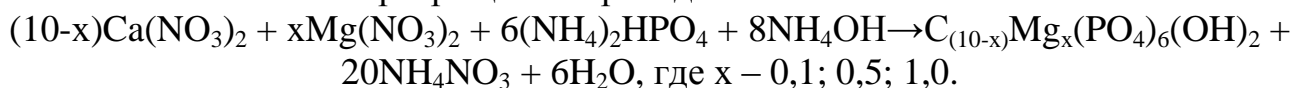
Одним из важнейших направлений современного материаловедения является создание новых материалов медицинского назначения для искусственных имплантатов. Развитие регенеративной медицины требует создания резорбируемых материалов на основе фосфатов кальция, в которых соотношение Са/Р меньше, чем у основного неорганического компонента костной ткани гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Са/Р=1.67).

Известен способ получения кристаллического магний-замещенного гидроксиапатита, заключающийся в гидротермальном синтезе магний-замещенного гидроксиапатита с содержанием магния примерно от 2,0 до 29,0 мас. %. [1]. Стронций и магний играют важную роль в составе костного апатита человека [2]. Также Sr^{2+} участвуют в костеобразовании, способен к активации ряда ферментов (каталазы, карбоангидразы и др.). Но при всех преимуществах, ионы стронция являются токсичными и могут привести к хондро- и остеодистрофии. Поэтому необходимо подобрать оптимальную концентрацию стронция, при котором будет происходить более полное замещение ионов кальция в ГА, а получаемый порошок не будет токсичным для человека.

Цель настоящей работы заключается в отработке методики получения магний-замещенного гидроксиапатита (Mg-ГА) определённой морфологии (вытянутые частицы или нанопластины), используемого для получения биосовместимых композиций, применяемых в челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

Mg-ГА был синтезирован методом осаждения водных растворов солей нитратов Са и Mg, гидрофосфата аммония и раствора аммиака с последующей гидротермальной обработкой полученных осадков. Водные растворы нитратов магния и кальция были взяты в разных соотношениях (9.9:0.1, 9.5:0.5, 9.0:1.0). Осадок выдерживали в гидротермальных условиях при температурах до 200 °С в течение 24 ч (степень заполнения автоклава – 80 %). После синтеза осадок промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 80-85 °С.

Схема химических превращений приведена ниже:



В работе было исследовано формирование Mg-ГА при различном рН и

температуре синтеза. Исследован фазовый состав конечных продуктов. Установлено, что оптимальным соотношением водных растворов нитрата магния и кальция для получения Mg-ГА, является 9:1 → $C_9Mg(PO_4)_6(OH)_2$.

1. Патент US на изобретение №6921544 B2, опубл. 26.07.2005

2. Измайло Р.Р., Голованова О.А., Церих Ю.В. и др. Особенности кристаллизации карбонатгидроксилапатита в присутствии стронцийсодержащих агентов // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 856-861.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА», ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Долгин А.С.¹, Богданов С.П.²

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

²*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),*

Санкт-Петербург, Россия

dolgin.andrey@inbox.ru

Глинозем или оксид алюминия (Al_2O_3) различной степени чистоты используется чаще, чем любой другой высококачественный керамический материал. Из него изготавливают инструменты для обработки металлов резаньем, подложки и сердечники резисторов в электронной промышленности, пластины для защиты от износа и огнестрельного оружия, нитенаправители в текстильной промышленности, уплотнения и диски регуляторов в водопроводных кранах и клапанах, теплопоглотители в системах освещения, защитные чехлы в термических процессах или носители катализаторов в химической промышленности [1, 2].

Известно, что температура спекания корундовых материалов в зависимости от набора активирующих добавок (плавней) и методов их введения, лежит в диапазоне 1300-1800 °С. Процесс может проходить как на воздухе, так и инертной среде.

Для равномерного распределения активатора по границам зёрен в данной работе, был использован метод йодного газового транспорта [3]. На поверхность частиц корунда последовательно формировали слои из соединений марганца и титана.

Для достижения наибольшей плотности заготовки были использованы полидисперсные смеси порошков. Для создания мультидисперсных композиций выбраны следующие марки порошков корунда: глинозём Almatis RG4000 со средним размером частиц 0,5 мкм, глинозём ГК со средним размером частиц 1 мкм и сферокорунд со средним размером частиц 40 мкм. На основе порошков RG4000, ГК и сферокорунда синтезированы структуры «ядро-оболочка»: $Al_2O_3//MnAl_2O_4//TiO_2$ с различной толщиной слоев, входящих в состав оболочки. В работе были апробированы составы разной дисперсности.

В результате при температуре спекания образцов 1400°С на воздухе оптимальным оказался состав 75% вес. зёрен размером 0,5 мкм., 15% вес. зёрен размером 1,0 мкм. и 10% вес. зёрен размером 40 мкм. Спеканием данного состава удалось получить керамику с минимальной открытой пористостью 1,3%. А так же получены материалы с повышенными механическими характеристиками и как

следствие, с максимальным значением критерия бронезффективности Стиглица – $2,1 \text{ ГПа}^2 \text{ м}^3 / \text{кг}$.

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика:уч.пос.-Томск:Изд-во ТПУ, 2004.-75 с.
2. Грехова, М. В. Спекание корундовой керамики с добавками // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». Томск, 2011 - С. 129-130.
3. Богданов С.П. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта // Физика и химия стекла. 2011, т.37, № 2. С. 229-237.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ (проект №17-13-01382)

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ CoFe_2O_4 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА (VI) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ pH ВОДНЫХ СРЕД

Драньков А.Н.^{1,2}, Мацкевич А.И.^{1,2}, Грачева К.Ю.¹, Папынов Е.К.^{1,2}

¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

²*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

На протяжении многих лет частицы феррита шпинельного типа привлекали внимание в результате их выдающихся физико-химических свойств, включая превосходные магнитные характеристики, поверхностные активные центры, высокую химическую стабильность, настраиваемую форму и размер, и легкость с которой они могут быть модифицированы или функционализированы. Вследствие своих многофункциональных свойств, доступности и способности к магнитному разделению шпинел-ферритовые сорбенты являются лучшим выбором для применений очистки воды, которые требуют высокой эффективности адсорбции и быстрой кинетики. Стабильность шпинел-ферритовых сорбентов при различном значении (pH 2,0–8,0) является преимуществом, поскольку они могут использоваться в широком диапазоне pH в качестве адсорбирующих материалов для очистки воды [1].

С целью получения наноструктурированных сорбентов на основе оксидов железа и кобальта, включая образцы со смешанным фазовым составом (шпинелей CoFe_xO_y) и их восстановленных форм, в данной работе были использованы методологии темплатного, золь-гель синтеза и термовосстановительного синтеза в среде газов (аргон-водород) для синтеза материалов с восстановленными наноразмерными фазами металлов железа и кобальта.

В ходе физико-химических методов исследования было выявлено, что условия термообработки материалов влияют на состав, структуру и свойства полученных шпинелей.

Оценена сорбционная эфффективность, получены кинетические кривые сорбции извлечения урана(VI) из водных сред при различных значениях pH среды для полученных сорбентов. Предложены механизмы сорбции («восстановительное осаждение» или «сорбционно-реагентное взаимодействие») уранил-ионов в присутствии синтезированных сорбентов различного состава.

1. D. Harikishore Kumar Reddy, Yeoung-Sang Yun. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 315. P. 90 –111.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00066 «мол_а».

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА
 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10$), СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ**
Дюскина Д.А.^{1,2}, Калинина М.В.², Федоренко Н.Ю.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
randkald@mail.ru

В настоящее время по-прежнему актуальной является проблема развития альтернативной, водородной энергетики. Решение данной проблемы открывает путь к получению «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию новых энергетических источников. В связи с этим, необходим поиск и создание современных материалов для электрохимических генераторов энергии. Одними из наиболее перспективных генераторов энергии являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

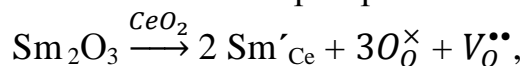
Твердооксидный электролит для ТЭ должен иметь высокую ионную и низкие электронную проводимость и открытую пористость. Керамика на основе CeO_2 , легированная оксидами редкоземельных элементов, обладает высокой ионной проводимостью в среднетемпературном диапазоне за счет образования кислородных вакансий, что позволяет снизить рабочую температуру топливной ячейки и повысить ресурс ее работы. При высокой рабочей температуре ТОТЭ возникают сложности при совместимости материалов электродов и электролита, что приводит к значительному увеличению их стоимости. Поэтому активно разрабатываются среднетемпературные ТЭ, работающие при более низких температурах, что также позволяет увеличить круг используемых конструкционных материалов, упростить конструкцию ТОТЭ и уменьшить деградацию данных устройств и тем самым увеличить их эксплуатационный срок службы. Особый интерес представляют материалы, имеющие высокие значения электропроводности, оптимальный уровень ионной проводимости и обладающие кубической структурой типа флюорита, например, в системах: $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

В работе использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА); дифференциальный термический анализ (ДТА); метод низкотемпературной адсорбции азота, метод индикаторного определения активных центров [1]; измерения открытой пористости образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТом 473.4-81 [2]; измерение электросопротивления полученных керамических материалов проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 250-1000 °С [3]; методом Веста-Галлана были определены числа переноса ионов и электронов керамических твердых электролитов [4].

Жидкофазный синтез ксерогелей, нанодисперсных порошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,02; 0,05$ и $0,10$) были осуществлены методами соосаждения гидроксидов церия и самария из растворов азотнокислых солей и совместной кристаллизацией солей с использованием низкотемпературной и ультразвуковой обработок. Синтезированные высокодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

($x=0,02; 0,05; 0,10$) обладали средним размером кристаллитов $\sim 8-11$ нм, мезопористой структурой с размером пор в интервале 2-11 нм, общим объемом пор в интервале 0,070-0,087 см³/г, площадью удельной поверхности 40-101 м²/г. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при 600 °С в исследуемых порошках образуется кубический твердый раствор типа флюорита, со средним размером ОКР ~ 10 нм (при 600°С) и 87-71 нм (при 1300 °С). Полученные керамические материалы обладали высокой плотностью в интервале 6,60-6,95 г/см³, низкой пористостью 2,3-6,0%, микротвердостью 5,1-6,6 ГПа. В результате изучения функционально-химического состава поверхности синтезированных порошков-прекурсоров выявлено, что содержание поверхностных центров нелинейно зависит от количества оксида самария. Показана корреляция между микротвердостью спеченных образцов, максимальной при содержании Sm₂O₃ 10%, и содержанием на поверхности исходных порошков льюисовских основных центров с рКа -0,3, соответствующих атомам кислорода. Это может отражать способность материала к образованию связей при спекании за счет образования кислородных мостиков. Наибольшей ионной проводимостью в диапазоне температур 500-700 °С обладают образцы, синтезированные методом соосаждения гидроксидов и содержащие 10 мол.% Sm₂O₃: $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ См/см, числа ионного переноса $t_i = 0,85-0,73$ в интервале температур 300-700 °С.

Достигнутый эффект обусловлен образованием подвижных кислородных вакансий, обеспечивающих ионную проводимость электролитов в системе CeO₂–Sm₂O₃ при гетеровалентном замещении катионов Ce⁴⁺ на Sm³⁺, а также увеличением содержания кислорода и протонодонорных кислотных гидроксильных групп на поверхности материала. Образование кислородных вакансий описывается следующим квазихимическим уравнением в обозначениях Крегера-Винка:



где Sm'_{Ce} – ион самария с отрицательным эффективным зарядом на месте иона церия, V_O^{••} – кислородная вакансия с положительным эффективным зарядом, компенсирующим заряд допанта, O_O[×] – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом.

Как следует из сравнительного анализа физико-химических свойств нанопорошков, полученных методом соосаждения с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей, первые обладают в 1,5 раза бóльшей удельной площадью поверхности и меньшим удельным объемом пор (1,2 раза) по сравнению с методом совместной кристаллизации. Метод совместного осаждения гидроксидов позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки и более плотную, малопористую керамику на их основе, обладающую электропроводностью в 2 раза выше, чем при использовании метода совместной кристаллизации.

Полученные керамические наноматериалы по своим механическим и электротранспортным свойствам перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

1. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016. 271 с.

2. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Изд-во стандартов, 1981.

3. Арсентьев М. Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., и др. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокompозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 653-664.

4. Егорова Т.Л., Калинина М.В., Симоненко Е.П., и др. Исследование влияния методов жидкофазного синтеза нанопорошков на структуру и физико-химические свойства керамики в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2017. Т.63. №10. С. 1283-1293.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАННАТА БАРИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Емельянова К.А., Шугуров С.М., Лопатин С.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
noctua94@gmail.com

Высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС) является единственным прямым методом исследования процессов, проходящих с участием паровой фазы. В частности, метод ВТМС позволяет устанавливать качественный и количественный состав пара; измерять интенсивности ионных токов ионов масс-спектра, и на их основании вычислять парциальные давления участников как гетерогенных, так и газофазных реакций, а также определять константы равновесия таких реакций.

Одним из основных направлений исследований коллектива лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии Института химии СПбГУ является синтез и определение термодинамических свойств газообразных солей кислородсодержащих кислот. Такую соль можно представить как продукт взаимодействия двух оксидов, отличающихся по своим кислотно-основным свойствам. В работе [1] было показано, что разница в кислотно-основных свойствах оксидов, образующих соль, является критерием ее термической устойчивости.

Настоящая работа посвящена газофазному синтезу станната бария BaSnO_2 и определению его термодинамических характеристик. BaSnO_2 можно синтезировать, создав условия сосуществования BaO и SnO в паровой фазе. Индивидуальные оксиды бария и олова переходят в пар в виде MO и M_2O_2 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sn}$). К настоящему времени известно о существовании достаточно большого количества газообразных солей бария и олова, где оба оксида выполняют функцию катионообразующего оксида. Количественные расчеты кислотно-основных свойств BaO и SnO , проведенных с использованием величин электроотрицательностей этих оксидов [1], показали, что при взаимодействии BaO и SnO в паре может образовываться газообразная соль BaSnO_2 , где SnO будет играть роль анионообразующего оксида.

Работа выполнена на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение смеси BaO и SnO_2 проводилось из платиновой эффузионной камеры Кнудсена. Нагрев камеры с образцом осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66. Парциальные давления молекулярных форм пара определялись методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве внутреннего стандарта давления [2]. В масс-спектре пара над изучаемой смесью BaO и SnO_2 в температурном

интервале 1700-1900 К фиксировались пики ионов Ba^+ , BaO^+ , $Ba_2O_2^+$, SnO^+ и $BaSnO_2^+$. Анализ масс-спектров пара, измеренные величины энергий появления вышеперечисленных ионов и сравнение полученных данных с энергиями ионизации Ba , BaO , Ba_2O_2 и SnO [3] показали, что все эти ионы являются продуктами прямой ионизации соответствующих молекул. Определение парциальных давлений молекулярных форм пара позволило определить константы равновесия газофазных реакций (1) – (3). При расчетах были использованы сечения ионизации, рекомендованные в работе [4].



Величины энтальпий изученных реакций были получены по II и III законам термодинамики. Для пересчета определенных величин на температуру 298 К необходимые термодинамические функции для BaO и SnO брали из справочника [4], а для Ba_2O_2 и $BaSnO_2$ рассчитывали в приближении «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» на основании молекулярных параметров, определенных квантово-химически (методы DFT и SCS-MP2, базис $x2c-TZVPall$). Минимальными по энергии структурами оказались структуры симметрии D_{2h} для Ba_2O_2 и C_{2v} для $BaSnO_2$. Совокупность полученных величин энтальпий реакций (1)-(3) и значений стандартных энтальпий образования газообразных BaO и SnO [5] позволила определить стандартные энтальпии образования газообразных $BaSnO_2$ и Ba_2O_2 , которые при температуре 298 К составили -457 ± 23 и -594 ± 28 кДж/моль, соответственно.

В работе впервые установлена амфотерность SnO .

1. Лопатин С.И. Газообразные соли кислородсодержащих кислот: термическая устойчивость, строение и термодинамические свойства // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 11. С. 1761–1793.

2. Paule R.C., Mandel J. Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of gold // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. No. 3. P. 371-394.

3. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Справочник под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.

4. Mann J.B. Ionization cross section of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. No. 5. P. 1646-1651.

5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978-1984. Т.Т. 1-4.

Автор выражает благодарность к.х.н. Панину А.И. за проведение квантово-химических расчетов и помощь при интерпретации полученных результатов.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $SrO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ТРЕМЯ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА

Ершов Д.С., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.

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

ershov.d.s@yandex.ru

Фотокаталитические технологии очистки воды и воздуха всё чаще находят широкое практическое применение за счёт использования энергии солнечного света.

Поиск новых фотокатализаторов ведется постоянно, так как для активации большинства материалов, используемых на данный момент, требуется УФ-излучение, которое составляет всего 5% солнечного спектра. Данный факт, обусловленный относительно большой величиной ширины запрещенной зоны, сильно ограничивает возможности их применения. Перспективными материалами, обладающими меньшей шириной запрещенной зоны, чувствительными к излучению видимого диапазона являются соединения на основе оксида висмута [1]. Методы "мягкой химии" зачастую способствуют снижению температуры синтеза и позволяют получить материалы с большей удельной поверхностью, что обеспечивает повышение эффективности работы фотокатализатора. Исходя из этого, методы соосаждения и цитратно-нитратного синтеза представляются перспективными для производства разнообразных усовершенствованных керамических материалов, в том числе и фотокатализаторов [2].

Целью представленной работы являлось изучение влияния методов синтеза композитных материалов, формирующихся в частных разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$, на их фотокаталитические свойства в реакции разложения метиленового оранжевого.

Исследование рентгенофазового анализа показало, что изучаемые материалы имеют близкий фазовый состав при синтезе тремя различными методами, они представляют собой многофазные системы, состоящие из $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{25}\text{O}_{40}$ и ромбоэдрического твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Единственным исключением стал образец не содержащий железа, полученный методом соосаждения. Основной кристаллической фазой для этого состава, в выбранных нами условиях, был моноклинный Bi_2O_3 , а твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ присутствовал в виде примеси.

Параметры зонной структуры, включая ширину запрещенной зоны полученных составов, были исследованы путем математической обработки спектров диффузного отражения. Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков функции Кубелки-Мунка. Все исследованные в данной работе образцы композиционных материалов согласно расчетам имеют ширину запрещенной зоны $h\nu \leq 2.9$ эВ, что указывает на перспективность их использования в качестве фотокатализаторов работающих при облучении светом видимого диапазона.

Фотокаталитическую активность полученных материалов проверяли путем разложения метиленового оранжевого (МО) при облучении люминесцентными ртутными лампами. Начальная концентрация МО составляла 20 мг/л при загрузке катализатора 30 ммоль/л. По результатам эксперимента максимальной активностью обладал образец, основной фазой в котором являлся Bi_2O_3 , степень разложения МО на нем составила 92% после 3 часов облучения, остальные составы показали степень разложения в интервале от 30 до 62%.

1. Баранчиков А.Е., Гайтко О.М., Дудкина Т.Д. и др. Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора // Журнал неорганической химии, 2015. с. 1294-1298.

2. Deganello F., Marci G., Deganello G. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach // Journal of the European Ceramic Society, 2009. pp. 439–450.

ДОПИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ ИОНАМИ ХРОМА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Зайферт Р.В., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
reginazaifert000@gmail.com*

Большинство оксидов хрома обладают ценными свойствами, которые позволяют их широко использовать в промышленности. Оксид хрома (III) Cr_2O_3 является огнеупорным материалом с высокой температурой плавления и стойкостью к окислению [1]. В настоящее время интенсивно изучают с целью последующего применения наноразмерные материалы, из-за их развитой площади поверхности, уникальных механических, структурно-прочностных и каталитических свойств [2]. Одним из таких наноразмерных объектов является гидросиликат никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой пекораита.

Целью работы является установление возможности введения ионов хрома (III) в кристаллическую структуру гидросиликата никеля (пекораита) в гидротермальных условиях.

Использование гидротермального синтеза связано с возможностью получения структурно и морфологически однородных наночастиц. Синтез гидросиликатов осуществлялся в стальных автоклавах при давлении 70 МПа в диапазоне температур от 350 до 400 °С в течение 24 часов в среде водных растворов различной концентрации NaOH, NaF или их смеси. В качестве исходных компонентов для синтеза были взяты NiSiO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В качестве хромсодержащего соединения использовали Cr_2O_3 в количестве от 0.01 до 0.3 г.

По результатам РФА установлено, что в системе $\text{NiO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в каждом синтезе происходит получение слоистых гидросиликатов трубчатой морфологии. При использовании в качестве гидротермального раствора фторида натрия совместно с гидроксидом натрия при температуре обработки 400 °С уменьшается количество нанотрубчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и в качестве примесей появляется фаза слоистого Ni-монтмориллонита $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ пластинчатой морфологии – предшественник НТ.

При использовании в качестве гидротермального флюида только NaF количество Ni-монтмориллонита в конечных продуктах синтеза растет, однако увеличение температуры синтеза приводит к заметному уменьшению количества монтмориллонита и увеличению количества пекораита. В некоторых синтезах наблюдалось образование сложных тройных фторидов, например, NaNiF_3 , которые могут повысить термическую стойкость образцов. Ранее было обнаружено [3], что даже частичное замещение OH-групп на F⁻ в гидросиликатной матрице приводит к повышению его термостабильности, что имеет важное значение для практического применения данных материалов. Таким образом, введение ионов хрома в гидросиликатные наночастицы во фторсодержащих средах может дать положительный эффект с точки зрения формирования наиболее термостабильных наночастиц гидросиликатов, на основе которых могут быть созданы функциональные НК.

1. Бугров А.Н., Альмяшева О.В. Формирование наночастиц Cr_2O_3 в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. 2(4). С. 126-132.

2. Maslennikova T.P. Hydrothermal synthesis of hydrosilicate nanotubes and the study of sorption properties ICS RAS - 80 years. Modern problems of inorganic chemistry. СПб.: «АРТ-Экспресс», 2016. с. 309-322.

3. Корыткова Э.Н., Семьяшкина М. П., Масленникова Т. П., Пивоварова Л. Н., Альмяшев В. И., Уголков В. Л. Синтез и рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$ // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 434-443.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТРИМЕТИЛПРОТАТРАНОВ И ТРИМЕТИЛГИДРОМЕТАЛЛАТРАНОВ – МАЛОИЗУЧЕННЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КЛАССА АТРАНОВ

Кадникова О.Ю.^{1,2}, Кондратенко Ю.А.¹, Кочина Т.А.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Lelikkadnikova@gmail.com

На сегодняшний день разработка новых эффективных лекарственных препаратов широкого спектра действия представляет большой научный и практический интерес. Внутрикмплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) - атраны, обладают иммуномодулирующими, адаптогенными и ростостимулирующими свойствами (препараты трекрезан (крезацин), мивал и др.) и находят широкое применение в медицине, косметологии и сельском хозяйстве [1,2]. Специфическая реакционная способность соединений данного ряда связана с их уникальной трициклической структурой. В связи с этим поиск новых биологически активных соединений в ряду представителей класса атранов является перспективным и актуальным направлением. Трис(2-гидроксипропил)амин ((N(CH₂CH(CH₃)OH)₃) является ближайшим структурным аналогом ТЕА, однако, его взаимодействие с протонными кислотами и солями металлов остается практически неизученным.

Цель настоящего исследования заключалась в получении и исследовании структуры и свойств внутрикмплексных соединений трис(2-гидроксипропил)амин (ТРА) – триметилпротатранов и триметилгидрометаллатранов.

Триметилпротатраны впервые были получены взаимодействием ТРА с биологически активными карбоновыми кислотами - бензойная (1), коричная (2), салициловая (3), никотиновая (4), янтарная (5 и 6), малоновая (7 и 8), щавелевая (9 и 10), яблочная (11 и 12), о-крезоксисукусная (13). Продукты реакции – трис(2-гидроксипропил)аммониевые соли ([NH(CH₂CH₂OH)₃]⁺X⁻) были выделены в виде порошков (1-4, 8, 10) или вязких маслянистых жидкостей (5-7, 9, 11-13). Состав и строение полученных соединений было подтверждено данными ИК, ЯМР (¹H, ¹³C) спектроскопии и элементного анализа. ИК спектры солей характеризуются наличием уширенных полос с максимумами в области 3360-3070 см⁻¹, относящихся к колебаниям ОН-групп катионов. Полосы при значениях волнового числа в интервале 3030-2828 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям СН, СН₃, СН₂ и C_{Ar}H групп катионов и анионов. Валентные колебания карбоксилатных групп (COO) проявляются

в виде двух полос в области $1610-1462\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) и $1390-1337\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$).

Впервые методом рентгенодифракционного анализа была установлена кристаллическая структура салицилата (**3**), никотината (**4**) и гидромалоната (**8**) трис(2-гидроксипропил)аммония. Для соединения **3** были обнаружены две полиморфные модификации с двумя различными конформациями катиона – трициклической *эндо*- и бициклической *эндо-экзо*-конформацией. Катионы в солях **4** и **8** характеризуются трициклической *эндо*-конформацией и бициклической *эндо-экзо*-конформацией соответственно.

Противомикробная активность триметилпротатранов безнойной (**1**), коричной (**2**), салициловой (**3**), никотиновой (**4**), малоновой (**8**) кислот была исследована по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium tuberculosis* и грибам *Candida albicans*, *Aspergillus niger*.

Триметилгидрометаллатраны были получены взаимодействием ТРА с Ni(II), Cu(II), Co(II) и Zn(II) солями биоактивных карбоновых кислот. Продукты реакций – комплексы ТРА с бензоатом цинка (**14**), циннаматом цинка (**15**), циннаматом меди (**16**), салицилатом меди (**17**), сукцинатом меди (**18**), циннаматом никеля (**19**), бензоатом никеля (**20**), циннаматом кобальта (**21**), сукцинатом кобальта (**22**) и хлоридом кобальта (**23**) были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и масс-спектрометрии. В ИК спектрах триметилгидрометаллатранов **14-23** наблюдаются полосы валентных колебаний гидроксильных групп ТРА с максимумами в области $3566-3142\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $2976-2823\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{CH}_3)$ групп ТРА и анионов карбоновых кислот. Антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксилат-анионов проявляются в области $1583-1527\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания ароматического кольца анионов триметилгидрометаллатранов **14-17**, **19-21** проявляются при значениях волнового числа в области $1640-1449\text{ см}^{-1}$. В масс-спектрах комплексов **14-23** обнаружены пики, соответствующие фрагментам следующих ионов: $[\text{ТРА-Н}]^+$, $[\text{ТРА+Na}]^+$, $[\text{M(ТРА)(X)}]^+$, $[\text{M(ТРА)}_2+\text{H}]^+$, $[\text{M(ТРА)}_2(\text{X})_2+\text{Na}]^+$, $[\text{M(ТРА)(ТРА}^-\text{)(X)+Na}]^+$, где X – анион карбоновой кислоты.

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции была установлена кристаллическая структура катионного моноядерного комплекса **19** состава $[\text{Ni(ТРА)}_2](\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$. В данном комплексе ТРА действует как тридентантный лиганд через атом азота (N2, N1) и два атома кислорода (O6, O7 и O5, O8) гидроксипропильных групп. При этом третья ветвь направлена в противоположную сторону и не участвует во внутримолекулярном связывании. Геометрия атома никеля (II) наиболее близка к искаженной тригональной бипирамиде. Следует отметить, что структура комплекса **19** близка к строению катионных моноядерных комплексов трис(2-гидроксиэтил)аминна состава $[\text{M(TEA)}_2]\text{X}_n$ с тридентатной координацией ТЕА [3].

Методом комплексного термического анализа была исследована термическая устойчивость соединений **14-23** в интервале температур $40-600\text{ }^\circ\text{C}$. Начало термической деструкции координационных соединений ТРА наступает в температурном интервале $100-186\text{ }^\circ\text{C}$. Среди исследуемых соединений комплекс ТРА с бензоатом никеля (II) **20** является наиболее термически устойчивым. Комплексы

ТРА **14-16** и **23** с температурой плавления близкой к 100 °С можно рассматривать как представителей перспективного класса соединений – металлосодержащих ионных жидкостей [4]. Процесс плавления остальных комплексов ТРА (**17-22**) наступает при температуре >100 °С, на ДСК кривой наблюдаются эндотермические пики плавления с максимумами в области 112-218 °С.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. Атраны – новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // Вестник РАН. 2010. Т. 80. №11. С. 985-992.

2. Воронков М.Г. Трекрезан – родоначальник нового класса адаптогенов и иммуномодуляторов // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 1. С. 3-7.

3. Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions // Transition Metal Chemistry. 2018. Vol. 43. P. 127- 136

4. Zazybin A.G., Rafikova Kh., Yu V., Zolotareva D., Дембицкий В.М., Sasaki T. Металлосодержащие ионные жидкости: современные представления и применение // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 1254-1270.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Уголкуву В.Л. за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов термического анализа, к.г.-м.н. Золотареву А.А. и Гуржию В.В. за выполнение рентгеноструктурного эксперимента, а также сотрудникам ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова за исследование противомикробной активности синтезированных соединений.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА СО СТРУКТУРОЙ ГАЛЛУАЗИТА

Калашникова Т.А.^{1,2}, Аликина Ю.А.², Голубева О.Ю.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
tatyana.kalashnikova.1996@mail.ru

Галлуазит - глинистый слоистый алюмосиликатный минерал из группы каолина, который отличается высоким содержанием воды. В природе имеет распространение в виде различных морфологий (трубчатая, сферическая, пластинчатая), которые зависят от его месторождения, но наибольшее применение нашел трубчатый галлуазит. Несмотря на большой интерес и не малое количество исследований, природный нанотрубчатый галлуазит до сих пор не нашел своего практического применения и не был получен синтетическим путем. Хотя в литературных данных идет упоминание и о других модификациях данного минерала (сферической и пластинчатой), информации о них крайне мало, исследования в данном направлении отсутствуют.

Целью данной работы является получение сорбента сферической морфологии для использования в медицинских и экологических целях, его исследование и проведение сравнительной характеристики с известными промышленными

поглотителями.

С использованием подхода, разработанного в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, осуществлен синтез в гидротермальных условиях. Установлены оптимальные параметры получения сферического сорбента: низкотемпературная ступенчатая обработка в диапазоне температур от 100 до 200 °С, время синтеза составило 9 суток при давлении 700 ат.

Результаты получения сферического алюмосиликата со структурой галлуазита были подтверждены рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Была исследована сорбционная емкость полученных образцов природных форм галлуазита и каолинита с помощью маркеров метиленового голубого как катионного низкомолекулярного красителя и кармуазина как анионного средномолекулярного красителя ($c=0,1$ г/л). Для экологических целей проведено сравнение с активированным углем в водной среде. В средах, имитирующих желудок ($pH=2$) и кишечник ($pH=7,5$), для медицинских целей, сравнение пришлось на промышленный энтеросорбент «Полисорб». В результате более высокие показатели и, как результат, полное достижение сорбции, зафиксированы у синтезированного образца. Непосредственно природный галлуазит в водной среде показывает низкие значения сорбции (40,5 мг/г) для метиленового голубого, в случае кармуазина - 12 мг/г, однако, результаты в имитирующих средах почти во всех случаях достаточно высокие, на уровне значений, характерных для синтетических образцов. Тем не менее, наличие примесей и токсическое влияние при высоких концентрациях, ограничивают его использование в качестве сорбента. Промышленный энтеросорбент «Полисорб» показывает достойные значения только при сорбции положительно заряженных ионов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-00156). Автор выражает благодарность д.х.н. Голубевой О.Ю. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ С L-ВАЛИНАТАМИ БИОМЕТАЛЛОВ

Кипрова Н.С.^{1,2}, Кондратенко Ю.А.¹, Кочина Т.А.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
kiprova_natasha@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой является поиск новых биологически активных веществ, используемых в таких областях, как медицина, сельское хозяйство и микробиология. Особенно востребованными для современной науки являются экологически безопасные вещества, обладающие высокой противомикробной активностью широкого спектра действия. Поиск таких веществ обусловлен постоянным возникновением новых форм микроорганизмов, их адаптационной способностью и резистентностью.

Целью данного исследования является поиск соединений, обладающих ярко выраженной противомикробной активностью в ряду внутрикомплексных соединений на основе гидроксиалкиламинов и солей L-валина.

L-валин – α -аминокислота с разветвленной боковой цепью, относится к ряду незаменимых протеиногенных аминокислот для организма человека. На основе L-валина синтезирован ряд соединений, проявляющих заметную фунгицидную и антибактериальную активность [1]. Внутрикомплексные соединения гидроксиалкиламинов, в свою очередь, проявляют биологическую активность широкого спектра действия. Так, некоторые гидроталлатраны – комплексные соединения триэаноламина, проявляют иммуностимулирующую и противоопухолевую активность. Комплексы диэаноламина обладают ярко выраженной противомикробной активностью. Трисамин обладает большой буферной ёмкостью и применяется в медицине в качестве основного компонента буферных растворов, а также он входит в состав препарата фосфомицина трометамол, обладающего антимикробной активностью и используемого для лечения цистита [2].

В данном исследовании были впервые получены и охарактеризованы соединения на основе L-валина, биогенных металлов (Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Co(II)) и следующих гидроксиалкиламинов: трис(2-гидроксиэтил)амин ($N(CH_2CH_2OH)_3$, TEA), бис(2-гидроксиэтил)амин ($NH(CH_2CH_2OH)_2$, DEA), трис(гидроксиэтил)аминометан ($NH_2C(CH_2OH)_3$, TRIS), N-фенилдиэаноламин ($C_6H_5N(CH_2CH_2OH)_2$, PDA), трис(2-гидроксипропил)амин ($N(CH_2CH(OH)CH_3)_3$, TPA) и бицин ($HOOCCH_2N(CH_2CH_2OH)_2$).

Валинаты (Val) переходных металлов с общей формулой $[M(Val)_2 \cdot nH_2O]$, ($n = 1, 2$; $M = Ni, Cu, Zn, Co$) были получены двумя методами [3] и выделены в виде окрашенных кристаллов или порошков и охарактеризованы методом ИК спектроскопии.

ИК-спектры синтезированных солей L-валина характеризуются наличием уширенных полос в области $3330-3250\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям OH-групп молекул воды. Валентные колебания NH_2 -группы L-валина проявляются в виде полос средней интенсивности в области 3160 см^{-1} . Полосы при значениях волнового числа $2960-2950\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\nu(CH)$, $\nu(CH_3)$ групп. Валентные колебания карбоксилатных групп валината проявляются в виде интенсивных полос при значениях волнового числа $1620-1570\text{ см}^{-1}$.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано строение синтезированного валината Cu(II). В данном соединении атом меди координирован лигандами L-валина через два атома азота аминогруппы и четыре атома кислорода карбоксилатных групп от четырех разных лигандов. Карбоксилатные группы L-валина, образуя координационные связи с атомами меди, выступают мостиковыми лигандами, что приводит к формированию полимерной структуры.

Внутрикомплексные соединения на основе гидроксиалкиламинов (TEA, DEA, TRIS), L-валина и биогенных металлов были получены взаимодействием соответствующих гидроксиалкиламинов с валинатами металлов как при эквимолярном соотношении реагентов, так и в избытке амина (молярное соотношение реагентов: 2:1; 3:1; 5:1). Координационные соединения на основе PDA, TPA и бицина

были получены взаимодействием соответствующих гидроксиалкиламинов с валинатами металлов при соотношении реагентов 2:1. Продукты реакций были выделены в виде окрашенных порошков или кристаллов.

Строение полученных координационных соединений было исследовано методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

ИК спектры полученных комплексов характеризуются наличием двух уширенных полос валентных колебаний $\nu(\text{NH}_2)$ группы валина и $\nu(\text{OH})$ групп гидроксиалкиламина с максимумами в области $3400\text{-}3250\text{ см}^{-1}$. Полосы при значениях волнового числа $2960\text{-}2870\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH})$ групп валина и гидроксиалкиламина. Валентные колебания карбоксилатных групп валината проявляются при значениях волнового числа $1630\text{-}1585$ и $1395\text{-}1415\text{ см}^{-1}$.

На основании полученных данных проведенных анализов можно предположить, что взаимодействие валинатов металлов с гидроксиалкиламинами приводит, в большинстве случаев, к образованию смешанно-лигандных комплексов различного строения.

Противомикробная активность комплексов валинатов Ni(II) и Cu(II) с ТЕА, Cu(II), Zn(II) и Co(II) с TRIS была исследована по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium smegmatis* и грибам *Candida albicans* и *Aspergillus niger*. Большинство исследуемых соединений проявили активность к *Mycobacterium smegmatis* и *Aspergillus niger*. Среди исследуемых соединений комплексы валината Cu(II) и Co(II) с TRIS показали наиболее высокую активность к грибу *Aspergillus niger*. Комплекс Co(II) с TRIS также проявил высокую активность к бактерии *Staphylococcus aureus* (МИК 12.5 мкг/мл). Комплекс валината Ni(II) с ТЕА проявил заметную активность к *Mycobacterium smegmatis* и *Staphylococcus aureus*. Комплекс валината Zn(II) с TRIS показал значительную активность по отношению к микромицетам-деструкторам *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum* (балл развития микромицетов ≤ 2 , ГОСТ 9.048-89).

При исследовании термической устойчивости некоторых синтезированных комплексов, было обнаружено, что термическая деструкция комплексов L-валина наступает в температурном интервале $140\text{-}214\text{ }^\circ\text{C}$, комплекс валината Cu(II) с ТЕА является наиболее термически устойчивым.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

1. Criado J.J., Rodriguez-Fernandez E., Garcia E. et al. Thiourea derivatives of α -aminoacids. Synthesis and characterization of Ni(II), Cu(II) and Pt(II) complexes with L-valinate derivatives. Antifungal activity // Journal of Inorganic Biochemistry. 1998. V. 64. P. 113-119.

2. Raz R. Fosfomicin: an old-new antibiotic // Clinical Microbiology and Infection. 2012. V. 18. № 1. P. 4-7.

3. Кипрова Н.С., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. Взаимодействие гидроксиалкиламинов с валинатами никеля (II), меди (II) и цинка (II). Синтез и идентификация // Сборник тезисов

всероссийской молодежной научной конференции "Функциональные материалы: синтез, свойства, применение". № 1. 2018. С. 218-219.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Уголку В.Л. за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов термического анализа, к.г.-м.н. Гуржию В.В. за выполнение рентгеноструктурного эксперимента и сотрудникам ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова и СПбГУ за исследование противомикробной активности синтезированных комплексов.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ

Кириллова А.А.¹, Субботин Д.И.²

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
Feoctista-2016@yandex.ru*

В настоящее время вопрос переработки золы, которая образуется в результате сжигания отходов, является наиболее важным, в связи с тем, что их накопление и хранение занимает достаточно большие территории. Более того зола под действием дождевых осадков повышает уровень загрязнения окружающей среды, что влечёт за собой негативное влияние на здоровье людей, ухудшает состояние почвы и степень чистоты водоемов. Основными источниками золы, как отхода являются угольные электростанции и предприятия по переработке осадка сточных вод.

Проблема переработки осадка сточных вод, образующихся на территории больших городов, не решена. В связи с этим поставлена цель: изучить способы переработки золы, образующейся в результате сжигания осадка сточных вод и ее состав.

На данный момент существует множество различных способов переработки золы, которые в большей степени направлены на их дальнейшее использование в строительных материалах, а также уменьшение складирования золошлаковых отходов.

Так, например, в методе [1] предложен способ комплексной переработки золошлаковых отходов, которые подвергают дезинтеграции в скруббере Бутара. В результате крупная зольная фракция отделяется, а мелкая отправляется на магнитную двустадийную сепарацию. Данный способ характеризуется возможностью извлечения элементов с магнитными свойствами, которые в дальнейшем можно использовать в виде целевых концентратов как непосредственно тепловых электростанциях.

Также одним из перспективных методов переработки золы, образующейся в результате сжигания отходов, является плазменная обработка [2]. В основном для проведения исследования используются системы, которые работают на инертных газах. В результате этого плазменного воздействия образуется остеклованный шлак, который имеет высокую устойчивость к выщелачиванию [3].

Исследование золы, образующейся в результате сжигания осадка сточных вод Санкт-Петербурга, осуществлялось с помощью рентгенфлуоресцентного анализа. Для исследуемого образца был проведен элементный анализ, на основании которого, можно сделать вывод, о том, что данные зольные отходы являются потенциально опасными, в связи с высокой концентрацией тяжелых металлов. Также было

осуществлено исследование на содержание кремния, за счет которого происходит остеклование при переработке золы. С помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии была определена концентрация кремния, что составило 740 000 мг/кг золы при пересчете на SiO₂. Данные результаты позволяют предполагать, что для переработки возможно применение метода плазменной обработки.

Данные проведенного литературного анализа свидетельствуют, что переработка зольных отходов является актуальным и востребованным направлением. Исследованный образец золы может быть подвержен переработке, которая существенно снизит негативное воздействие на городскую экологическую обстановку.

1. Прокопьев С.А., Болотин М.Л. Способ комплексной переработки золошлаковых отходов // Патент России №2588521. 2016; Бюл. №18.

2. Cheng T.W., Chu J.P., Tzeng C.C., Chen Y.S. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology // Waste Management. 2002. V. 22. №. 5. P. 485-490.

3. Ma W., Fang Y., Chen D. et al. Volatilization and leaching behavior of heavy metals in MSW incineration fly ash in a DC arc plasma furnace // Fuel. 2017. V. 210. P. 145–53.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ НУТРИЕНТ-ПОЛИСАХАРИД ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ КОМПОНЕНТА

Климова А., Ибрахим М.Н.Г., Баракова Н.В., Кривошапкина Е.Ф.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

klimova@scamt-itmo.ru

На сегодняшний день в мире существует проблема дефицита витамина А среди населения, что побудило мировое научное сообщество начать поиск средств для её предотвращения при помощи функционального питания, включающего в себя продукты, которые помимо основных питательных веществ [1].

Каротиноиды представляют собой семейство пигментированных соединений, которые синтезируются в растениях и микроорганизмах. Они окрашены в желтый, оранжевый и красный цвета, потому что молекулы этих соединений поглощают свет в видимом спектре с длиной волны от 400 до 550 нм из-за наличия двойных сопряженных связей [2]. Они обладают рядом полезных и ценных свойств, таких как защита жизненно важных клеточных мембран от повреждения свободными радикалами и активных форм кислорода и антиоксидантная способность, также они являются ингибиторами заболеваний сердечно-сосудистой системы, катаракты, обладают способностью снижать риск развития рака.

Наиболее распространенным каротиноидом является бета-каротин, являющийся источником ретинола, который, попадая в организм превращается в Витамин А. Однако, в настоящее время, его использование в качестве нутрицевтического ингредиента или натурального красителя в пищевых продуктах ограничено, так как он характеризуется плохой растворимостью в воде, высокой температурой плавления, химической нестабильностью, липофильным характером и низкой биодоступностью. Поэтому для решения проблем стабильности, обработки и биодоступности,

инкапсуляция каротиноидов создает возможность обогащения пищевых продуктов нутриентами [3]. Существуют различные способы инкапсуляции в соответствующие системы доставки, такие как наноэмульсии, микроэмульсии, липосомы, твердые липидные наночастицы, а также сложные сборки с макромолекулами. В качестве покрывающего агента может использоваться широкий ряд органических и неорганических веществ, которые являются безвредными для их употребления в качестве пищевых компонентов. Помимо того, используемые вещества могут и сами обладать различными полезными свойствами, например, бета-глюкан является природным иммуномодулирующим агентом, широко применяющимся в медицине.

В данной работе были получены стабильные системы полисахарид (бета-глюкан) – бета-каротин, которые были исследованы комплексом физико-химических методов: при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был получен топографический контраст полученных частиц, что позволяет судить об их морфологии; при помощи спектрометра динамического рассеяния света была получена информация о размерах частиц, а методом электрофоретического рассеяния света была изучена стабильность системы, выход продукта реакции и его стабильность были изучены методом УФ-видимой спектроскопии в термостатируемых кюветах с перемешиванием, методом ИК спектроскопии изучен функциональный состав полученных систем.

1. Rowe L. A., Dodson D. M. A knowledge-to-action approach to food fortification: Guiding principles for the design of fortification programs as a means of effectively addressing micronutrient malnutrition. *Health*. 2012. V.4. No.10. November 1.

2. Song H. Y., Moon T. W., Choi S. J. Impact of antioxidant on the stability of β -carotene in model beverage emulsions: Role of emulsion interfacial membrane. *Food Chemistry*. 2019. V. 219. P. 194-201.

3. Chen F., Liu J., Ye F., Zhao G. Synthesis and Characterization of Fatty Acid Oat β -Glucan Ester and Its Structure–Curcumin Loading Capacity Relationship. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. November 2014. V. 62. N. 50.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ

Коваленко А.С.¹, Николаев А.М.¹, Шилова О.А.^{1,2}

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

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,*

Санкт-Петербург, Россия

anastasiya.bychk@mail.ru

В последнее время магнитные наночастицы оксидов железа (магнетита и маггемита) стали применять в качестве биологически-активных добавок в агротехнологиях [1]. Однако до сих пор остается неизученной взаимосвязь между свойствами магнитных наночастиц оксидов железа (фазовый состав, форма, дисперсность, пористость, магнитные свойства) и их влиянием на ростовые показатели растений, всхожесть, устойчивость растений к стрессовым факторам.

Целью данной работы является синтез магнитных нанопорошков оксидов железа методом совместного осаждения из водных растворов солей железа, исследование взаимосвязи между условиями синтеза, структурой, свойствами и

ростовыми характеристиками растений.

Нанопорошки оксидов железа получали методом совместного осаждения из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа, варьируя условия синтеза, такие как ультразвуковое воздействие, барботаж инертным газом (аргоном), температура синтеза, температура сушки. Структура, фазовый состав, размер, дисперсность, форма, пористость полученных наночастиц были исследованы с помощью следующих методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, БЭТ.

Результаты исследований показали, что во всех случаях были получены магнитные нанопорошки твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением фаз магнетита и маггемита в них [2]. Полученные порошки состояли из частиц размером ~10 – 25 нм и формой, близкой к сферической.

На основе синтезированных порошков были приготовлены суспензии в широком диапазоне концентраций от 0,0001 до 1 мг/л для предпосевной обработки семян и некорневой обработки растений. В регулируемых условиях интенсивной светокультуры определено влияние водных суспензий, синтезированных наночастиц оксида железа размером ~ 10 нм на растения кресс-салата на начальных этапах их развития, а также огурца и салата в период их вегетативного роста.

Установлено, что водные суспензии нанопорошка твердого раствора маггемита-магнетита в концентрациях 0,01 и 0,001 мг/л оказывают наиболее выраженное стимулирующее влияние на показатели роста растений как после обработки семян кресс-салата, так и при некорневом воздействии на растения огурца и салата в период вегетативного развития [3]. Стимуляция роста растений огурца и салата под действием синтезированного магнитного нанопорошка оксида железа преимущественно обусловлена усилением процессов обмена и поступления необходимых растениям элементов питания в надземную часть, а также активизацией синтеза фотосинтетических пигментов хлорофиллов.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости дальнейшего систематического изучения состава, структуры и магнитных свойств материалов, совершенствования и оптимизации условий синтеза, а также перспективности дальнейшего изучения механизмов влияния наночастиц оксидов железа на растения.

1. Palmqvist N.G.M., Seisenbaeva G.A., Svedlindh P., Kessler V.G., Maghemite nanoparticles acts as nanozymes, improving growth and abiotic stress tolerance in Brassica napus // Nanosc. Res. Lett. 2017. 12. No 631.

2. Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М. и др. О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития // Агрофизика. 2019. № 3. С. 40 – 50.

3. Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др. Синтез магнитных нанопорошков оксида железа – магнетита и маггемита // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3 (в печати).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-13-00442. Авторы выражают благодарность к.б.н. Г.Г. Пановой.

ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫМИ И МЕТАЛОКСИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЖИЗНИ *DROSOPHILA MELANOGASTER*

Коваль Л.А.¹, Земская Н.В.¹, Ситников П.А.², Васенева И.Н.²

¹*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

²*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

lyubov.schilova@yandex.ru

В настоящее время растет интерес к системам на основе природных и возобновляемых ресурсов, обладающих высокой биологической совместимостью. Применение нанокристаллов полисахаридов в качестве активных компонентов при формировании эмульсий Пикеринга – новое, активно развивающееся направление в области создания материалов, контактирующих с живыми системами. При формировании эмульсий Пикеринга твердые частицы адсорбируются на границе раздела масло-вода и затем образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель. Преимуществами применения эмульсий Пикеринга в сфере исследований и практических разработок материалов, контактирующих с живыми системами, является то, что эти стабилизированные твердыми наночастицами эмульсии позволяют не использовать опасные поверхностно-активные вещества и проявляют повышенную стабильность.

При формировании эмульсий Пикеринга появляется возможность объединения отдельных элементов с различными физическими, химическими или морфологическими характеристиками в единой оболочке с получением капсулы, обладающей новыми свойствами. Оксидные наночастицы являются перспективными компонентами для придания наночастицам полисахаридов новых функциональных возможностей, благодаря своим магнитным, каталитическим или оптическим свойствам. В частности, наночастицы магнетита Fe_3O_4 благодаря своим магнитным характеристикам, простоте синтеза, невысокой стоимости, биосовместимости, биоразлагаемости и простоты функционализации поверхности интересны для использования в биомедицине (персонализированной медицине).

Целью исследования было определение токсичности синтезированных нами наночастиц и эмульсий на модели *Drosophila melanogaster*. Получение неорганических наночастиц проводилось с применением золь-гель технологии и принципов сонохимии. Использованы частицы полисахаридных нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ) с химической и надмолекулярной структурой максимально близкой к природным полисахаридам. Эмульсии получали путем смешивания водных дисперсий НКЦ и НКХ с маслом (вазелиновое или оливковое) в различных соотношениях с помощью ультразвукового генератора IL-10-0.1 с частотой 22 кГц и мощностью 1000 Вт не более 3 мин.

Биотестирование на дрозофилах имеет по сравнению с другими тест-организмами ряд преимуществ (короткий жизненный цикл; высокая плодовитость; сопоставимая с человеком скорость метаболической активации веществ; легкое и недорогое содержание в лабораторных условиях). Данные, полученные с помощью плодовой мушки, могут дать возможность продолжения исследований на высокоорганизованных животных, включая млекопитающих, и могут быть использованы как прогноз риска загрязнения окружающей природной среды для

здоровья населения. Для оценки хронической и острой токсичности изучаемых веществ был проведен анализ параметров выживаемости у плодовой мушки *Drosophila melanogaster* при изолированном и комбинированном применении данных наночастиц и эмульсий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-10091). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия», ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Автор выражает благодарность к.х.н. Михайлову В.И., к.х.н. Торлопову М.А. и к.х.н. Мартакову И.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, ПОЛУЧЕННОЕ НА ПЛАЗМОТРОНАХ ОАО "ДИНУР" ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Колобов А.Ю.¹, Сычева Г.А.²

¹ОАО «ДИНУР», Первоуральск, Свердловская область, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
sycheva_galina@mail.ru

Рассмотрены особенности кристаллизации кварцевого стекла, сырьём для плавки которого является кварцевый песок производства Раменского горно-обогатительного комбината (ГОК). От качества песков (содержания примесных компонентов, таких как оксиды алюминия и железа) существенно зависит производительность реакторов (плазмотронов), качество и свойства получаемого стекла. Исследованиям свойств кварцевого стекла, получаемого как традиционными методами, так и золь-гель методом (совокупностью гидролиза тетраалкоксисиланов и поликонденсации образующихся соединений) посвящено значительное количество публикаций. Свойства исходного сырьевого материала являются определяющими характеристиками физико-химических процессов, происходящих при плавке кварцевого стекла [1-3]. От них зависят и свойства синтезированного стекла. Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, определяет возможности и условия применения изделий из него при высоких температурах. Как правило, кристаллизация происходит на технологических включениях и дефектах стекломассы. На кристаллизацию кварцевого стекла сильное влияние оказывают различные примеси. Для синтеза кварцевых стекол в качестве исходных сырьевых материалов используют природный и синтетический кварц, кристобалит, аморфный SiO_2 , летучие соединения кремния: SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и др. В настоящее время, в условиях импортозамещения, особое внимание исследователей обращается на получение продукта из отечественного сырья. Нами исследовались особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО «Динур» из кварцевого песка, обогащенного и очищенного на Раменском горно-обогатительном комбинате (ГОК). В центральной заводской лаборатории ОАО «ДИНУР» проводят химический анализ получаемого из ГОК сырья. По данным химического анализа кварцевого песка месторождения Раменское, полученных из различных его участков, в основном на 99.2 ± 0.2 он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция, алюминия и вода. Плавка кварцевого песка осуществляется в плазмотронах. Рабочий ток дуги реактора составляет 1300-1400 А при напряжении 300-400 В (точные характеристики

плавки зависят от качества песка - содержания примесей в песке оксидов алюминия и железа и составляют интеллектуальную собственность ОАО «ДИНУР»). Плавка - это самый первый этап в технологии производства изделий из кварцевого стекла. Кварцевый песок подаётся на дугу плазмотрона в плазменной установке. Плавка основного слитка кварцевого стекла осуществляется на подложку из того же материала. При наплавлении (нарастании) слитка он постепенно опускается вниз. Позже, когда он остынет, его будут вытягивать из плазмотрона. После плавки слиток вытягивается из плавильной камеры и помещается в зону охлаждения, где очищается от шубы (внешняя оболочка слитка), загрязнений, включений графитовых электродов. Затем очищенные слитки измельчаются сначала в щековой, а затем в роторной дробилках и сортируются по фракциям на (0-5) мм и свыше 5 мм. Фракция более 5 мм возвращается на дополнительное дробление, а фракция (0-5) мм на виброситах рассеивается на более мелкие фракции. Следующий этап - это подготовка литейного шликера кварцевого стекла, который идёт на производство кварцевых изделий. Готовые изделия подвергают обжигу и сушке. Последняя стадия – сборка готовых изделий. В центральной заводской лаборатории ОАО «ДИНУР» проводят химический анализ кварцевого стекла, получаемого из кварцевого песка ГОК, для различных независимых плавов. Рассмотрены результаты химического анализа кварцевого стекла плавов, проводимых в течение 2017-2019г. Всего получены результаты для 893 плавов. На 99.2 ± 0.1 стекло состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция и алюминия. Содержание оксида алюминия в динасах, кварцитах, керамике и стекле определяется согласно ГОСТа 2642.4, а именно: комплексонометрическим методом для массовой доли оксида алюминия от 0,5 до 99 %. Этот метод является универсальным для изделий на основе кварцита и кварцевых стёкол. Метод основан на комплексонометрическом определении оксида алюминия после предварительного отделения оксида кремния (IV). Слиток, полученный в результате плавления, представляет собой цилиндр в несколько метров в длину и около полуметра в диаметре. Внешняя корка слитка (т.н. «шуба») представляет собой не проплавленную часть слитка, внутри которой находится готовый продукт плавки – кварцевое стекло. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья – кварцевый песок месторождения Раменское – отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Основными кристаллическими фазами, обнаруженными в кварцевом стекле, синтезированном из данного сырья, являются кварц и кристобалит. В плотной корке на поверхности слитка (шубе) обнаружено до 12% кварца, кристобалита до 2.0%. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым кварцевым стеклом [2]. Стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла при температурах выше 1000 °С еще стабильны. Коэффициент термического расширения (КТР) стекла и кристобалита при этих температурах близки и возникающие при этом напряжения быстро релаксируют. Частично закристаллизовавшийся образец стекла остается прозрачным и почти неотличимым от основного стекла. При этом кристаллизация повышает жесткость изделия из кварцевого стекла – закристаллизованные изделия могут использоваться вплоть до

температуры плавления кристобалита. При изотермической выдержке образцов кварцевого стекла наблюдаются два этапа процесса кристаллизации: индукционный период и рост кристаллического слоя. Индукционный период характеризуется отсутствием признаков появления кристаллов. Для температуры 1200 °С содержание кристобалита составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 0,0-0,7-1,1%. Также на рентгенограмме присутствует кварц в количестве не более 0,5%. Для температуры 1300 °С содержание кристобалита составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 1,0-2,0-5,0%. Для температуры 1400 °С содержание кристобалита составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 6,0-8,0-23,0%. Установлено, что наиболее интенсивно образование кристобалита происходит при температуре 1400 °С. В целом на основании проведенного исследования установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья – кварцевый песок месторождения Раменское – отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. К аналогичному результату пришли авторы работы [4], исследовавшие процессы кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык, которые в отличие от жильных разновидностей кварца в кварцитах Восточного Саяна обладают высокой степенью однородности и высокой степенью чистоты. По-видимому, это общая черта сырья для производства кварцевого стекла из отечественного сырья.

1. Лeko В.К., Комарова Л.А. Исследование индукционного периода кристаллизации кварцевых стекол // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1971. Т. 7. № 12. С. 2240-2244.

2. Kolobov A.Yu., Sycheva G.A. Quartz Glass Obtained from Ramenskii Sand on Dinur Plasma Torches: Features of Crystallization on Polished Surface // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. N 12. P. 2359-2362.

3. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Колобов А.Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева // Новые огнеупоры. 2016. №1. С. 22-28.

4. Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю. и др. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60-64.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Буслаев Г.С.

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

kondratenko.iulia@yandex.ru

Практически все конструкционные материалы способны подвергаться биоповреждению. Наиболее агрессивными биодеструкторами строительных материалов являются микроорганизмы. На их долю приходится более 40% всех биоповреждений. Ущерб, вызываемый микроорганизмами, исчисляется десятками миллиардов долларов ежегодно [1]. Одним из эффективных способов борьбы с биокоррозией и биодеструкцией материалов является применение защитных покрытий. Для получения покрытий с высоким уровнем защитных свойств в настоящее время широко используют покрытия на основе эпоксидных олигомеров. Среди эпоксидных смол наиболее распространены эпоксидно-диановые смолы,

которые являются продуктами поликонденсации бисфенола А с эпихлоргидрином. Материалы на основе эпоксидных смол широко распространены и применяются в радиоэлектронной, электротехнической промышленности, судо-, авиа- и машиностроении и других областях.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых защитных атмосферно-, коррозионно- и биостойких защитных покрытий на основе модифицированных эпоксидных смол. В качестве эпоксидной смолы была выбрана циклоалифатическая смола ST-3000. Выбор эпоксидного связующего обусловлен повышенной атмосферостойкостью за счет циклоалифатических фрагментов, низкой вязкостью и хорошей совместимостью с различными компонентами.

В данной работе была разработана композиция на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 (60%), в качестве наполнителей были использованы слюда (35%) и TiO_2 (5%). Покрытие на основе данной композиции показало хорошие физико-механические показатели: высокую твердость (0,53 усл. ед., ГОСТ 5233-89) и прочность при изгибе (1 мм, ГОСТ 6806-73), хорошую адгезию (1 балл по методу решетчатых надрезов, ГОСТ 15140-78). Однако основным недостатком данной композиции является замедленный процесс отверждения. В связи с этим нами были разработаны новые составы, в которые дополнительно вводили эпоксикаучуковый клей при различном соотношении связующих (содержание эпоксикаучука варьировалось от 5 до 20 %). Было обнаружено, что с увеличением содержания эпоксикаучукового компонента заметно уменьшается твердость, а также ухудшается и прочность на изгиб покрытия. Мы обнаружили, что для получения покрытия с хорошими физико-механическими показателями (твердость, прочность на удар, адгезия) соотношение связующих должно варьироваться: для эпоксидной смолы от 50 до 55 % и для эпоксикаучука – от 5 до 10 %. Следует отметить, что по физико-механическим свойствам разработанный нами состав покрытия существенно превосходит состав, ранее разработанный в ИХС РАН на основе эпоксикаучукового клея (60 %) в качестве полимерного связующего, наполненного слюдой (35 %) и TiO_2 (5 %). Твердость покрытий на основе эпоксикаучука не превышала 0,25 усл. ед., а прочность на удар составляла 15 см. Однако покрытие на основе эпоксикаучука показало хорошую устойчивость к морской воде, выдержав испытание в 3 % растворе хлористого натрия в течение 12 месяцев. Новые составы на основе эпоксидной смолы ST-3000, модифицированной эпоксикаучуком, также показывают хорошую устойчивость к соленой воде. При выдерживании покрытий в течение 4 месяцев в растворе хлористого натрия следов коррозии не наблюдается, испытания продолжаются. Для повышения биостойкости разработанных покрытий в их составы были введены экологически безопасные биоцидные добавки на основе внутрикомплексного соединения трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) с биоактивной солью кобальта (II), ранее впервые синтезированного в ИХС РАН [2]. Биостойкость покрытия на основе эпоксидной смолы ST-3000, модифицированной эпоксикаучуком (5%), с добавлением биоцида (10% комплекс ТЕА) по отношению к микромицетам – основным деструкторам материалов (*Aspergillus niger*, *A. versicolor*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum*, *P. chrysogenum* и др.) в данный момент изучается.

С целью улучшить физико-механические свойства (в частности, твердость) органосиликатного покрытия ОС-51-03М, ранее разработанного в ИХС РАН [3] и востребованного в атомной промышленности как электроизоляционное радиационностойкое покрытие, мы исследовали совместимость эпоксидной смолы ST-3000 с кремнийорганическим лаком на основе полиметилфенилсилоксана. Нами были приготовлены композиции 4 различных составов с различным массовым содержанием связующих эпоксидная смола - полиметилфенилсилоксан. Мы обнаружили, что максимальная твердость покрытия (по маятниковому прибору) достигает 0,35 усл. ед., что превышает значения твердости органосиликатного покрытия ОС-51-03М (0.26 усл. ед.). Однако значения теплостойкости и прочности на удар нового состава ухудшаются по сравнению с ОС-51-03М.

Таким образом, разработан перспективный состав защитного покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 и эпоксикаучука с хорошими физико-механическими характеристиками.

1. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Биоповреждение строительных материалов. учебное пособие. Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2018. - 61 с.

2. Кондратенко Ю.А. Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амин: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Санкт-Петербург, 2018. 156 с.

3. Органосиликатная композиция ОС 51-03М; Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А., Милютин П.А. Теплостойкое защитное органосиликатное покрытие для АЭС // Заявка на патент, рег. № 2019129205 от 16.09.2019.

СИНТЕЗ, ЛИКВАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Конон М. Ю., Полякова И. Г., Семенова Е. А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
marina-konon@mail.ru*

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, начатого в [1]. Объектами изучения являлись стекла, составы которых лежали в разрезе 70 мол. % SiO_2 , содержание Na_2O варьировали от 2 до 14 мол. %, B_2O_3 – от 10 до 23 мол. %, Fe_2O_3 вводили либо взамен оксида натрия, либо взамен оксида бора в количестве от 0.3 до 10 мол. %. Все стекла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись H_3BO_3 и Na_2CO_3 марки «х.ч.», Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» и SiO_2 в виде молотого кварцевого стекла. Варка проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре 1500°C на воздухе в течение 3 ч, после чего расплав отливали на подогретую металлическую пластину. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре 530–550°C. После отжига все стекла были проанализированы с помощью методик аналитической химии [1], и термообработаны при 550 °C в течение различного времени для инициации процесса фазового разделения.

Стекла были исследованы методами дилатометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). По дилатометрическим кривым были определены температуры стеклования (T_g) и начала деформации ($T_{н.д.}$). Плотность (ρ) стекол определялась при комнатной температуре (22°C) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости, погрешность измерения ($\pm 0.005 \text{ г/см}^3$). Расчет молярного объема проводился по формуле [2]:

$$V_m = \frac{\sum M_i \chi_i}{\rho},$$

где M_i – молярные массы оксидов, г; χ_i – молярные доли оксидов. Химическая устойчивость полученных стекол к 3М водному раствору HCl при кипячении была исследована на образцах в виде пластин с целью оценки возможности получения неразрушающихся в ходе выщелачивания пористых стекол (ПС).

В результате проведенных исследований уточнены области ликвации и кристаллизации в указанной стеклообразующей системе. Установлен диапазон составов стекол, обладающих двухкаркасной структурой, пригодных для получения ПС (5-8 мол. % Na_2O). Получены объемные образцы ПС, обладающих следующими параметрами пористой структуры: площадь удельной поверхности $40\text{-}185 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость 30-45 %, средний диаметр пор 3-14 нм. Установлены закономерности влияния состава на свойства синтезированных стекол. В частности, для стекол составов, лежащих в разрезе 6 мол. % Na_2O , было показано, что при увеличении содержания общего вводимого железа ρ увеличивается ввиду его большой атомной массы, T_g в целом увеличивается, V_m при этом уменьшается. Такой характер одновременного изменения данных параметров обычно указывает на уплотнение сетки стекла.

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. СПб., 2016. 139 с.
2. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (номер государственной регистрации АААА-А19-119022290087-1, тема № 0097-2019-0015). Автор выражает благодарность д.х.н. Антроповой Т. В., к.х.н. Столяру С. В., к.х.н. Куриленко Л. Н., Анфимовой И. Н., Дикой Л. Ф. и Дроздовой И. А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРОВ И УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСВИТКОВ $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Котова М.Е., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П., Гусаров В.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
kotovamaria715@gmail.com

В атомной отрасли большинства стран настал такой период, когда срок службы АЭС, построенных в прошлом веке подошел к концу или в скором времени подойдет.

Следовательно, встает проблема вывода из эксплуатации АЭС, а вместе с этим проблема переработки, кондиционирования и хранения жидких РАО, накапливающихся после дезактивации демонтированного оборудования и конструкций [1]. Перспективным решением проблемы, связанной с хранением и транспортировкой опасных веществ, могут стать наноконтейнеры на основе слоистых гидросиликатов с высокоразвитой поверхностью.

При определенных параметрах обработки и в зависимости от состава реакционной смеси гидросиликаты могут сворачиваться. Это связано с их строением – наличием тетраэдрического и октаэдрического (бруситоподобного) слоев. За счет несоразмерности слоев возникает их искривление. Особенный интерес представляет гидросиликат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, являющийся аналогом природного минерала хризотила и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ -пекораит [2], а также нанотрубки состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$.

Гидротермальный синтез – оптимальный метод получения наносвитков, основанный на растворении неорганических соединений в водных растворах и их взаимодействии при повышенных давлениях и температурах.

В качестве прекурсоров для гидросиликатных наносвитков использовались гидроксиды магния, никеля и гидроксиды смешанного состава, полученные методом химического осаждения. Для осаждения осадков гидроксидов данных металлов использовались растворы солей состава $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и в качестве осадителя – гидроксид натрия. В качестве кремнийсодержащего компонента были использованы SiO_2 и $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$. Гидросиликатные нанотрубки составов $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ и $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ получали в гидротермальных условиях при температурах 250-400 °С и давлении 70 МПа в среде 1 масс. % водного раствора NaOH. Продолжительность синтеза составляла 4 - 24 часа.

Полученные образцы были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Установлено, что при температуре 350 °С достаточно 4-х часовой выдержки образцов в гидротермальных условиях для полного прохождения реакции формирования нанотрубок. С помощью метода ДСК/ТГ были изучены термические свойства гидросиликатов. По результатам EDX-анализа установлен химический состав образцов смешанных гидроксидов и гидросиликатов. По данным СЭМ и ПЭМ определены морфология и размеры частиц.

Слоистые гидросиликаты магния и никеля, а также смешанные гидросиликаты $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ перспективны в качестве сорбционных и каталитических материалов.

1. Гавриш, В.М., Основы технологии дезактивации: учеб. пособие / В.М. Гавриш, Н.М. Дербасова. – Севастополь: СевГУ, 2017. – 316 с.

2. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on $(Mg,Fe,Co,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53-60.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (проект №16-13-10252). Автор выражает благодарность чл.-корр. РАН, д.х.н. Гусарову В.В. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

**ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ТАНТАЛА(V) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК**

Кошечая Е.Д.¹, Назаровская Д.А.², Коробанова А.О.³, Кривошапкин П.В.²

¹ *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

² *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*

³ *Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия*
katiakosh@gmail.com

Наночастицы оксида тантала – перспективный мультифункциональный агент в онкологии, совмещающий терапевтическую и диагностическую функции. Так, наночастицы на основе Ta_2O_5 являются биосовместимыми, обладают радиосенсибилизирующими (терапия) и рентгеноконтрастными свойствами (диагностика). Таким образом, наночастицы Ta_2O_5 могут выступать основой для создания радиосенсибилизатора для радикального разрушения раковых клеток при лучевой терапии, который в то же время является контрастным агентом для рентгеновской компьютерной томографии [1]. Также перспективно их использование для создания ап-конверсионных наночастиц для люминесцентной диагностики и биовизуализации [2].

Основой для разработки многих медицинских нанопрепаратов являются водные дисперсии наночастиц. Такие параметры дисперсий, как агрегативная и седиментационная устойчивость, являются ключевыми характеристиками для обеспечения высоких функциональных свойств фармсубстанций. В связи с этим в данной работе были подобраны условия для сольвотермального и золь-гель синтеза наночастиц оксида тантала с размерами ядра до 100 нм [3]. Структура, состав и морфология полученных материалов были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ, ПЭМ, БЭТ). Комплексное изучение (поверхностное потенциометрическое титрование, метод лазерного доплеровского электрофореза, динамическое рассеяние света) электроповерхностных характеристик полученных наночастиц в широком диапазоне рН и концентраций фонового электролита (0.001 – 0.15 М NaCl) позволило определить положения изоэлектрической точки и точки нулевого заряда наночастиц Ta_2O_5 . Подобраны оптимальные условия получения (рН, время ультразвуковой обработки) устойчивых водных золей. Изучение цитотоксичности наночастиц *in-vitro* показало, что водные дисперсии Ta_2O_5 не оказывают существенного влияния на жизнеспособность клеточной линии HeLa, вплоть до высоких концентраций (200 мг/мл). Изучение рентгеноконтрастных свойств водных золей Ta_2O_5 показало, что золь с концентрацией 20 мг/мл позволяет успешно визуализировать желудочно-кишечный тракт испытываемых животных и является перспективным контрастным агентом для рентгеновской компьютерной томографии.

1. Rathnayake S., Mongan J., Torres A.S., Colborn R., Gao D.W., Yeh B.M., Fu Y. In vivo comparison of tantalum, tungsten, and bismuth enteric contrast agents to complement intravenous iodine for double-contrast dual-energy CT of the bowel. // Contrast Media Mol Imaging, 2016, Jul; 11(4):254-61.

2. Kojima K., Yoshida S., Shiraishi H., Maegawa A. Green upconversion fluorescence in Er 3+-doped Ta_2O_5 heated gel. // Applied Physics Letters, 1995, 67(23), 3423-3425.

3. Kiselev G.O., Kiseleva A.P., Ilatovskii D.A., Koshevaya E.D., Nazarovskaia D.A., Gets D.S., Vinogradov V.V., Krivoshapkin P.V., Krivoshapkina E.F. Upconversion Metal (Zr, Hf, Ta) Oxide Aerogels // Chemical Communications 2019, 55, 8174-8177.

Исследование выполнено при финансовой поддержке: РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90194; Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК», договор № 12415 ГУ/17 от 26.02.2018.

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$

Криворучко Ю.А.¹, Осипов А.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
krivoruchkoyulya@yandex.ru

Для получения керамических композитов на основе системы $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0$ (1), 0.10 (2), 0.20 (3), 0.30 (4), 0.50 (5), 0.70 (6) и 1.0 (7). Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью золь-гель метода приемом обратного осаждения; затем полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей.

Исходные наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850 °С в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксида циркония. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Полученные высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки под давлением 8–10 МПа и последовательно спекали при температурах 1000, 1200, 1300 °С в течение 24 ч для получения керамических композитов.

Для анализа продуктов синтеза и термообработки использовали метод РФА. Удельную поверхность порошков оценивали с помощью сорбометрии; термическое поведение порошков исследовали методом ДСК/ТГ. Процессы спекания изучали методом дилатометрии, микротвердость полученных керамических композитов измеряли методом Виккерса. Микроструктуру керамических образцов анализировали с помощью электронного микроскопа. Пористость керамических матриц оценивали методом гидростатического взвешивания.

При синтезе порошков-прекурсоров наблюдалось образование гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфного $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, которые после 850 °С образовывали высокодисперсные композиции $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ из моноклинных LaPO_4 и ZrO_2 .

Термообработка композиций в интервале 1000–1300 °С (24 ч) не приводит, по данным РФА, к изменению фазового состава и структуры компонентов, а также к их взаимодействию.

Керамические композиты после спекания порошков в интервале 1000–1300 °С показывают микротвердость 20–28 ГПа и открытую пористость 2–4 %.

Рассмотрено влияние добавок оксида циркония на дисперсность порошков, удельную поверхность, их термическое поведение и микроструктуру керамических композитов.

Химическую устойчивость керамических матриц $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ (для образцов с $x = 0.0$ и 0.20) к выщелачиванию определяли в контактных высокосолевых растворах (смесь солей NaCl и Na_2SO_4) при комнатной температуре.

Рассчитаны скорости выщелачивания ионов La^{3+} и Zr^{4+} в контактные растворы. Результаты эксперимента показали низкую скорость выщелачивания этих ионов, кроме того, скорость выщелачивания Zr^{4+} была значительно ниже, чем у La^{3+} .

В целом, результаты эксперимента показали высокую химическую устойчивость керамических матриц LaPO_4 и $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$ в концентрированных водных растворах NaCl и Na_2SO_4 , имитирующих состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции высокоактивных отходов (ВАО) – района г. Железногорска Красноярского края. При этом микроструктура композитных керамических матриц до и после выщелачивания остается идентичной, что подтверждает их химическую стойкость.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00488-а).

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ВИСМУТА

Кузнецова А.С.^{1,2}, Ермакова Л.Э.², Антропова Т.В.¹

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

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

a_kuznetsova95@mail.ru

Стекла и стеклообразные материалы, полученные путем внедрения соединений висмута в поровое пространство нанопористых матриц, обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от видимой до ИК-области, благодаря чему могут найти применение в современных технологиях волоконной оптики и солнечной энергетики [1].

В качестве перспективной матрицы, в которой можно эффективно контролировать химическое равновесие центров люминесценции в наноразмерных структурах, является высококремнеземное пористое стекло (ПС) - продукт сквозного химического травления двухфазных щелочно-боросиликатных стекол [2]. ПС обладают рядом преимуществ, такими как регулируемые структурные характеристики, высокая реакционная способность поверхности, термическая и химическая стабильность, низкая стоимость и др. по сравнению с другими пористыми материалами.

Для направленного синтеза висмутсодержащих материалов с регулируемыми висмутовыми активными центрами необходимо установить взаимосвязь их функциональных характеристик со структурными параметрами и коллоидно-химическим состоянием поверхности базовых силикатных нанопористых матриц [3]. С учетом этого в работе получены висмутсодержащие композиционные материалы на основе высококремнеземных макро- и микропористых стекол в соответствии с

методикой [4]. Исследованы их структурные свойства и электрокинетический потенциал в растворах 10^{-2} KNO_3 в диапазоне рН от 1.5 до 8.5. Результаты сопоставлены с аналогичными свойствами матриц, не модифицированных оксидом висмута, а также с зависимостью дзета-потенциала от рН для золь синтезированного и коммерческого оксида висмута (III).

Для получения висмутсодержащих материалов часть образцов микро- и макропористых стекол пропитывали в 0.5 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 2\text{M HNO}_3$, а другую часть ПС-матриц – в 2М HNO_3 в течение одних или трех суток. Образцы с трёхцикличной обработкой раз в сутки вынимали из растворов и помещали в сушильный шкаф с $T = 50$ °С на 1 час. Затем пропитанные электролитом образцы подвергали специальной поэтапной тепловой обработке с соблюдением теплового-временного режима до $T = 650$ °С [4], в результате которой в поровом пространстве ПС происходило разложение соли до оксида висмута. После повторного измерения структурных характеристик на термообработанных пористых образцах, модифицированных оксидом висмута и нет, образцы снова были термообработаны при $T = 870$ °С до смыкания пор с сохранением образовавшихся наноразмерных висмутсодержащих структур. Таким образом были получены висмутсодержащие кварцоидные стекла (ВКС) и немодифицированные кварцоидные стекла (КС).

С помощью рентгенофлуоресцентного и энерго-дисперсионного рентгеновского анализа выявлено, что ВКС, полученные из МАП мембран, содержат 2.54 мас. % висмута после 1 цикла обработки и 3.14 мас. % висмута после 3 циклов обработки, а полученные из МИП мембран – 0.56 мас. % и 1.01 мас. % висмута после 1 либо 3 циклов соответственно.

Электрокинетический потенциал (ζ) был рассчитан из значений электрофоретической подвижности (U_e), найденной методом лазерного доплеровского электрофореза. Показано, что допирование МИП матриц нитратом висмута не сказывается на их электрокинетических характеристиках. Значения дзета-потенциала базовых матриц совпадают с величинами для ВКС, полученных на основе МИП стекол, и отрицательны во всей исследованной области рН. Для ВКС, полученных на основе МАП стекол, наблюдается отклонение от типичной зависимости ζ - рН, характерной для высококремнеземных стекол, которое начинается в области рН \sim (2 – 3). Обнаружено уменьшение абсолютных значений дзета-потенциала, причем по мере увеличения длительности пропитки макропористых стекол нитратом висмута от 24 до 72 часов отклонение зависимости ζ – рН от наблюдавшейся для немодифицированного КС становится более выраженным, что приводит к появлению положительной области дзета-потенциалов в интервале рН \sim (2.5 – 6.5). Отметим, что для оксида висмута как промышленного, так и полученного путем термолиза нитрата висмута в лабораторных условиях при соблюдении выбранного температурно-временного режима нагрева до $T = 650$ °С значения электрокинетического потенциала близки между собой и положительны во всей области рН на фоне сантимолярного раствора нитрата калия. Таким образом, получено убедительное доказательство влияния допирования МАП матриц соединениями висмута на их электрокинетические характеристики.

1. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Антропова Т.В. Влияние концентрации висмута и тепловой

обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. №. 2. С.111-119.

2. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем / В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 117-137.

3. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl. II. Поверхностный заряд и электрокинетический потенциал пористых стекол // Коллоидный журнал. 2019. Т 81. № 3. С. 306-316.

4. Патент RU 2605711. 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 - ИХС РАН; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» и «Методы анализа состава вещества». Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физической химии стекла ИХС РАН Гирсовой М.А., Анфимовой И.Н. и Куриленко Л.Н. за помощь в проведении исследований.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО

Куницына В.Д., Мальцева Н.В., Вишневская Т.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
lerko1997@mail.ru*

Совершенствование технологии приготовления и оптимизация свойств катализаторов очистки газов от одного из массовых загрязнителей – монооксида углерода не теряет актуальности, особенно с целью замены благородных металлов на более дешевые контакты. Перспективным для окисления примесей СО в воздухе является применение катализаторов на основе композиции оксидов переходных металлов переменной валентности [1]. При этом немаловажно обеспечение эффективной очистки от СО уже при температурах 150-200 °С [2].

В работе представлены результаты исследования влияния состава формовочных паст на структурно-прочностные свойства гранулированных образцов $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их каталитическую активность в процессе окисления СО кислородом воздуха.

Получены и исследованы образцы катализаторов из формовочных паст состава, % масс. по оксидам: $\text{CuO}(10)\text{-CeO}_2(0\text{-}10)\text{-Al}_2\text{O}_3(90\text{-}80)$ с применением различных соединений-предшественников активных компонентов: нитрата и ацетата меди, нитрата меди и церия совместно, оксидов меди и церия, гидроксида и нитрата тетрааммиаката меди. Варьировалось также количество вводимого в пасты в качестве гетерогенной добавки порошка (< 60 мкм) оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) взамен части (0, 15 и 25 % масс. по оксиду) основного компонента дисперсной фазы - моногидроксида алюминия модификации псевдобемит, обеспечивающего пластификацию и формуемость паст, а после дегидратации гранул – их прочность.

Гранулы, сформованные в плунжерном экструдере через фильеру диаметром 2 мм, после провяливания в комнатных условиях 18-20 ч высушивали 4 ч при до 120 °С и прокаливали с выдержкой 4 ч при 450, 600 и 750 °С.

Структурно-прочностные свойства гранул оценивали показателями насыпной плотности, суммарного объема пор, объемов сорбирующих и макропор, площади удельной поверхности, механической прочности по сопротивлению раздавливанию по торцу, кислотно-основные свойства – по функции Гаммета, проанализированы результаты РФА. Испытания образцов катализаторов при окислении СО проводили на проточной установке при условиях: исходная концентрация СО – 0,8 % об., время контакта – 0, 24 с, отн. влажность воздуха 35-40 % (привед. к 20 °С), фракция катализатора 0,8-1,25 мм.

Показана взаимосвязь составов формовочных паст с текстурными характеристиками гранул. Введение гетерогенной добавки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволило снизить усадку гранул при термообработке, повысить суммарный объем пор. Механическая прочность образцов высока и, в зависимости от состава паст, составила 9-33 МПа; росту прочности гранул катализаторов способствует повышение содержания пептизатора – это азотная кислота и ее соли – предшественники активных компонентов.

Катализаторы, содержащие 10% CuO , полученные при использовании различных соединений–предшественников, проявили некоторые различия по каталитической активности при окислении СО: температура 50%-ного превращения (X_{50}) составила 270-290 °С (нитрат и гидроксид меди, без добавки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и 220-245 °С (ацетат меди, нитрат меди с добавкой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Введение же в состав катализатора до 10% CeO_2 из нитрата церия значительно (более чем на 100 °С) снизило температуру окисления: образец $10\text{CuO}\text{-}10\text{CeO}_2\text{-}80\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях испытаний обеспечил X_{50} при 150 °С и X_{90} – при 205 °С.

1. Иванова А.С. Низкотемпературное окисление СО на катализаторах $(\text{MX}\text{-}\text{XMX})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$, Pd) // Кинетика и катализ. 2013. № 1. С. 85-100.

2. Ахмеров О.И. Кинетика окисления СО на железохромовом катализаторе // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 20. С. 128-131.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Лёзова О.С.¹, Иванова А.Г.¹, Шилова О.А.^{1,2,3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
os_zar@mail.ru

В последнее время большое внимание ученых всего мира уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии [1]. Твёрдополимерные топливные элементы (ТПТЭ) являются перспективными и экологически чистыми источниками

энергии [2, 3]. Как известно, широко применяемая в ТПТЭ перфторированная сульфокислотная мембрана Нафион, обладающая рядом достоинств, имеет и определенные недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и температуре выше 60 °С, высокую проницаемость по молекулярному кислороду и высокую себестоимость [4]. Одним из альтернативных типов ионопроводящих мембран для ТПТЭ являются композитные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС) [5]. Выбор ПВС обусловлен его высокой термопластичностью, хорошими пленкообразующими свойствами и экономической доступностью. Необходимо отметить, что немодифицированный ПВС имеет низкую ионную проводимость порядка 10^{-6} См/см. Для увеличения его ионной проводимости и уменьшения степени набухания в воде, ПВС модифицируют различными сульфокислотами и сшивающими агентами (в основном глутаровым альдегидом) в водной среде [5]. Помимо этого, с целью изменения структуры каналов иономера, отвечающих за транспортные свойства, а также для улучшения влагоудерживающей способности этих мембран в матрицу полимера вводят разнообразные органические и/или неорганические допанты (например, алкосиланы, гетерополикислоты, оксиды переходных и непереходных металлов). К достоинствам, подобных композиционных материалов можно отнести увеличение ионной проводимости, а также улучшение механических свойств, к недостаткам – эксплуатационный ресурс, температурная устойчивость, степень набухания в воде более 80%. Как следует из вышесказанного, вопрос поиска ионно-модифицирующих компонентов, сшивающих агентов и различных допантов, обеспечивающих получение ионопроводящих композитных мембран с оптимальным сочетанием эксплуатационных характеристик по-прежнему остается открытым. В частности, анализ научной литературы показал отсутствие информации о разработке композитных ионопроводящих мембран на основе ПВС, сшитого фуральдегидом (ФУР), модифицированного аминосульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в органической среде.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка и исследование композитных ионопроводящих мембран на основе сшитой фуральдегидом полимерной системы – поливинилового спирта, допированного АСК и гидролизированным ТЭОС, в органической среде (диметилсульфоксиде – ДМСО).

В результате химического синтеза в ДМСО, содержащем 1г ПВС, 0.9 мл ФУР и различное количество АСК, ТЭОС и HCl были получены композитные ионопроводящие мембраны, сформованные методом отлива. При этом, массу навески АСК варьировали на 3-х уровнях: $m_{\text{АСК}1} = 0.3$ г, $m_{\text{АСК}2} = 0.6$ г, $m_{\text{АСК}3} = 0.8$ г, также на 3-х уровнях варьировалось содержание ТЭОС: $V_{\text{ТЭОС}1} = 0.07$ мл, $V_{\text{ТЭОС}2} = 0.15$ мл, $V_{\text{ТЭОС}3} = 0.23$ мл, и 2М раствора HCl: $V_{\text{HCl}1} = 0.05$ мл, $V_{\text{HCl}2} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}3} = 0.25$ мл. Применение методов планирования эксперимента и статистической обработки результатов эксперимента (латинский квадрат) позволило найти оптимальные условия синтеза композитной мембраны состава ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС по всем 3-м факторам варьирования: $m_{\text{АСК}}=0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}}=0.15$ мл, $V_{\text{HCl}}=0.15$ мл, обеспечившие наибольшее значение ионной проводимости – $1.75 \cdot 10^{-2}$ См/см (для увлажненной мембраны при температуре 95°C). Тогда как для композитных мембран с иным соотношением основных компонентов значения ионной проводимости были ниже и варьировались в

пределах $1.01 \cdot 10^{-3}$ – $1.39 \cdot 10^{-2}$ См/см. Необходимо отметить, что для коммерческой мембраны Нафион-115 максимум ионной проводимости составляет $1.40 \cdot 10^{-2}$ См/см, при более низкой температуре 55°C. Из этого следует, что, нам удалось расширить температурный диапазон эксплуатации ионопроводящей мембраны, что важно для увеличения срока службы платиносодержащего катализатора.

Анализ ^1H ЯМР и ИК-спектров подтвердил образование сшитого фуральдегидом ПВС, допированного АСК и гидролизованном ТЭОС. Дальнейший анализ ЯМР и ИК спектров позволит определить механизм и тип ионной проводимости разработанных композитных мембран.

Таким образом, разработанные электролитические композитные мембраны на основе сшитого фурафуолом ПВС, являются более термически стабильными, чем коммерческая мембрана Нафион-115. Выявлено оптимальные условия синтеза композитной мембраны состава ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, обеспечившие высокие значения ионной проводимости – $1.75 \cdot 10^{-2}$ См/см в условиях повышенной температуры 95 °C.

1. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16, № 1. С. 7 – 19.

2. Paidar M., Fateev V., Bouzek, K. Membrane electrolysis—History, current status and perspective // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 209. P. 737–756. DOI:10.1016/j.electacta.2016.05.

3. Патент №2505481 Российская Федерация, МПК С01В33/20, Н01М4/94. Способ получения силикофосфатнопротонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) /Шилова О.А., Цветкова И.Н./ - № 2011118350/05; заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. – 11 с.

4. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2011. Vol. 50, № 3. P. 227–235.

5. Moulay S. Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. Vol. 54. P. 1289 – 1319. DOI: 10.1080/03602559.2015.

1-ГЕРМАТРАНОЛ И ЕГО АНАЛОГИ В ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ С СОЛЯМИ БИОМЕТАЛЛОВ

Лёзов Д.В., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
lyo-denis@yandex.ru

Начиная с 70-х годов прошлого столетия активно ведутся исследования в области химии органических и элементарорганических соединений триэтанолamina – атранов. Масштабные исследования атранов научной группы М.Г. Воронкова позволили рекомендовать некоторых представителей этого класса в качестве лекарственных препаратов комплексного действия – адаптогенов и иммуномодуляторов, нормализующих состояние организма в экстремальных условиях. Силатраны – внутрикомплексные кремнийорганические эфиры триэтанолamina, содержащие пентакоординированный атом кремния, являются важными и наиболее изученными представителями класса металлатранов. Открытие их специфической биологической активности в 1963 году породило начало широким исследованиям этого класса соединений. Высокую и специфическую биологическую

активность этих гетероциклических соединений можно объяснить их необычной тригонально-бипирамидальной структурой, содержащей трансаннулярную донорно-акцепторную связь $N \rightarrow Si$ [1].

Герматраны $XGe(OCH_2CH_2)_3N$ являются изоструктурными аналогами силатранов, в которых атом кремния заменен на атом германия. Исследования биологической активности показали, что герматраны обладают ярко выраженной противоопухолевой, антибактериальной активностью [2], проявляют седативное и иммуномодулирующее действие [3]. 1-Герматранол (моногидрат) отличается чрезвычайно низкой токсичностью (LD_{50} от 6000 до 10000 мг/кг), обладает широким спектром биологической активности: противоопухолевая, антиоксидантная, адаптогенная, противогипоксическая, нейротропная, стимулирует биосинтез иммуноглобулинов, обладая актопротекторным действием, стимулирует восстановительные процессы в организме вследствие усиления митохондриального (тканевого) дыхания в клетках организма [4]. Воронков с соавторами [5] разработали простой метод синтеза 1-герматранола $HOGe(OCH_2CH_2)_3N$ непосредственно взаимодействием диоксида германия с триэтанололамином в водном растворе (реакция Воронкова).

Цель настоящей работы заключалась в получении новых герматранолов по реакции Воронкова и изучении их взаимодействия с солями биометаллов (Cu, Co, Zn). Нами был получен 1-герматранол и его аналоги взаимодействием диоксида германия с бис(2-гидроксиэтил)амином, трис(2-гидроксипропил)амином, N-фенил-бис(2-гидроксиэтил)амином, трис(гидроксиметил)аминометаном и бис(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)метаном. Состав полученных герматранолов был подтвержден данными элементного анализа, ЯМР (^{13}C , 1H), ИК спектроскопии.

Впервые было изучено взаимодействие 1-герматранола и его аналогов в реакциях комплексообразования с биоактивными солями меди(II), кобальта(II) и цинка(II). Благодаря содержанию заместителя, ОН-группы, при атоме германия 1-герматранол и его аналоги могут выступать как O-донорные лиганды, что приводит к образованию новых координационных соединений. Следует ожидать, что биологическая активность новых соединений будет превышать активность исходных герматранолов. Состав и строение синтезированных комплексов в данный момент исследуется.

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. Атраны – новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // Вест.Росс.акад.наук. 2010. Т. 80. № 11. С. 985-992.

2. Гарабаджиу А.В., Воронков М.Г., Кочина Т.А. и др. Влияние силатранов, герматранов, протатранов и триэтанололамина на жизнедеятельность микроорганизмов // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С.838-840.

3. Расулов М.М., Кузнецов И.Г., Воронков М.Г. и др. Изопропоксигерматран – ингибитор развития экспериментального атеросклероза // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С.487-490.

4. Герматранол-гидрат, стимулирующий экспрессию матричной РНК триптофанил-тРНК-синтетазы: пат. 2553986 Рос. Федерация. № 2014111732/04 / Расулов М.М., Стороженко П.А., Снисаренко Т.А., Сусова М.И., Барышок В.П., Воронков М.Г., Подгорбунская Т.А., Федорин А.Ю., Оржековский А.П. ; заявл. 26.03.14 ; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17. 11 с.

5. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. Синтез 1-герматранола и его S-замещенных // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. 1987. Т. 4. С.880-882.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$

Ловцова О.Ю.¹, Осипов А.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
lovtsova1996@mail.ru

Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0.0$ (1), 0.10 (2), 0.20 (3), 0.30 (4), 0.50 (5), 0.70 (6) и 1.0 (7), для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида иттрия (Y_2O_3). Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью золь-гель метода приемом обратного осаждения; полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей.

Исходные наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850 °С в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксида иттрия. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Полученные высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ запрессовывали под давлением 8–10 МПа в таблетки и спекали при температурах 1000, 1200, 1300 °С в течение 24 ч для получения керамических композитов.

Для анализа продуктов синтеза и термообработки использовали метод РФА. Удельную поверхность порошков оценивали с помощью сорбометрии; термическое поведение порошков исследовали методом ДСК/ТГ. Процессы спекания изучали методом дилатометрии, микротвердость полученных керамических композитов измеряли методом Виккерса. Микроструктуру керамических образцов анализировали с помощью электронного микроскопа. Пористость керамических матриц оценивали методом гидростатического взвешивания.

На первом этапе экспериментов наблюдалось образование гексагональных $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$, которые после 850 °С образовывали высокодисперсные композиции $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ из моноклинного LaPO_4 и кубического Y_2O_3 .

Термообработка композиций в интервале 1000–1300 °С (24 ч) не приводит, по данным РФА, к изменению фазового состава и структуры компонентов, а также к их взаимодействию.

Керамические композиты после спекания порошков в интервале 1000–1300 °С показывают микротвердость 25–27 ГПа и открытую пористость 1–3 %.

Рассмотрено влияние добавок оксида иттрия на дисперсность порошков, удельную поверхность, их термическое поведение и микроструктуру керамических композитов.

Химическую устойчивость керамических матриц $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ (для образцов с $x = 0.0$ и 0.20) к выщелачиванию определяли в контактных растворах смеси солей NaCl и Na_2SO_4 при комнатной температуре.

Рассчитаны скорости выщелачивания ионов La^{3+} и Y^{3+} в контактные растворы. Результаты эксперимента показали низкую и сравнимую скорость выщелачивания этих ионов.

Результаты эксперимента показали высокую химическую устойчивость керамических матриц LaPO_4 и $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$ в концентрированных водных растворах NaCl и Na_2SO_4 , имитирующих состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции высокоактивных отходов (ВАО) – района г. Железнодорожского Красноярского края. При этом микроструктура композитных керамических матриц до и после выщелачивания остается идентичной, что подтверждает их химическую стойкость.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00488-а).

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ТЕРМООБРАБОТКОЙ ПРЕКУРСОРА ПОЛУЧЕННОГО В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

Ломакин М.С., Сироткин А.А., Проскура О.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

lomakin1243@yandex.ru

Структура пирохлора – $(A_2)B_2O_6(O')$ – образуется во многих оксидных системах и широко известна рядом интересных электрофизических свойств. Соединения со структурой пирохлора могут являться сегнетоэлектриками, ферромагнетиками, антиферромагнетиками, мультиферроиками, диэлектриками, полупроводниками, ионными проводниками, металлическими проводниками [1]. Пирохлоры часто являются фазами переменного состава и имеют «гибкую» кристаллическую структуру, что позволяет не только варьировать соотношение катионов A и B в структуре, но и производить их изоморфное замещение другими элементами. Природа элементов, из которых образована структура пирохлора, так же как их относительное содержание и положение в структуре, определяют свойства соединения.

Висмутосодержащие пирохлоры, формирующиеся в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, могут иметь большое значение для энергетики, в частности «зелёной» энергетики – фотовольтаики и фотокатализа активированных солнечным излучением. Например, Radha с соавторами синтезировали фотокатализатор ViFeWO_6 с орторомбической структурой, имеющий ширину запрещённой зоны ~ 2.35 eV, и показали влияние внедрения оксидов Vi_2O_3 и Fe_2O_3 в структуру оксида WO_3 , которое отражается как на ширине запрещённой зоны, так и на величине потенциала СВМ [2]

Целью работы было сравнение двух методов синтеза, отличающихся методом подачи реагирующих веществ – капельная подача и подача растворов турбулентными струями. Данные способы относятся к методам «мягкой химии» [3], Синтез в микрореакторе со сталкивающимися струями позволяет существенно

интенсифицировать процесс массопереноса по сравнению с традиционным методом осаждения [4]. Особенности данного способа являются: малое соотношение реакционный-объем/площадь-поверхности и создание область супербыстрого перемешивания, длительность которого составляет порядка нескольких миллисекунд. В результате, согласно концепции турбулентного перемешивания, это приведёт к интенсификации перемешивания, что приведёт к лучшему распределению реагирующих молекул в местах контакта фаз. В случае процедуры соосаждения этот подход позволяет синтезировать наночастицы гидроксидов с меньшим размером, чем при использовании традиционного метода [5]. Это, в свою очередь, при термообработке открывает возможность получения ультратонких наночастиц простых и сложных оксидов с однородной морфологией и размерами кристаллитов.

1. Mandal B.P., Tyagi A.K. Pyrochlores: Potential multifunctional materials, Barc Newsletter 313 (2010) 6–13.

2. R. Radha, A. Srinivasan, P. Manimuthu, S. Balakumar, Tailored sunlight driven nanophotocatalyst: Bismuth iron tungstate (BiFeWO_6) // J. Mater. Chem. C 3 (2015) 10285–10292.

3. Park J., Lee E., et al. One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. // Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44 (19), p. 2872 – 2877.

4. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1699–1704.

5. Proskurina, O. V., Abiev, R. S., Danilovich, D. P. et al. Formation of nanocrystalline BiFeO_3 during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor. // Chemical Engineering Processing - Process Intensification, 2019. 107598. doi:10.1016/j.cep.2019.107598

РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПАТТЕРНОВ ТЬЮРИНГА В МИКРОСТРУКТУРЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Макогон А.И., Балабанов С.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
makogon422833@mail.com*

В 1952 году Алан Тьюринг опубликовал работу “Химические основы морфогенеза”, в которой предложил модель образования периодических структур в неравновесных системах на примере различных биологических структур. В дальнейшем было показано, что в ходе реакционно-диффузионного взаимодействия такие структуры могут принимать форму трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ). Описано множество подобных примеров, однако, подавляющие их число в биологических системах [1,2].

В работе В.Я. Шевченко [3] показано, что подобные ТППМЭ структуры могут образовываться в ходе синтеза карбида хрома при восстановлении оксида хрома. На сколько известно авторам, это первая твердофазная система, в которой обнаружены подобные структуры.

В ряде работ [4,5] показано, что ТППМЭ могут наиболее эффективным образом рассеивать различные виды энергии.

Высказано предположение, что материалы, в которых фазы упакованы в трижды периодические структуры, ограниченные поверхностями с нулевой средней кривизной на микрометровом уровне, будут обладать лучшими механическими свойствами, в сравнении с аналогичными материалами, но с хаотичным

расположением структурных единиц, за счет максимально эффективного рассеивания энергии.

В системе алмаз-карбид кремния так же обнаружены пространственные ТППМЭ подобные структуры. Целью работы является поиск теоретических и практических подходов к синтезу композиционных материалов с заданной микроструктурой.

Авторами проведен анализ реакций химического синтеза, позволяющих получать упорядоченные микроструктуры. Проведена оценка гетерогенетических пар химических веществ и условия формирования паттернов Тьюринга для них.

Разрабатываемый материал будет иметь мировой приоритет, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практической значимости.

Уравнение Тьюринга (1) состоит из диффузионной и реакционных частей:

$$\begin{aligned} \frac{\delta a(x,t)}{\delta t} &= Da \frac{\delta^2 a(x,t)}{\delta x^2} + R_a a(x,t), b(x,t) \\ \frac{\delta b(x,t)}{\delta t} &= Db \frac{\delta^2 b(x,t)}{\delta x^2} + R_b a(x,t), b(x,t) \end{aligned} \quad (1)$$

Диффузионная часть имеет аналитическое решение (2)

$$a(x,t) = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi(\sigma_0^2 + 2Dat)}} \exp \quad (2)$$

часть уравнения требует формирования специфической модели для каждого конкретного случая. Существует ряд моделей:

- Брюсселятор. За основу взяты нарушающие симметрию неустойчивости в диссипативных системах, в качестве примера приведены биологические реакции с участием ферментов.

- Модель Грея-Скотта. В основе лежат автокаталитические реакции в изотермическом реакторе смешения.

- Уравнение Фитц Хью-Нагумо, является частным случаем модели Ходжкина-Хаксли, описывающей передачу сигналов в нейронах.

Однако для твердофазной системы требуется формирование новой модели.

Так как прямое решение уравнения Тьюринга для нелинейной системы не представляется возможным, был рассмотрен случай отклонения от стабильности.

Система считается стабильной, если незначительные отклонения от равновесия не ведут к дальнейшему росту отклонений. Существуют такие a_0 и b_0 , при которых

$$R_a(a_0, b_0) = 0$$

$$R_b(a_0, b_0) = 0$$

Рассмотрим отклонения:

$$X = a - a_0, y = b - b_0$$

Тогда линейные формы реакционной части будут иметь вид:

$$R_a(a,b) = r_{aa}X + r_{ab}Y$$

$$R_b(a,b) = r_{ba}X + r_{bb}Y,$$

$$\text{где } r_{ij} = \frac{\delta R_i}{\delta j}$$

Путем преобразований Фурье можно получить условия для образования паттернов в системе:

$$\dot{x} = D\nabla^2(x) + R(x)$$

Где:

$$R = \begin{matrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{matrix} \quad D = \begin{matrix} D_a & 0 \\ 0 & D_b \end{matrix}$$

$$R_{aa} + r_{bb} < 0$$

$$R_{aa} * r_{bb} - r_{ab} * r_{ba} > 0$$

$$D_b * r_{aa} + d_a * r_{bb} > 2 * (d_a * d_b (r_{aa} * r_{bb} - r_{ab} * r_{ba}))^{1/2} > 0$$

На языке программирования python был разработан скрипт, позволяющий получать двух- и трехмерные паттерны, варьировать начальные условия и быстро изменять модели.

С использованием нашего скрипта и приведенного расчета условий корректности модели реакционной части уравнения Тьюринга, можно найти условия, при которых формируются паттерны в любых системах.

1. Han L., Che S. An Overview of Materials with Triply Periodic Minimal Surfaces and Related Geometry: From Biological Structures to Self- Assembled Systems // Adv. Mater. 2018. Iss. 30. P. 1705708.

2. Gòzdź W., Holyst R. From the plateau problem to periodic minimal surfaces in lipids, surfactants and diblock copolymers. Macromol. Theory Simul. 1996. Iss. 5. Pp. 321-332.

3. Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е., Лебедев Л.А. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузений // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 640-643.

4. Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е. и др. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 644-648.

5. Макогон А.И., Балабанов С.В., Сычев М.М. Effect of elementary cell size on mechanical properties f samples with Schwarz primitive topology // Solid state phenomena. 2019.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №17-13-01382).

ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ХИТОЗАНОВОЙ ПЛЕНКИ

Мальцева В.Е.¹, Гатина Э.Н.², Масленникова Т.П.², Добровольская И.П.³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

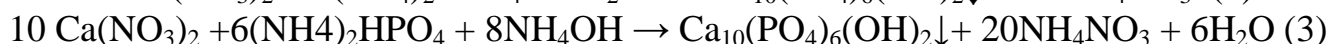
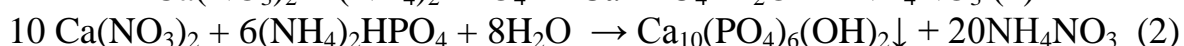
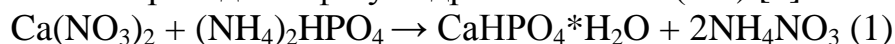
varyamalceva@mail.ru, maslennikova.tp@iscras.ru

Материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ находят широкое применение в медицине, поскольку ГАП близок по химическому и фазовому составу минеральной составляющей костной ткани [1]. Серьезным препятствием для применения ГАП в качестве самостоятельного конструкционного материала при изготовлении медицинских имплантатов является низкий уровень механических свойств [2]. Наиболее эффективным решением данной проблемы является нанесение ГАП на носители или формирование композитов [2].

В работе в качестве носителя для нанесения ГАП использовалась хитозановая пленка. Для формирования композита ГАП/пленка использовалась методика

совместного осаждения нитрата кальция и гидрофосфата аммония в присутствии аммиака (pH>5) путем медленного смешивания стехиометрического состава компонентов в соотношении Ca/P = 1.67. Далее суспензию с плёнкой хитозана обрабатывали в гидротермальных условиях при вариации времени и температуры.

Ранее было установлено, что из 1.0 М водных растворах нитрата кальция и гидрофосфата аммония без гидротермальной обработки по реакции в водной и щелочной средах формируется брушит, который после гидротермальной обработки суспензии при 200 °С переходит в фазу гидроксиапатита (1-3) [3]:



Было исследовано формирование ГАП и осаждение его на поверхности пленки при различных pH раствора и времени гидротермальной обработки. Исследован фазовый состав конечных продуктов ГАП, пленок и композитов ГАП/пленка.

Кристаллическую структуру порошков ГАП и композитов пленка/ГАП исследовали с помощью метода РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_α-излучение). Обработку данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программы DFWin и базы данных ICDD PDF-2. Форму и размеры образцов определяли с помощью электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM 2100-F с Uиск до 200 кВ и на сканирующем электронном микроскопе SEM (SUPRA 55 VP, Carl Zeiss, Germany).

По данным электронной микроскопии обнаружено, частицы ГАП имеют вытянутую (палочкообразную) форму, однако, нет однородности слоя частиц ГАП на поверхности пленки.

1. Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M. Polymer scaffolds for tissue engineering / St. Petersburg: Mediapapir, 2018. – 232 p.

2. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. №1. С. 44-50.

3. Масленникова Т.П., Добровольская И.П., Гатина Э.Н. и др. Формирование анизометричных наночастиц гидроксиапатита в гидротермальных условиях // 2019. В печати.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-29-17011).

ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОЙ КВАРЦЕВОЙ МЕМБРАНЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОТОАКТИВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Саратовский А.С., Матросова А.С.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

matrosova@iscras.ru

В настоящее время фотокаталитические и бактерицидные оксидные материалы широко используются на практике и являются предметом интенсивных исследований [1-3]. Композиционные материалы на основе оксида цинка являются

одними из наиболее перспективных для использования в качестве фотокатализаторов и обладают высокими антибактериальными свойствами [2,3].

Целью настоящей работы является исследование процессов генерации синглетного кислорода в микрокапиллярных структурах, содержащих наночастицы ZnO, MgO и Ag. Использование прозрачных капиллярных мембран обеспечивает 1) эффективную генерацию химически активного кислорода под действием света; 2) большую площадь контакта газового потока со стенками каналов, покрытых фотоактивным покрытием.

Фотоактивные покрытия были сформированы полимерно-солевым методом [2] из пленкообразующих растворов, содержащих соли металлов и поливинилпирролидон, на поверхности плоских стеклянных образцов и внутри каналов микрокапиллярных мембран. В работе использовались микроструктурированные мембраны из кварцевого стекла. Внешний диаметр мембран составлял 3 мм, а длина 70 мм. Диаметр воздушных каналов составлял 0.07-0.25 мм.

Измерение спектров поглощения плоских образцов с покрытиями осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Perkin-Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 200-900 нм. Определение способности синтезированных оксидных покрытий к генерации синглетного кислорода осуществлялось путем измерения спектров фотолюминесценции покрытий в ближней ИК области спектра.

Полученные покрытия характеризуются высокой однородностью и прозрачностью в видимой части спектра. В спектре поглощения оксидных покрытий, содержащих серебро, наблюдается плазменная полоса поглощения Ag наночастиц при ~ 415 нм). В спектрах фотолюминесценции в ближней ИК области спектра наблюдается полоса с максимумом $\lambda \sim 1270$ нм, характеристическая для синглетного кислорода. Установлено отсутствие влияния формы изделия, на которое наносилось покрытие на генерацию синглетного кислорода.

На основе полученных экспериментальных данных была разработана микроканальная фотоактивная кювета для систем очистки воды и воздуха. Микроканальная фотоактивная кювета представляет собой оптический элемент, изготовленный из кварцевого стекла, каналы которого имеют заданную форму, размер и пространственное расположение и содержат нанокристаллы ZnO и MgO, а также наночастицы Ag. Показана эффективность генерации синглетного кислорода ZnO и ZnO-MgO-Ag покрытиями и микроканальными кюветами под действием УФ излучения (370 нм) и фиолетового света (405 нм).

1. L. Wang, C. Hu, L. Shao, The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // International Journal of Nanomedicine. 2017. V.2. P. 1227-1249.

2. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., et al. Transparent ZnO-Y₂O₃ coatings: bactericidal effect in the lighting and in the darkness // Ceramics International. 2018. V.44. №8. P.9091-9096.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №19-19-00596). Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Багрову И.В. и д.х.н. Евстропьеву С.К. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ МАГНЕТИТА И БЕМИТА

Михайлов В.И., Мартаков И.С.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

system14@rambler.ru

Процессы гомоагрегации коллоидных систем являются объектом интенсивного изучения в последние годы. Тем не менее, явлениям гетерокоагуляции в суспензиях, содержащих противоположно заряженные коллоидные частицы, уделяется недостаточно внимания. Существует несколько работ, посвященных изучению гетерокоагуляции между противоположно заряженными частицами, чаще оксидов алюминия и кремния, в которых для моделирования поведения систем используется теория ДЛФО (Дерягин-Ландау-Фервей-Овербек). Также в последнее время появляются работы, связанные с исследованием взаимодействия наночастиц органической (например, нанокристаллы полисахаридов) и неорганической природы. Понимание взаимодействий и прогнозирование поведения разнозаряженных дисперсий является актуальной проблемой ввиду сильного влияния свойств суспензии на свойства конечного продукта. Процессы гетерокоагуляции наночастиц имеют важное значение в седиментации, переработке полезных ископаемых, производстве материалов, обработке бумаги, водоочистке, а также в пищевой промышленности.

Целью данной работы является изучение процесса гетерокоагуляции разноименно заряженных зольей: отрицательно заряженного золя магнетита (Fe_3O_4) и положительно заряженного золя бемита (AlOOH).

Синтез золя магнетита проводили путем соосаждения катионов двух- и трехвалентного железа раствором аммиака с последующей промывкой осадка от низкомолекулярных электролитов с использованием магнитной сепарации, перезарядкой поверхности с использованием лимонной кислоты, промывкой от избытка кислоты и ультразвуковой обработкой. За формирование отрицательного заряда поверхности отвечают несоординированные карбоксилатные группы лимонной кислоты, направленные в сторону водной среды. Синтез золя бемита проводили путем гидролиза изопрропилата алюминия в водной среде с дальнейшей ультразвуковой обработкой.

Исследование гетерокоагуляции наночастиц оксидов проводили путем смешивания зольей в различных массовых соотношениях с изучением размеров и электрокинетических потенциалов гетероагрегатов и индивидуальных систем. При моделировании процессов проводились теоретические расчеты энергии взаимодействия разнозаряженных частиц согласно теории ДЛФО.

При смешивании зольей отрицательно заряженные наночастицы Fe_3O_4 прикрепляются к положительно заряженным наночастицам AlOOH посредством электростатических сил, при этом с увеличением концентрации Fe_3O_4 дзета-потенциал уменьшается с $\sim +43$ мВ до -27 мВ, проходя через ноль при концентрации магнетита ~ 55 мас.%. Отмечена достаточно высокая стабильность значений дзета потенциала и гидродинамического диаметра вплоть до 30 мас.% Fe_3O_4 . Размеры агрегатов начинают значительно увеличиваться начиная с 40 мас.% Fe_3O_4 . Системы с массовой долей магнетита до 30% и более 80% являются седиментационно устойчивыми, в то время как в области от 40 до 70 масс.% Fe_3O_4 наблюдается образование осадка.

Особенностью систем на основе магнетита является их магнитные свойства, поэтому предполагается, что полученные на основе данных дисперсий композиционные порошки $AlOOH/Fe_3O_4$ будут перспективны в качестве магнитно разделяемых адсорбентов, а также систем доставки лекарств внутрь биологических объектов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-233.2019.3). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия», ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ФОРМИРОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АНИЗОТРОПНЫМИ ПОЛИСАХАРИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

Михайлов В.И., Торлопов М.А., Ситников П.А., Васенева И.Н., Мартаков И.С.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

system14@rambler.ru

Проблема создания биосовместимых коллоидных эмульсий, стабилизированных твердыми наночастицами (эмульсий Пикеринга), испытывает взрывной рост внимания. При формировании эмульсий Пикеринга твердые частицы необратимо адсорбируются на границе раздела масло-вода и затем образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель. Преимуществами применения эмульсий Пикеринга в сфере исследований и практических разработок материалов, контактирующих с живыми системами, является то, что эти стабилизированные твердыми наночастицами эмульсии позволяют не использовать опасные поверхностно-активные вещества и проявляют повышенную стабильность.

Для формирования стабильных эмульсий частица должна хорошо смачиваться как гидрофильной, так и гидрофобной составляющей. С этой точки зрения перспективными являются анизотропные полисахаридные наночастицы, такие как нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ), получаемые методами контролируемой деструкции соответствующих биополимеров. Известно, что кристаллические грани наноцеллюлоз структурно неэквивалентны, и амфифильность целлюлоз Ia и Ib, основывается на $(200) \beta / (220) \alpha$ -гидрофобной краевой плоскости.

Несмотря на значительный прогресс в получении стабильных эмульсий с использованием различных производных наноцеллюлоз, по-прежнему остается открытым вопрос о том, каковы физико-химические основы организации наночастиц на границе раздела фаз. Кроме того, количество работ, посвященных нанокристаллам хитина, крайне мало, что не позволяет провести адекватное сравнение влияния двух типов разнозаряженных частиц и эмульсий на их основе.

Целью работы являлась оценка перспективности использования полисахаридных нанокристаллов (НКЦ и НКХ) в качестве поверхностно-активных веществ для стабилизации эмульсий Пикеринга. Использованы частицы НКЦ и НКХ с химической и надмолекулярной структурой максимально близкой к природным полисахаридам. Эмульсии получали путем смешивания водных дисперсий НКЦ и НКХ с маслом (декан или вазелиновое масло) в объемных соотношениях 99/1, 95/5, 90/10 и 70/30 с помощью ультразвукового генератора IL-10-0.1 с частотой 22 кГц и

мощностью 1000 Вт не более 3 минут.

Установлено, что при использовании дисперсии с концентрациями полисахаридов от 0,0045 до 0,01 г/см³ масло (декан и вазелиновое масло) полностью переходит в эмульсию. Для дополнительной стабилизации эмульсий в дисперсии полисахаридов вводили электролит (NaCl) в концентрациях 0,1, 0,05 и 0,001 моль/дм³. После месяца выдержки в случае декана расслоения эмульсий не наблюдалось во всем исследованном диапазоне концентраций полисахаридов, однако при использовании вазелинового масла наблюдается расслоение при использовании дисперсий с малыми концентрациями полисахаридов (0,0045 г/см³) и электролита (0,001 моль/дм³).

В работе проведены также потенциометрические и реологические исследования эмульсий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-10091). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия», ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА И ПИРОЛИЗ ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ДВУХ-ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.

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

nikita.andreevich.morozov@ya.ru

В последние несколько десятилетий исследованию различных форм титанатных наноматериалов и методам их синтеза посвящено огромное количество работ. В зависимости от состава и получаемой структуры, эти материалы могут применяться в различных областях: в фотокатализе, солнечных элементах, системах очистки и разделения жидкостей [1].

При этом применение оксида титана, являющегося основой полититанатных структур, ограничивается его шириной запрещенной зоны (для различных модификаций 3,0 - 3,2 эВ) и небольшим охватом спектра солнечного излучения. Получение сложных титанатов или допирование их различными металлами в ряде случаев ведет к снижению ширины запрещенной зоны и ее “сдвигу” в сторону большего поглощения солнечного излучения, что положительно сказывается на эффективности фотокатализа и преобразования солнечного света в электроэнергию [2].

Еще одним направлением в проводимых исследованиях является уменьшение времени синтеза, что важно с экономической точки зрения. Так, применение КОН вместо NaOH в качестве щелочного компонента в гидротермальном процессе позволяет увеличить конверсию TiO₂ в различные титанатные наночастицы, при этом, изменяя методику синтеза, стремятся добиться увеличения удельной поверхности и более развитой морфологии частиц и соответственно повысить сорбционную емкость и каталитическую активность [3].

Целью данной работы являлся синтез нанопорошков в тройных системах K₂O – Me₂O₃(MeO) – TiO₂ (Me = Al, Cr, Fe, Mg, Ni) в области высокого содержания TiO₂ (более 75 мол%) методом соосаждения в комбинации с гидротермальной обработкой, а также с использованием пиролиза цитратно-нитратных композиций,

определение их фазового состава и исследование физико-химических свойств.

Все образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, который подтвердил получение наноструктурированных полтитанатов. В образцах, полученных гидротермальной обработкой исходных порошков, наблюдается наличие только одной фазы – наночастиц полтитаната калия. Образцы, синтезированные цитратно-нитратным методом, имеют более сложный состав, в который входит полтитанат калия и кристаллическая фаза со структурой голландита ($K_2(Me,Ti)_8O_{16}$).

Выполнены исследования удельной поверхности образцов методом БЭТ, полученные результаты соотносятся с теоретическими данными, согласно которым, для образцов полученных гидротермальной обработкой характерна бóльшая удельная поверхность, чем в случае получения методом пиролиза.

Исследование параметров зонной структуры, включая ширину запрещенной зоны полученных составов, проводили путем математической обработки спектров диффузного отражения, полученных с использованием УФ-спектрометра с интегрирующей сферой. Саму ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков функции Кубелки-Мунка $F(E)$ до пересечения с осью E :

$$F(E) = (1-R)^2/2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения, $E = hc/\lambda$ – энергия кванта света, эВ.

Для соединений, допированных ионами алюминия в обоих случаях синтеза ширина запрещенной зоны составляет $\sim 3,4$ эВ, для железосодержащих образцов это значение будет $\sim 2,95$ эВ, но при допировании хромом и гидротермальной обработке это значение составляет $\sim 3,4$ эВ, а при цитратно-нитратном синтезе $\sim 2,6$ эВ.

Сорбционные и фотокаталитические исследования нанопорошков полученных двумя методами проводились на примере органического красителя - метиленового голубого (МГ). Для определения сорбционной емкости измеряли значение светопропускания раствора модельного красителя на спектрофотометре ПЭ-5400УФ. Для образцов, синтезированных с применением гидротермальной обработки характерна, большая сорбционная емкость (~ 60 мг/г), а установление сорбционного равновесия наблюдалось спустя 15 мин от начала взаимодействия. Образцы, полученные методом пиролиза, имеют намного меньшую емкость ($\sim 20-25$ мг/г) и их сорбционное равновесие не устанавливается в течение времени наблюдения за образцом (наблюдается постепенное снижение значения светопропускания на всем отрезке времени).

1. Bavykin D.V., Walsh F.C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications // Eur. J. Inorg. Chem., 2009. pp. 977-997.

2. Yamashita H., Ichihashi Y., Takeuchi M., et al. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation // J. Synchrotron Radiation, 1999. pp. 451-452.

3. Bavykin D.V., Cressey B.A., Light M.E., et al. An aqueous, alkaline route to titanate nanotubes under atmospheric pressure conditions // Nanotechnology, Vol. 19, 2008. P. 275604.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108. Авторы работы выражают благодарность с.н.с. ЛИС ИХС РАН Хамовой Т.В. за выполнение измерений удельной поверхности образцов методом БЭТ и н.с. ЛИИ ИХС РАН Ульяновой Н.Ю. за помощь в проведении измерений диффузного отражения образцов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
СИСТЕМЫ $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$**

Мотайло Е.С., Шаталкина И.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

ceramic-department@yandex.ru

Конструкционные материалы на основе бескислородных высокотемпературных соединений широко применяются при высоких температурах эксплуатации. Применение таких материалов зачастую обусловлено присутствием окислительной среды. Такие бескислородные соединения, как карбид кремния и дисилициды молибдена и вольфрама способны работать в окислительной среде долгое время при температурах до 1800 °С, за счёт чего стали применяться как материал для нагревателей воздушных печей. Конструкционный материал, в отличие от материала нагревателей, должен удовлетворять ряд требований к механическим характеристикам при заданных температурах. К ним относятся прочность, жаропрочность, жаростойкость, испытанные при циклическом нагреве.

Достижение высоких показателей прочности возможно благодаря минимизации пористости в связи с уменьшением размера фазовых составляющих. Эти требования достигаются методами подготовки исходных веществ и методами консолидации и спекания (формование+ спекание или спекание под нагрузкой).

Для оптимизации параметров спекания важна информация о диаграммах состояния, в которых реализуются используемые компоненты. Известно, что SiC совместим с дисилицидами Me^d , как MoSi_2 . Для повышения температур эксплуатации следует составлять композиции с высокотемпературными соединениями. Для этого были выбраны бориды металлов IV группы. В данной работе представлены результаты исследования добавления HfB_2 к комбинации SiC- MoSi_2

Была изучена диаграмма состояния данных компонентов и выбраны концентрации составов для изучения. Установлено, что точка эвтектики на 20 °С выше расчётной, концентрации компонентов совпали в пределах 3% от расчётных.

Определена оптимальная температура спекания керамики в системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$ $T=1920$ °С. Плотность образцов, полученных путём спекания под давлением в 30 МПа при температуре 1900 °С в течение 15 мин., составила от 88% до 96% от теоретической, а образцов, полученных путём свободного спекания при температуре 1700°С от 86% до 95%.

Композиционные материалы на основе систем $\text{MeB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$ могут быть рекомендованы для создания на их основе функциональной конструкционной керамики, работающей в условиях повышенных температур в окислительной среде.

1. Орданьян С.С., Вихман С.В., Несмелов Д.Д. О перспективе создания материалов в системах SiC-MedSi₂ // Новые огнеупоры. 2015. № 1. С. 39-41.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-73-10180) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

МИКРОСТРУКТУРА ОКИСЛЕННОЙ ПОТОКОМ ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА HfB₂-SiC С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ (55 ОБ. %)Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Гордеев А.Н.³, Колесников А.Ф.³¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия³Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия
il.nagornov.chem@gmail.com

Изучение процессов деградации ультравысокотемпературных керамических материалов под воздействием дозвукового потока диссоциированного воздуха с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона является одним из наиболее корректных методов моделирования реальной тепловой нагрузки на компоненты авиакосмической техники при осуществлении высокоскоростных полетов [1-3]. В рамках настоящей работы выполнено воздействие на поверхность ультравысокотемпературного керамического материала состава HfB₂-SiC с повышенным содержанием карбида кремния (55 об. %) относительно традиционного значения 20-30 об. % дозвукового потока диссоциированного воздуха в течение 37 мин. Установлено, что для данного материала характерна меньшая стойкость к окислению – резкий рост температуры поверхности, связанный с удалением с нее защитного слоя силикатного стекла, происходит при меньших тепловых потоках по сравнению с материалами состава HfB₂-20-30 об. % SiC. По данным пирометра спектрального отношения рост средней температуры поверхности с 1750 до >2600 °С происходит менее чем за 30 с. Дальнейшее повышение мощности анодного питания плазмотрона приводит к постепенному увеличению температуры поверхности до ~ 2700 °С. Потеря массы после воздействия составила 9 %. Растровая электронная микроскопия подтвердила, что на окисленной поверхности сформировалась типичная для установившихся температур поверхности ~2500-2700 °С микроструктура – образовалась пористая керамическая поверхность на основе HfO₂, причем присутствуют как крупные поры (десятки микрометров), так поры размером 1-2 мкм. Трещины, образовавшиеся при перепаде температур, распространяются преимущественно между крупными порами, затормаживаясь на мелких. Несмотря на то, что по данным EDX-анализа соотношение n(Hf):n(Si)=67, на поверхности крупных зерен HfO₂ присутствуют наноразмерные капли силикатного стекла с бимодальным распределением по диаметрам – 50-100 и 20-30 нм, соответственно.

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Behavior of HfB₂-30 vol.% SiC UHTC obtained by sol-gel approach in the supersonic air flow // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. V. 92. P. 386–397.

2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Tal'skikh K.Yu., Gridasova E.A., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Impact of a Supersonic Dissociated Air Flow on the Surface of HfB₂-30 vol % SiC UHTC Produced by the Sol-Gel Method // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 11. P. 1484–1493.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект МД-5535.2018.3, в части изучения механизма окисления ультравысокотемпературной керамики) и РФФИ (проект 17-01-00054-а, в части изучения теплообмена высокоэнтальпийных потоков воздуха с поверхностью керамических образцов).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ МАТРИЦЫ Si-B₄C-ZrB₂ С ДОБАВКАМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
stirborn@yandex.ru*

Цель работы – модифицирование стеклокерамического жаростойкого покрытия на основе композиции Si-B₄C-ZrB₂ введением углеродных добавок (графита, ацетиленовой сажи и шунгита) для повышения температуры обжига благодаря сгоранию углерода, а также более равномерного распределения компонентов покрытия.

Работа является продолжением ранее проведённых исследований [1, 2] где графит играл роль вспомогательной добавки в боросиликатной стеклообразующей матрице и при малом процентном содержании в составе покрытия не оказывал существенного влияния на жаростойкость. В данной работе увеличено содержание углеродсодержащих материалов в составе покрытия с 5 до 15%. Покрытие наносили шликерно-обжиговым методом на графит марки ГМЗ. Связующее вещество карбоксиметилцеллюлоза. Толщину покрытия доводили до 80-100 мг/см². Термообработка при 20-1000-1300+1300 °С 15 мин в воздушной печи (время нагрева 1000-1300 °С 2,5 часа). Технологическая схема приготовления покрытий представлена в статье [3]. Часть образцов с добавками углеродсодержащих материалов имеет более выраженные гладкие остеклованные участки, чем у образцов без добавок. Это позволяет предположить, что углерод способствует лучшему остекловыванию образцов. Замечено также, что в тех местах где образцы находились близко друг к другу наблюдается более заметный блеск. После термообработки убыль массы образцов составила не более 14 %, большая часть (12 из 14) образцов не показала выгорания графита. Покрытие имеет более темный серый оттенок, чем покрытие без добавок.

Проведено исследование образцов на атомно-силовом микроскопе где изучена поверхность покрытия, и влияние добавок на внешний вид покрытий. Рентгенофазовый анализ показал наличие исходных фаз, а также SiO₂ и ZrO₂.

Полученные стеклокерамические покрытия может использоваться в химической, аэрокосмической и металлургической отрасли для защиты графита от выгорания. Данное покрытие может быть использовано для защиты керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

1. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Полякова И.Г. Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний - карбид бора - борид циркония - оксид алюминия // Физика и химия стекла 2018, Т. 44, № 5, С. 450-454.

2. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Пугачев К.Э., Коловертнов Д.В. Исследование морфологии и твёрдости покрытий на основе композиции Si-B₄C-ZrB₂ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 196 – 200.

3. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиций Si-B-ZrB₂ в интервале температур 1000-1300 °С // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. №3. С 409-416.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ ТРУБОК

Павлушков П.И., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
ashenrain97@gmail.com

В последнее время бурно развивается область исследований композиционных материалов с добавками наночастиц. Небольшие добавки нанотрубок могут значительно улучшить механические свойства материалов: прочность, адгезию, твёрдость, вязкость.

Целью работы является формирование и исследование наноструктурированных пористых материалов на основе гидросиликатов для использования их как нанокompозитов.

Для проведения работы по получению наноструктурированных композиционных пористых материалов необходимо было синтезировать химически и структурно-однородные гидросиликатные нанотрубки состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Гидросиликаты пекораита получали в гидротермальных условиях при температуре синтеза 400 °С, при 70 МПа в среде водного раствора NaOH с концентрацией 1,5 масс. %. Продолжительность синтеза 24 часа. В качестве исходных компонентов использовали смесь NiSiO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с соотношением $\text{NiO}_2:\text{SiO}_2=3:2$ [1]. Уравнение реакции имеет вид: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NiSiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Приготовленные из исходной смесей суспензии заливали в платиновые тигли, которые загружали в герметично закрывающиеся автоклавы из нержавеющей стали. Каждый автоклав заполняли соответствующим количеством раствора щелочи. По окончании синтеза продукты гидротермальной обработки отмывали от щелочных компонентов методом декантации. После этого проводили их сушку в термостате при температуре 110 °С. Затем полученные вещества подвергали физико-химическим исследованиям: РФА, химанализу и микроскопическому анализу, определяя состав, форму и размеры синтезированных образцов.

По результатам рентгенофазового анализа РФА установлено, что исходные смеси представляют собой чистые монофазные образцы гидросиликата никеля. На всех полученных рентгеновских дифрактограммах были зафиксированы пики, принадлежащие фазе пекораита. Данные EDX-анализа подтвердили химический состав гидросиликатов. По результатам ПЭМ установлено, что нами были получены наночастицы со структурой типа свиток. Размеры наносвитков составляли: длина 150-300 нм, внешний диаметр 15-25 нм, внутренний 5-12 нм. Удельная площадь поверхности синтезированных гидросиликатов изученная методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) составила 110-130 м²/г. Результаты ДСК/ТГ анализа согласуется с данными термического анализа природного пекораита [2] и синтетических нанотрубок [3]. Пекораит спрессовывался в таблетки на гидравлическом прессе в цилиндрических пресс-формах при давлении 4–6 МПа. Полученные материалы (таблетки) обжигали и исследовали микроструктуру, пористость и проницаемость.

Спрессованные материалы на основе пекораита могут использоваться как перспективные элементы в промышленном катализе, сорбции, а также в качестве

нанокомпозитной матрицы для хранения РАО.

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. Таловина И.В., Хайде Г. Серпентины серии хризотил – пекораит как индикаторы генезиса никелевых месторождений кор выветривания Урала // Записки Горного института. 2016. Т. 221. С.629-637.

3. Krasilin A.A., Danilovich D.P. et.al. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls // Applied Clay Science. 2019. P. 173. 1-11.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ ИОДИДОВ KFeI_3 , KAgI_2 и KCdI_3 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Панаева М.А., Лопатин С.И., Шугуров С.М.

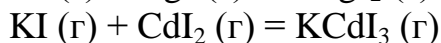
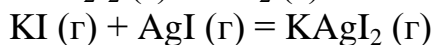
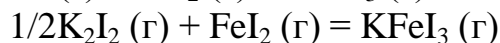
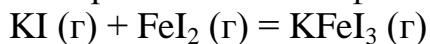
*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
mariyapanaeva512@gmail.com*

Имеющиеся термодинамические данные о равновесном составе пара над иодидами металлов остаются немногочисленными, несмотря на большое количество исследований термодинамики галогенидов металлов. Предполагается, что пар над бинарными системами трех различных иодидов металлов будет включать гетерокомплексы и димерные соединения в дополнение к мономерам.

Работа выполнена на масс-спектрометре MS-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Газообразные комплексные иодиды синтезировались непосредственно в молибденовой камере Кнудсена. Камеры нагревались печью сопротивления. Температуру измеряли с помощью платина-платинородиевой термопары. Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве внутреннего стандарта давления. Определение длин связей в молекулах и последующий анализ энергетических частот проводились в рамках метода DFT M06. Были выбраны базисные наборы Def2-TZVP с соответствующим эффективным потенциалом ядра для металла.

Испарение систем KI/FeI_2 , KI/AgI и KI/CdI_2 исследовали в интервалах температур от 800 до 825 К, от 721 до 964 К и от 736 до 829 К соответственно. В масс-спектрах пара над указанными системами были зарегистрированы ионы M^+ , MI^+ , MI_2^+ , KMI^+ , KMI_2^+ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ag}, \text{Cd}$), FeI_3^+ , K^+ , KI^+ , K_2I^+ , KMI_3^+ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cd}$). Иодид серебра синтезировали *in situ* в результате взаимодействия иодида железа с серебром, которое было использовано в качестве стандарта давления. Энергии появления ионов составили (эВ \pm 0,3): K^+ (8.7 эВ), FeI_2^+ (10.0 эВ), FeI^+ (11.3 эВ), Fe^+ (14.8 эВ), KI^+ (7.8 эВ), KFeI_3^+ (1.3 эВ), Ag^+ (16.5 эВ), AgI^+ (8.9 эВ), KAgI^+ (11.9 эВ), KAgI_2^+ (11.0 эВ). Анализ масс-спектров пара и величины энергий появления ионов масс-спектра позволяют утверждать, что в паре над системами присутствуют следующие молекулы: KI , K_2I_2 ,

FeI₂ и KFeI₃ над KI/FeI₂; KI, AgI и KAgI₂ над KI/AgI; KI, CdI₂, KCdI₃ над KI/KCdI₃. На основе величин парциальных давлений молекулярных форм пара были определены константы равновесия газофазных реакций:



С помощью констант равновесия были определены стандартные энтальпии образования KCdI₃, KFeI₃ и KAgI₂. Расчеты энтальпий реакции производились по уравнению

$$\Delta_r H^\circ(0) = T \cdot [\Delta_r \Phi^\circ(T) - R \cdot \ln K_p(T)],$$

$$\text{где } \Phi_T^\circ \equiv -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \equiv -\frac{H_T^\circ - H_0^\circ - TS_T^\circ}{T}$$

Для приведения полученных результатов к стандартным условиям термодинамические функции для KI, AgI, CdI₂ и FeI₂ были взяты из литературных данных; а для газообразных KFeI₃, KAgI₂ рассчитаны методами статистической термодинамики в приближении "жесткий ротатор-гармонический осциллятор". Структуры, межатомные расстояния, углы связи и частоты колебаний были взяты из результатов квантово-химических расчетов. В газовой фазе молекула KFeI₃ представляет собой плоскую треугольную структуру FeI₃ (Fe расположен в центре треугольника) с атомом калия, находящимся на продолжении перпендикуляра к одной из сторон треугольника, и связанным с двумя атомами иода. Геометрические параметры молекулы следующие: r(K-I) = 3.319 Å, r(Fe-I) = 2.608 Å, r(Fe-I) = 2.501 Å, α(K-I-Fe) = 81°, α(I-Fe-I) = 115°. Структура молекулы KCdI₃ подобна KFeI₃ (r(K-I) = 3.311 Å, r(Cd-I) = 2.785 Å, r(Cd-I) = 2.660 Å, α(K-I-Cd) = 82°, α(I-Cd-I) = 109°). Строение молекулы KAgI₂ в паре представляет четырехугольник, в вершинах которого находятся атомы иода, серебра и калия (r(K-I) = 3.457 Å, r(Ag-I) = 2.664 Å, α(K-I-Ag) = 62°, α(I-K-I) = 94°).

Определенные нами стандартные энтальпии образования для газообразных KCdI₃, KFeI₃, KAgI₂ составляют Δ_fH°(KCdI₃, газ, 298) = -327±4 кДж/моль, Δ_fH°(KFeI₃, газ, 298) = -213.9±1.2 кДж/моль, Δ_fH°(KAgI₂, газ, 298) = -166.3±7.1 кДж/моль.

Полученные данные позволяют оценивать энтальпии атомизации и образования до сих пор не исследованных газообразных комплексных иодидов калия.

Авторы выражают благодарность доценту института химии СПбГУ А.И. Панину за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА, ДОПИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Патрушев Д.А., Федорова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

dmitry_patrushev@inbox.ru

Соединения со структурой перовскита являются широко распространенными в природе из-за своей устойчивой структуры и способности к замещению одних атомов

другими в широком диапазоне концентраций. В самом деле, любой элемент таблицы Менделеева может быть найден в перовскитоподобной структуре (в том числе благородные газы [1]). С синтетической точки зрения, существует возможность введения в структуру перовскита различных атомов и возможность варьирования состава, что позволяет получать материалы с необходимыми свойствами, начиная от сегнетоэлектрической керамики и материалов с гигантским магнетосопротивлением, материалов со сверхпроводимостью, и до фотоэлектрических элементов.

Одно из возможных применений – источники света. Так, изобретение белых светодиодов (wLED) привело не только к улучшению качества источников света, но к значительному повышению их эффективности. Однако до сих пор актуальной остается задача по поиску наиболее эффективных люминофоров для wLED, которые бы привели к улучшению индекса цветопередачи (CRI/CQS), повышению эффективности и долговечности.

В настоящей работе речь пойдет о двойном перовските $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_6$ и его строении и свойствах. Многие соединения европия (III) обладают интенсивным красно-оранжевым свечением в ультрафиолете, а максимум поглощения соответствует длине волны испускаемого света синего светодиода (GaN). Эти параметры позволяют применять его в качестве красного люминофора для wLED. Однако поиск оптимального состава, согласно опубликованным статьям [2], ведется методом подбора. Такой подход является затратным по ресурсам и времени, поэтому было проведено исследование данного соединения с целью выяснить строение соединения и выявить закономерности возникновения интересующих свойств от состава.

Синтез данных соединений был проведен керамическим методом. Стехиометрические количества исходных оксидов были смешаны в агатовой ступке и гомогенизированы в течение часа. Спрессованные образцы подверглись прокалке в печи при температуре 1350 °C в течение 12 часов. Полученные таблетки имели белый цвет независимо от концентрации европия и красное свечение в ультрафиолете.

С помощью программного обеспечения для предсказания структуры SPuDS была получена информация о кристаллической решетке для Ca_2YSbO_6 . Эти данные основаны на эмпирических сведениях о строении подобных соединений [3]. Следующим шагом является квантовохимическая оптимизация структуры с помощью программного обеспечения CASTEP (в составе MATERIALS Studio). При расчете были использованы следующие параметры: метод обобщенного градиентного приближения (GGA), PBEsol функционал, OTF псевдопотенциал, Ultra-Fine точность. Одновременно с этим было проведено уточнение параметров решетки методом Ритвельда, где в качестве структуры для уточнения выступало соединение $\text{Ca}_2\text{HoNbO}_6$. Было найдено, что все синтезированные соединения принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки (для Ca_2YSbO_6) составляют $a = 5.5986\text{\AA}$, $b = 5.8098\text{\AA}$, $c = 8.0613\text{\AA}$, $\beta = 89.97^\circ$. Полученные экспериментальным путём значения находятся в хорошем согласовании с теоретическими значениями: $a = 5.5974\text{\AA}$, $b = 5.8123\text{\AA}$, $c = 8.0626\text{\AA}$, $\beta = 89.84^\circ$, что подтверждает правильность квантовохимических расчетов. На основании сравнения можно сделать вывод, что структуру можно предсказать до синтеза, а значит и вести

поиск новых соединений можно более эффективно. Оптимизированная модель затем была использована для уточнения параметров элементарной ячейки для всей серии образцов по методу Ритвельда.

Известно, что по спектрам люминесценции европия можно судить о ближайшем окружении атома, в том числе о симметрии позиции. Для европия в диапазоне от 13500 см^{-1} до 17500 см^{-1} можно выделить 5 областей, соответствующих переходам между уровнями ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ является магнитным дипольным переходом, его интенсивность является нечувствительной к окружению, что позволяет стандартизировать спектры так, чтобы площадь пиков этих переходов для спектров с различным содержанием европия была равна. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ наоборот, принадлежит к индуцированным электрическим дипольным переходам, и к тому же, является “гиперчувствительным” и очень сильно зависит от окружения. В стандартизованных спектрах по величине этого перехода можно судить о симметричности позиции и изменениях, происходящих в системе. Так, например, для серии $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_6$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5$) происходит небольшое увеличение интенсивности ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходов с ростом концентрации, что объясняется небольшими искажениями в структуре, вызванными введением большего по размеру атома европия вместо меньшего иттрия. Для всей серии этот пик является самым интенсивным, что говорит о низкой симметрии окружения.

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ является запрещенным, однако он наблюдается в данном спектре. Такая ситуация говорит о том, что атомы европия находятся в позиции с симметрией окружения C_n , C_{nv} или C_s . Рассматривая координационные полиэдры атомов в структуре Ca_2YSbO_6 можно понять, что позиции иттрия принадлежит к октаэдрической симметрии, а позиции кальция имеют симметрию C_s . Из этого можно сделать вывод о заселении атомами европия кристаллографических позиций кальция.

В таком положении между атомами европия возможны обменные взаимодействия через атомы кислорода. Это выражается в увеличении парамагнитной восприимчивости атомов европия по сравнению с теоретическими значениями, рассчитанными для величины расщепления $\lambda = 310 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, при уменьшении концентрации от полного замещения иттрия на европий до нуля, восприимчивость сначала остается постоянной, затем от 20% начинается резкий экспоненциальный рост. Такое поведение может быть связано с обменными взаимодействиями антиферромагнитного порядка.

1. Shcheka, S.S. and Keppler, H. The origin of the terrestrial noble gas signature // Nature. 2012. Vol. 490. P. 531–535.

2. Meijiao Liu, Biao Shen, Keyuan Wang, Jiasong Zhong, Daqin Chen. Highly efficient red-emitting $\text{Ca}_2\text{YSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ double perovskite phosphors for warm WLEDs // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 20742–20748

3. M. W. Lufaso and P. M. Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS // Acta Cryst. 2001. Vol. B57. P. 725–738

**ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА,
ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ**

Пономарева Е.А., Федорова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
ponomariova_ea96@mail.ru

В настоящее время сложные оксиды на основе манганитов лантана со структурой перовскита $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (А – щелочно-земельный или редкоземельный элемент) являются объектом повышенного внимания исследователей. Оксидная керамика на основе перовскитоподобных манганитов обладает рядом интересных электрофизических свойств, в том числе и эффектом колоссального магнитосопротивления. Эффект КМС заключается в значительном падении электрического сопротивления при помещении образца в магнитное поле. Эффект КМС является кооперативным и обусловлен обменными взаимодействиями дальнего порядка. Магнитные свойства таких систем зависят от состава сложнооксидной системы. В качестве допирующих элементов могут быть использованы атомы щелочно-земельных элементов, и тогда наблюдается случай гетеровалентного замещения. Все чаще исследователи допируют манганиты лантана атомами редкоземельных элементов, и происходит гомовалентное замещение.

К настоящему времени до сих пор не установлено, как влияет природа замещающего элемента на магнитные свойства материала, поэтому поиск магнитных материалов ведется эмпирически. Исследование магнитноконцентрированных систем, к которым относятся сложные оксиды d-элементов, затруднено наличием различного рода кооперативных явлений, поэтому для решения этой проблемы используется метод магнитного разбавления, основанный на изучении магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения. В качестве диамагнитной матрицы для манганитов лантана наиболее подходящим является алюминат лантана LaAlO_3 . Поэтому целью данной работы было установление состояния атомов марганца и гадолиния в структуре перовскита, а так же выявление их роли в обменных взаимодействиях.

Синтез серии твердых растворов состава $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ ($y=0,01, 0,02; 0,05; 0,1; 0,15$) проводился стандартным керамическим методом, а синтез твердых растворов $x(\text{La}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LaAlO}_3$ цитратным вариантом золь-гель метода синтеза. Получение однофазных, близких к равновесным твердых растворов осуществлялось при прокаливании таблетированной шихты в течение 50 часов при температуре 1450° С. Все полученные образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, для всех образцов определены параметры элементарной ячейки. С целью установления состояния атомов лантаноидов, а так же обменных взаимодействий между атомами парамагнетиков, для всех твердых растворов измерена магнитная восприимчивость по методу Фарадея в температурном интервале 77-400К при 16 фиксированных значениях температуры.

По результатам измерения магнитной восприимчивости вычислены парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости, рассчитанная на 1 моль атомов лантаноидов, а так же значения эффективного магнитного момента. Для всех образцов $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ наблюдается выполнение закона Кюри-Вейсса, с

отрицательными значениями констант Вейсса, что говорит о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий дальнего порядка. Также закон Кюри-Вейсса выполняется только для разбавленных растворов $x(\text{La}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LaAlO}_3$. Полученные значения магнитной восприимчивости могут быть использованы при расчетах магнитных свойств манганитов лантана со структурой перовскита, содержащих атомы лантаноидов.

Автор выражает благодарность ресурсному центру СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и ресурсному центру СПбГУ «Геомодель».

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА ГАП-СОДЕРЖАЩИХ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ t-ZrO₂ ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ

Пономарева М.А.^{1,2}, Федоренко Н.Ю.², Долгин А.С.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
mariaponomareva0702@gmail.com

Повышенный интерес к получению качественной новой биоинертной керамики обусловлено возможностью варьирования свойств и функций материалов на основе диоксида циркония таких как высокая биосовместимость, за счет введения биоактивного гидроксиапатита кальция (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который способен улучшить остеоинтеграцию имплантата в организме человека. Целью данной работы является оптимизация получения ГАП-содержащего биокomпозиционного материала на основе t-ZrO₂ и изучение его свойств.

Методом обратного осаждения в аммоний-содержащей среде гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ добавляли к раствору нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с получением порошка гидроксиапатита кальция [1] для дальнейшего его введения в шихту частично стабилизированного диоксида циркония на основе системы $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так же методом совместного осаждения гидроксидов был получен ксерогель в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2], который смешивали с суспензией, содержащей осажденный гидроксиапатит кальция. После фильтрации ксерогели отфильтровывали и подвергали низкотемпературной обработке при -25 °С, 24 ч. Замороженные ксерогели сушили, обжигали при 600 °С (1 час), формовали и спекали при 1300 °С (2 ч, на воздухе). По данным рентгенофазового анализа были установлены различия между ГАП-содержащими материалами и сделаны выводы о дальнейшей оптимизации методик получения биокomпозиционных материалов на основе гидроксиапатита кальция и частично стабилизированного диоксида циркония.

1. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Пуляев В.И., Третьяков Ю.Д. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 1005-1014.

2. Ковалько Н.Ю., Долгин А.С., Ефимова Л.Н., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 627 – 633.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119022290091-8).

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

Рыбина С.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
sveta27061996@mail.ru*

Синтетические пористые цеолиты с заданными характеристиками могут являться перспективными материалами для решения ряда проблем, связанных с разработкой новых лекарственных препаратов и систем их доставки. Но цеолиты могут поглощать лишь молекулы, имеющие критический диаметр, не превышающий размеры входных отверстий. В связи с этим, синтез мезопористых цеолитов позволит использовать их в качестве матриц для лекарственных веществ. В данной работе осуществлялся гидротермальный синтез мезопористых цеолитов Beta и ZSM-5, а также диоксида кремния для проведения сравнения их свойств.

Мезопористый цеолит Beta получали методами top-down (сверху вниз) и bottom-up (снизу вверх). В соответствии с первым методом синтезированный прокаленный цеолит подвергали обработке 0,2 М раствором NaOH, выдерживая при этом температуру 65 °С. Это способствовало частичному удалению кремния из структуры и образованию мезопор в этих областях. Время проведения процесса десиликации варьировалось для установления влияния продолжительности обработки на пористость: 30 минут, 45 минут, 240 минут. Чтобы изучить влияние методики декатионирования на пористость и структуру цеолитов, образцы, обработанные щелочью, были преобразованы в протонированную форму двумя способами, с помощью раствора NH_4NO_3 и раствора HCl. В ряде случаев обработка соляной кислотой приводила к частичному разрушению структуры цеолитов.

Согласно второму способу, мезопористую структуру цеолита Beta формировали на стадии синтеза с использованием органического темплата полидиаллилдиметиламмония хлорида, кристаллизацию производили в стальных автоклавах при температуре 140 °С в течение 168 ч.

Мезопористый высококремнистый цеолит ZSM-5 с диаметром пор 3,8 нм был синтезирован также с помощью органического темплата полидиаллилдиметиламмония хлорида в течение 144 ч при температуре 180 °С.

Гидротермальный синтез диоксида кремния производили как в стальных автоклавах, так и в реакторе с мешалкой. Время проведения процесса составляло 2-4 ч при поддержании температуры 110-130 °С.

Исследование сорбционной емкости цеолитов проводили на примере сорбции тиамин гидрохлорида (витамин B1). Раствор, содержащий 0,01 г тиамин и 20 мл воды нагревали до 50 °С, затем добавляли туда 0,1 г цеолита и проводили перемешивание от 1 ч. Затем суспензию центрифугировали и исследовали раствор на УФ-спектрофотометре.

Результаты проведенных исследований показывают перспективность использования цеолитов в качестве матриц. Установлено, что наиболее крупные поры получились у цеолита, который обрабатывали в растворе щелочи в течение 30 минут – 6,43 нм. Кроме того, у образцов, декатионированных с помощью раствора нитрата

аммония, диаметр пор оказался выше, чем после обработки кислотой – 5,8 нм. Синтезированный bottom-up методом цеолит имеет поры диаметром 3,8 нм. Среди всех образцов цеолит, прошедший щелочную обработку и декатионированный нитратом аммония, проявил наилучшие адсорбционные свойства.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА, МАГНИЯ И СЕРЕБРА И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Саратовский А.С.¹, Евстропьев С.К.^{1,2}

¹ *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
saratovskii@iscras.ru*

Материалы на основе оксида цинка являются перспективными для фотокаталитических применений и обладают высокими антибактериальными свойствами [1-3]. Известно [3], что добавки серебра дополнительно усиливают фотокаталитические и антибактериальные свойства оксида цинка.

Целью настоящей работы является исследование спектрально-люминесцентных свойств композиционных и оксидных покрытий, сформированных из растворов, содержащих нитраты цинка, магния и серебра, а также поливинилпирролидон. В работе были также исследованы процессы эволюции спектральных свойств полученных покрытий при их хранении при комнатной температуре и при облучении УФ излучением.

Композиционные органо-неорганические $Zn(NO_3)_2/Mg(NO_3)_2/AgNO_3/ПВП$ покрытия на поверхности стекол были сформированы полимерно-солевым методом [1,2]. После сушки образцов с покрытиями осуществлялась их термообработка на воздухе при 550 °С.

Измерение спектров поглощения растворов и стекол с покрытиями осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Perkin-Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 200-800 нм. Для исследования спектров люминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B. УФ облучение образцов осуществлялось светом ртутной лампы ДРТ-240.

В спектрах растворов наблюдалась полоса поглощения в области 280-320 нм, являющаяся результатом поглощения света нитрат-анионами и сформировавшимися в растворе молекулярными кластерами серебра. Интенсивность этой полосы резко возрастает с увеличением содержания в растворе нитрата серебра. При возбуждении синим светом ($\lambda_{ex} = 405$ нм) в спектрах люминесценции наблюдается интенсивная полоса люминесценции ($\lambda_{em} = 605$ нм) молекулярных кластеров серебра.

Полученные покрытия имеют высокую однородность и прозрачность в видимой части спектра. В спектрах поглощения композиционных покрытий наблюдается плазмонная полоса поглощения ($\lambda_{max} = 415$ нм) Ag наночастиц серебра. Под действием УФ излучения интенсивность плазмонной полосы возрастает, а ее максимум сдвигается в коротковолновую область спектра. При возбуждении УФ излучением

($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) в спектрах композиционных покрытий наблюдается полоса люминесценции с максимумом ~ 540 нм, а под действием синего света ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм) интенсивная полоса с максимумом 605 нм.

В работе обсуждены механизмы эволюции спектрально-люминесцентных свойств материалов при переходе от растворов к композиционным покрытиям, а после их термообработки к оксидным покрытиям.

1. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., et al. Transparent ZnO-Y₂O₃ coatings: bactericidal effect in the lighting and in the darkness // *Ceramics International*. 2018. V.44. № 8. P. 9091-9096.

2. Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., et al. Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2017. V. 28. № 7, Article 102.

3. Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *RSC Adv*. 2014. V.4. P. 24962-24972.

СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР NiMoO₄ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Симоненко Т.Л.^{1,2}, Бочарова В.А.^{1,3}, Симоненко Н.П.¹, Горобцов Ф.Ю.¹

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

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

³*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева*

(государственный университет), Москва, Россия

egorova.offver@gmail.com

В последние годы развитию сектора альтернативной энергетики уделяется повышенное внимание, что обусловлено постепенным истощением ископаемых видов топлива, ухудшением мировой экологической ситуации, а также стремлением развитых стран к энергонезависимости [1]. В связи с этим особую актуальность приобретает задача поиска новых материалов для создания современных эффективных устройств генерации [2-4] и хранения электроэнергии, а также методов их получения. В контексте разработки электродных материалов суперконденсаторов наиболее привлекательными являются соединения на основе молибдатов никеля и кобальта, характеризующиеся высокой удельной электропроводностью и ёмкостью. Таким образом, целью данной работы являлся гидротермальный синтез иерархических наноструктур состава NiMoO₄. Синтез указанного соединения проводился путём введения водного раствора гидрата аммиака в раствор солей NiCl₂·6H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O при перемешивании до достижения необходимого значения pH. Далее при температуре 160 °С (2 ч) проводилась гидротермальная обработка полученной реакционной смеси, после чего сформированная в ходе синтеза дисперсная фаза отделялась и промывалась водой путём циклического центрифугирования, а затем подвергалась сушке при температуре 100 °С (3 ч). На следующем этапе была проведена термообработка полученного порошка в токе аргона в процессе синхронного термического анализа при 400 °С (1 ч). Результаты рентгенофазового анализа подтверждают формирование целевого продукта с моноклинной кристаллической структурой C2/m. Данные растровой электронной

микроскопии свидетельствуют об иерархической организации структуры порошка, который характеризуется наличием ансамблей частиц в виде цилиндрических формирований. Далее на основе полученного порошка с помощью микроплоттерной печати сформированы покрытия на поверхности специализированных Pt/Al₂O₃/Pt-датчиков, изучены их электрофизические свойства (температурная зависимость удельной электропроводности, энергия активации, работа выхода электрона с поверхности).

1. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P., et al. Synthesis of BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering // Int. J. Hydrogen. Energy. 2019. V. 44. P. 20345-20354.

2. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., et al. Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of CeO₂-10% Y₂O₃ Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. No. 12. P. 1475-1481.

3. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P., et al. Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate temperature solid electrolytes // Ceramics International. 2018. V. 44, P. 19879-19884.

4. Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N. P. et al. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a CeO₂-Gd₂O₃ System // Glass Phys Chem. 2018. № 4. P. 314-321.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам (проект СП-2407.2019.1). Автор выражает благодарность д.х.н. Симоненко Е.П., чл.-корр. Севастьянову В.Г. и акад. Кузнецову Н.Т. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА HfB₂-SiC-VO_x

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

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

n_simonenko@mail.ru

Исследования по созданию наиболее окислительно стойких, обладающих оптимальными механическими и термомеханическими свойствами, ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) на основе диборидов циркония/гафния и карбида кремния в последние годы сосредоточены на разработке методов модифицирования их состава различными компонентами – сверхтугоплавкими карбидами [1-2], высокодисперсными формами углерода [3], металлами [4], тугоплавкими оксидами. Одним из наиболее интересных подходов является синтез высокодисперсных модифицированных композиционных порошков, впоследствии применяемых для изготовления УНТС при минимальных температурах.

Целью настоящей работы является разработка метода получения с применением золь-гель технологии композиционного керамического порошка состава HfB₂-SiC-VO_x.

Синтез прекурсора – алкоксоацетилацетоната ванадия – осуществлялся путем растворения оксида ванадия(V) в ацетилацетоне с последующей термической обработкой полученного комплекса (ацетилацетоната ванадила) в избытке бутилового спирта. Степень замещения хелатного лиганда на алкоксо-фрагмент контролировалась методом электронной (УФ) спектроскопии по снижению интенсивности полосы

поглощения в интервале 280-310 нм. Для получения композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{-SiC-VO}_x$ порошок HfB_2 -30 об. % SiC диспергировался с применением УЗ-обработки в растворе прекурсора (целевое содержание V_2O_5 составляло 10 об. %), далее проводился контролируемый гидролиз с применением 30%-го раствора воды в этиловом спирте. Сушка ксерогеля осуществлялась с использованием роторного испарителя при температуре 60-80 °С, далее производилась ступенчатая сушка при температурах 80-120°С до постоянства массы. Карбонизация системы выполнялась при температуре 400 °С в течение 2 ч в условиях динамического вакуума (остаточное давление $\sim 1 \cdot 10^{-1} \div 6 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.). Рентгенофазовый анализ показал, что в данных условиях формируется рентгеноаморфный оксид ванадия. Исследование термического поведения полученного состава в токе аргона свидетельствует о полном пиролизе органических фрагментов ксерогеля – отсутствует значимое изменение массы в интервале температур 20-1100°С. Микроструктура и распределение элементов в объеме полученных образцов изучена с использованием растровой электронной микроскопии.

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Ceramic materials based on $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2\text{-SiC}$, modified by refractory carbides: a review // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 14. in print.

2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Reactive hot-pressing of ultra-high temperature ceramic $\text{HfB}_2\text{-SiC-Ta}_4\text{HfC}_5$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 65. № 3. in print.

3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ Ultra-High-Temperature Ceramic Materials Modified by Carbon Components: The Review // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018, V. 63. № 14. P. 1772–1795. Doi. 10.1134/S003602361814005X

4. Bannykh D., Utkin A., Baklanova N. The peculiarities in oxidation behavior of the $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramics with chromium additive // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. V. 84, № 105023. Doi. 10.1016/j.ijrmhm.2019.105023

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект МД-5535.2018.3).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ $\text{BiFeO}_3\text{-YFeO}_3$ С ПОМОЩЬЮ ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ

Соколова А.Н.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
sok5552@mail.ru

В последнее время достаточно большое внимание уделяется исследованию системы ферритов висмута и систем, ей подобных, в связи с образованием мультиферроиков – материалов, способных приобретать электрическую поляризацию под действием внешнего магнитного поля и магнитный момент под действием внешнего электрического поля.

Интерес к системе на основе оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ вызван ее способностью давать микро- и наноструктурные соединения с возможностью широкого применения продуктов синтеза в различных областях науки. Ферриты висмута и иттрия, а также смешанные системы на основе данных соединений, отличаются своими

электрическими, магнитными, фотоэлектрическими и фотокаталитическими свойствами. Наноматериалы на основе $YFeO_3$ - $BiFeO_3$ являются перспективными гетеропереходными фотокатализаторами. Сложность получения наноструктурных композитов связана в первую очередь со склонностью соединений $Bi(+3)$ образовывать поликристаллические частицы со структурой силленита.

Цель работы: получение и исследование твердых растворов в системе $Bi_xY_{1-x}FeO_3$.

Растворы нитратов висмута, иттрия и железа при заданном соотношении компонентов приливались в стакан с 4М NaOH при одновременной ультразвуковой обработке на установке ИЛ100-6/1 в течение 1 минуты (мощность 800 Вт, частота 23кГц). Затем все образцы многократно были промыты дистиллированной водой и высушены при температуре 70 °С. Образцы, помещались в платиновый тигель и опускались в нагретую до 850 °С трубчатую печь на 1 минуту, после чего сразу вытаскивались.

Исходные и термообработанные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии. Был определен элементный анализ образцов.

Определены области существования твердых растворов на основе фазы гексагонального феррита иттрия (от 0 до 15 ат.-% Bi) и на основе ромбоэдрической фазы феррита висмута (от 85 до 100 ат.-% Bi).

Определены размеры кристаллитов для следующих составов $Bi_xY_{1-x}FeO_3$: для фазы на основе феррита иттрия по рефлексу (102) - при $x=0.05$ около 19 нм; при $x=0.1$ около 20 нм; при $x=0.15$ около 30 нм; для фазы на основе феррита висмута по рефлексу (024) - при $x=0.85$ около 26 нм, при $x=0.9$ около 27 нм, при $x=0.95$ около 33 нм.

1. Runco Leal V., Navarro C., Bridoux G., Villafuerte M., Inés Gómez M., Preparation and characterization of a new series of solid solutions of $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ ($0 < x < 1$) from the thermal decomposition of hexacyanoferrates doped with yttrium // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019, Volume 135, Issue 6, pp 3259–3268.

2. Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К. и др. Формирование нанокристаллического $BiFeO_3$ в гидротермальных условиях // ЖОХ. 2017. Т.87. №11. С.1761-1770.

Автор выражает благодарность к.х.н. Синельниковой О.Ю. и Гатиной Э.Н. за помощь в проведении ультразвуковой обработки.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МОНОКЛИННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Теневич М.И.¹, Фищев В.Н.¹, Фирсова В.А.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
maksimhatiko@gmail.com

Цель исследования – определение изменения параметров элементарной ячейки моноклинного диоксида циркония и твёрдых растворов на его основе с титанатом алюминия при нагревании по данным порошковой рентгеновской дифракции [1].

В работе использовали: диоксид циркония марки осч 7-2 по МРТУ 6-09-4837-67 и титанат алюминия, предварительно синтезированный из гидроксида алюминия марки «ч.д.а» и диоксида титана марки Р-02 технический. Кроме образцов из диоксида циркония были изготовлены композиции, содержащие 2 мол. % и 3,5 мол. % титаната алюминия. Все синтезированные в настоящей работе объекты были получены в результате твердофазных реакций.

Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, при повышенных температурах использовали термоприставку Anton Paar НТК 1200 N к указанному дифрактометру. Съёмку осуществляли в диапазоне углов 2θ (10-80) град. с шагом 0,02 град. при скорости 2 град./мин. Нагрев осуществляли до 1100°C со скоростью 40°/мин, выдержка при температуре измерения 1 минута.

Рентгенофазовый анализ показал наличие во всех исследованных составах только фазы, изоморфной моноклинному диоксиду циркония.

В результате обработки данных порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием комплекса RietveldToTensor [2] были получены зависимости параметров элементарной ячейки (y) от температуры (1).

$$y = p_0 + p_1 \cdot T + p_2 \cdot T^2 \quad (1)$$

Для оценки достоверности полученных данных использовали Rwp- фактор. Значение Rwp- фактора для ZrO_2 равно 10,96, для твердого раствора с 2 мол. % Al_2TiO_5 – 10,61, для твердого раствора, содержащего 3.5 мол. % Al_2TiO_5 , – 12,97, что свидетельствует о согласованности между кристаллографической моделью и экспериментальным массивом рентгеновских данных.

Добавление титаната алюминия приводит к снижению величин параметров элементарной ячейки исследованных композиций. Так, в ряду моноклинный ZrO_2 , твердый раствор с 2 мол. % Al_2TiO_5 , твердый раствор, содержащий 3,5 мол. % Al_2TiO_5 , нулевой член полинома (1) характеризуется величинами: для параметра a (Å) – 5,14618, 5,14252, 5,14084, для параметра b (Å) – 5,20312, 5,19709, 5,19052, для параметра c (Å) – 5,31947, 5,31702, 5,31715, для угла β (°) – 99.1610, 99.2016, 99.1848, для объема элементарной ячейки V (Å³) – 140,619, 140,162, 139,823 соответственно. Коэффициенты p_1 и p_2 имеют величины порядка 1×10^{-5} до 1×10^{-9} соответственно.

Параметры a и c для всех составов с ростом температуры увеличиваются, изменение параметра b незначительно, угол β стремится к 90°, объем элементарной ячейки V возрастает. Поведение параметров элементарной ячейки моноклинного ZrO_2 при нагревании согласуется с описанным в [3].

На основе полученных данных были рассчитаны значения коэффициента объемного термического расширения и коэффициент термического расширения вдоль осей a , b , c в интервале температур (25-1000) °С.

Коэффициент термического расширения моноклинного ZrO_2 равен вдоль осей: a – $7,250 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, b – $1,700 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, c – $11,133 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Соответствующие значения коэффициента расширения для состава, содержащего 2 мол. % Al_2TiO_5 : вдоль оси a – $7,120 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, b – $0,510 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, c – $11,311 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, для состава с 3,5 мол. % Al_2TiO_5 : вдоль оси a – $6,780 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, b – $0,019 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, c – $11,714 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Объемный коэффициент термического расширения в вышеуказанном ряду

имеет значения: $21,400 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $20,800 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $20,740 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

В результате проведенного исследования показано, что добавление титаната алюминия приводит к снижению величин параметров элементарной ячейки моноклинного диоксида циркония.

При увеличении содержания титаната алюминия в твёрдом растворе на основе моноклинного ZrO_2 коэффициент термического расширения вдоль оси *a* показывает тенденцию к уменьшению, вдоль оси *c* наблюдается противоположная тенденция. Наиболее заметное уменьшение значений коэффициента термического расширения имеет место вдоль оси *b*. Объемный коэффициент термического расширения уменьшается.

1. Теневич, М.И. Влияние температуры на параметры кристаллической решетки твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония / М.И. Теневич, В.Н. Фищев, А.К. Бачина // Материалы научной конференции «Традиции и инновации» (30 ноября – 1 декабря 2017 г.) – СПб; СПбГТИ(ТУ) 2017. – С. 35

2. Bubnova R. S., Firsova V. A., Volkov S. N., Filatov S. K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Physics and Chemistry, 2018, Vol. 44, No.1, pp. 33–40.

3. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.

НАПОЛНЕНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Тимошенко М.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
timoshe-mikhail@mail.ru

Аддитивные технологии всё больше используются для получения сложных конструкционных и функциональных изделий, применяемых как в быту, так и на производствах.

Известны несколько динамически развивающихся видов аддитивных технологий:

1. FDM (Fused deposition modeling) – послойное изготовление изделия из термопластичной нити.

2. SLS (Selective Laser Sintering) – технология основанная на послойном лазерном спекании полимерного порошка.

3. MJM (MultiJet Modeling) – технология 3D печати с использованием технологии склеивания порошка.

4. SLA (Laser Stereolithography) – технология послойного отверждения жидкого фотополимера лазером [1].

Технология послойного наплавления наиболее распространена благодаря недорогому и распространенному сырью, а также недорогой, простой в изготовлении и обслуживании механической части.

При использовании стандартного и легкодоступного материала для 3D печати, мы всё чаще сталкиваемся с недостатком механических и эксплуатационных характеристик. Для расширения спектра применения таких материалов есть

возможность смешения их с армирующими (более прочными и износостойкими) или технологическими (придающими дополнительные свойства материалу или изменяющие фрикционные, электрические и другие свойства) наполнителями.

Ещё одно направление FDM печати заключается в изготовлении филамента, который будет содержать большое количество металлического или керамического порошка. Для экструзии такого филамента требуются сравнительно невысокие температуры порядка 200 °С. После производства изделие будет подвергаться выжиганию или химическому растворению полимерного связующего материала, а затем спеканию при температурах порядка 1400 °С.

Основной задачей данной работы является получение изделий выполненных на 3D принтере по технологии FDM печати из наполненного термоэластопласта, с целью дальнейшего удаления связующего и получения чистого керамического или металлического изделия. Термоэластопласт – это материал в основе которого лежит каучук и полиолефины, он сочетает в себе свойства пластиков и резин. К основным преимуществам материала можно отнести равномерное распределение наполнителя по полимерной матрице, а также простоту извлечения его благодаря органическим растворителям.

1. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения, СПб.: Изд-во Питер, 2016. - 400 с.

ПОДХОДЫ «ЗЕЛеноЙ» ХИМИИ В СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ

Ульянова Н.Ю., Голубева О.Ю.

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

ternovayanatali@gmail.com

В последние десятилетия достигнут большой прогресс в области синтеза цеолитов [1, 2]. Однако, их синтез, по-прежнему, включает в себя использование органических темплатов – добавок, которые формируют систему мезо/макропор и затем удаляют с помощью прокаливания, что с точки зрения экологии, зеленой химии не рационально. Большинство из них являются дорогостоящими, токсичными, причем удаление органики с помощью высокой температуры прокаливания обычно приводит к выделению NO_x и CO₂ в виде выбросов в окружающую среду, а также к большим энергозатратам [3, 4].

Для решения этих проблем в работе были усовершенствована методика синтеза цеолита, а именно, в гидротермальном синтезе цеолита со структурой Beta произведена замена дорогостоящей органической составляющей, четвертичные аммониевые основания, на затравку. Добавление затравки в виде порошка цеолита на стадии приготовления алюмосиликатного геля значительно сокращают индукционный период, во время которого происходит процесс ядрообразования кристаллитов, уменьшается, что приводит к более быстрой кристаллизации.

Цеолит со структурой Beta синтезировали в гидротермальных условиях из геля состава: 1.97Na₂O-1.0K₂O-12.5(TEA)₂O-Al₂O₃-50SiO₂-750H₂O, где (TEA)₂O – оксид тетраэтиламония, варьируя время синтеза, по методике [5]. Синтезированные образцы исследовали с помощью РФА, методом БЭТ была оценена удельная

поверхность, исследована пористая структура методом адсорбции азота, проведено сравнение параметров пористости с цеолитом, полученным с использованием органического темплата. Фазовый состав образцов определяли на порошковом дифрактометре D8-Advance (Bruker) (CuK_α излучение). Фазы идентифицировали с использованием международной базы данных ICDD-2006. Удельную поверхность и размер пор образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1200e с использованием метода Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ), обработку данных (анализ размеров пор и их распределение по размерам) проводили с помощью программного обеспечения NOVAVin.

Согласно данным РФА, ряд полученных образцов цеолита Beta с затравкой и с долей органической составляющей являются однофазными кристаллическими образцами. По сравнению с обычным Beta, синтезированным в присутствии ТЕАОН (40-48 ч при 140 °С), скорость кристаллизации в синтезе Beta в присутствии $\frac{1}{2}$ ТЕАОН выше (20-24 ч при 140 °С), что в значительной степени связано с добавлением затравки. Количество затравки во всех экспериментах было постоянным и составляло 10,3% от массы алюмосиликатного геля.

Добавление твердых цеолитных затравок в гели является эффективным и универсальным методом для получения высококристаллических цеолитов заданного состава, который отличается тем, что является более экологически безопасным и дешевым.

1. Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. Chem. Rev. 1995. 95. 559-614.

2. Li, S. Y., Li, J. F., Dong, M., Fan, S. B., Zhao, T. S., Wang, J. G., Fan, W. B. Strategies to control zeolite particle morphology. Chem. Soc. Rev. 2019. 48. 885-907.

3. Serrano, D. P.; Escola, J. M., Pizarro, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. Chem. Soc. Rev. 2013. 42. 4004-4035.

4. Shin, J. H.; Jo, D. H.; Hong, S. B. Rediscovery of the importance of inorganic synthesis parameters in the search for new zeolites. Acc. Chem. Res. 2019. 52. 1419-1427.

5. O. Yu. Golubeva, N. Yu. Ulyanova. Stabilization of Silver Nanoparticles and Clusters in Porous Zeolite Matrices with Rho, Beta, and Paulingite Structures // Glass Physics and Chemistry. 2015. V. 41. N 5. P. 726-736.

Программа Президиума РАН №32, рук. Шевченко В.Я.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ

Франк В.М.¹, Федоренко Н.Ю.², Мякин С.В.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
veronichka_frank@mail.ru*

Поиск наиболее оптимального метода синтеза керамических материалов на основе диоксида циркония (высокая полнота синтеза при низких энергетических затратах, заданный размер частиц, снижение степени агломерации) является

актуальной проблемой, решение которой позволит влиять на свойства керамики в зависимости от конкретных задач.

Цель и задачи данной работы включают определение оптимальных условий синтеза ксерогелей и порошков методом совместного осаждения гидроксидов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и изучение взаимосвязи между способом синтеза, характеристиками их поверхности и свойствами керамики на их основе [1].

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a [2] была изучена зависимость состояния поверхности получаемых порошков от времени выдержки («старения») осадка в маточном растворе, а также дополнительной низкотемпературной обработки ($-25\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч). Для керамических материалов, получаемых спеканием предварительно спрессованных порошков на воздухе при 1300°C (2 ч), был измерен комплекс целевых характеристик.

Установлено, что наименьшей усадкой в сочетании с наибольшей твердостью и пористостью обладает образец, подвергавшийся выдержке в течение 1 суток без последующего замораживания. Сопоставление полученных данных с результатами анализа функционального состава поверхности показывает, что для данного образца характерно снижение до минимума содержания обоих типов центров и минимальное соотношение между ними. Снижение общего содержания поверхностных центров может способствовать уменьшению вероятности образования плотных агломератов, чем может быть обусловлен рост пористости. Был установлен волнообразный характер изменения состояния поверхности исследуемых оксидных порошков [2], в зависимости от времени выдержки и проведения дополнительной низкотемпературной обработки. В результате чего, мы можем сделать вывод, что в зависимости от метода обработки материала мы можем регулировать свойства получаемой керамики.

1. Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П. и др. Сравнительное исследование порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т.44. №5. С.534-542.

2. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016. – 271 с.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АНТИФРИКЦИОННЫХ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЕПЕНЬ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ТРУЩИХСЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РЕЖИМАХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СУХОГО ТРЕНИЯ.

Хорев В.А.

ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия,
covs1@yandex.ru

Эффективность узлов трения газотурбинных двигателей (ГТД) нового поколения определяется их ресурсными характеристиками, экономичностью, технологичностью и функциональными возможностями. Основной тенденцией совершенствования данных узлов, в первую очередь, является снижение трения.

Обеспечение высоких показателей эффективности в условиях повышения скоростей вращения роторов свыше 100 м/с подразумевает решение задач надежности узлов двигателей при повышенных динамических нагрузках и температурах превышающих 600 °С. Повысить надежность ГТД можно, как применением конструкторских решений, так и подбором специальных материалов [1].

Среди требований к материалам, работающим в экстремальных высокоскоростных режимах трения, можно выделить низкий и стабильный коэффициент трения и повышенную износостойкость [2].

Нередко работоспособность узлов трения в режиме сухого трения обеспечивают уплотнения из антифрикционных углеродных материалов (АУМ). Их применение обусловлено невозможностью схватывания графита со сталью и низким значением модуля упругости АУМ, что исключает задиры поверхности стальных контртел [3].

Для успешной эксплуатации антифрикционных материалов при высоких скоростях вращения трущихся поверхностей необходимо соблюдение ряда условий:

- минимальные размерные характеристики на различных уровнях структурной иерархии (мелкозернистая микроструктура и минимальный размер «кристаллитов»);
- высокая плотность;
- повышенное сопротивление окисляемости;
- минимальная газопроницаемость.

Для обеспечения газонепроницаемости узлов трения их изготавливают из пропитанных графитовых заготовок. Например, антифрикционный графит марки АТГ-С пропитывают водным раствором калиймарганцевого ультрафосфата состава $K_2O \cdot 2MnO \cdot 6P_2O_5$ [2].

Среди антифрикционных графитовых материалов большой интерес вызывает изотропный пиролитический углерод (ИПУ). ИПУ – высокотемпературный, газонепроницаемый, коррозионностойкий конструкционный материал, чьи прочностные характеристики, монотонно возрастают по мере увеличения температуры испытания до 2500 °С. В сравнении с графитами ИПУ имеет более совершенную организацию структуры, размер зерна 1 – 3 мкм, тогда как в лучших сортах графита размер зерна составляет 20 – 25 мкм. Вследствие вышеуказанных особенностей структуры ИПУ превосходит графиты по физико-механическим показателям [4].

Задача настоящей работы – изучение влияния микроструктуры, обусловленные механизмом генезиса материала, на степень повреждаемости трущихся поверхностей в режимах высокоскоростного сухого трения.

Из заготовок изотропного пиролитического углерода, различной плотности, и антифрикционного графита АТГ-С, выпиливали образцы кубической формы размерами (10x10x10) мм. Образцы предварительно обрабатывали на плоскошлифовальном станке до достижения отклонения от параллельности противоположащих граней не более 0,3%. Затем вручную полировали до шероховатости $Ra = (0,1 - 0,2)$ мкм.

Высокоскоростные трибологические испытания проводили на разработанном и модернизированном на предприятии ООО «Вириал» стенде по схеме «диск-колодка» при скорости вращения контртела $V = 126$ м/с и радиальной удельной нагрузке

0,9 МПа. В качестве контртела использовали диск из стали ХВГ (HRC 60) диаметром 100 мм и толщиной 20 мм.

Оптическая микроскопия показала, что структура ИПУ однородная, плотная и бездефектная. После испытания на поверхности образцов из изотропного пиролитического углерода образовались следы взаимодействия трущихся поверхностей, но выкрашивания отсутствуют. Можно сказать, что в процессе испытания существенных изменений в структуре изотропного пиролитического углерода не произошло.

При исследовании фрактограмм ИПУ видно, что в процессе трения нанослои изотропного пиролитического углерода отделяются и располагаются параллельно плоскости трения, что облегчает приработку материала. Судя по виду поверхности трения изнашивание ИПУ происходит «послойно» по механизму усталостного износа.

При исследовании на оптическом микроскопе шлифов АТГ-С наблюдались поры и трещины, включения калиймарганцевого ультрафосфата. После испытания границы зерен графита и включений калиймарганцевого ультрафосфата становятся более размытыми.

На фрактограммах шлифов антифрикционного графита АТГ-С видно, что макрослои разориентированы, имеются слои, расположенные под разными углами к плоскости трения, что затрудняет его приработку. Слои, перпендикулярные к плоскости трения, тормозят движение трущихся деталей, «задираются», что приводит к локальному перегреву и неоднородному износу. На графитовых слоях наблюдается нарушение сплошности, предположительно появившееся в результате царапания поверхности более твердой частицей, чем графит. Абразивные частицы могут появиться в результате выкрашивания зерен смешанного ультрафосфата. В данном случае, имеет место смешанный тип износа, наряду с усталостным механизмом износа действует и абразивный механизм

В ходе исследования показано, что:

– при разрушении в процессе изнашивания фрагменты углеродных нанослоев ИПУ располагаются параллельно поверхности трения, что способствует снижению коэффициента трения;

– изотропный пиролитический углерод благодаря уникальности организации своей микро – и нано- структуры, перспективен в качестве материала для применения в узлах трения газотурбинных двигателей при высоких скоростях вращения.

1. Паровай Е. Ф. Актуальные проблемы надежности узлов трения газотурбинных двигателей / Е. Ф. Паровай, И. Д. Ибатуллин // Вестник СГАУ. 2015. – №3-2 – С 375-383.

2. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей / Елисеев Ю. С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н., - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 368 с.

3. Ткаченко С. Н. Поверхностное легирование деталей из углерод-углеродистых композиционных материалов для авиационной промышленности с целью повышения жаростойкости // Вісник двигунобудування. - 2014. - №1 – С. 147-151.

4. Искусственный графит / Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н., - М.: Металлургия, 1986. - 272 с.

Работа выполнена в рамках плановых научно-исследовательских работ ООО «Вириал».

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ГОДЕФРУИТА: $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ И $\text{Sr}_2\text{BaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$

Шаблинский А.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

shablinskii.andrey@mail.ru

Бораты щелочноземельных и редкоземельных металлов являются перспективными материалами для люминесцентных матриц из-за большой величины запрещенной зоны, простого синтеза и высокой термической стабильности. Bi-содержащие бораты считаются перспективными нелинейно-оптическими материалами из-за наличия у трехвалентного висмута стереоактивной неподеленной электронной пары.

Кристаллическая структура соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, была впервые изучена в работе [1]. Также было показано, что оно является перспективным нелинейно-оптическим материалом.

Бораты $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sr}_2\text{BaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ были синтезированы методом твердофазных реакций из реактивов SrCO_3 (99.99%), CaCO_3 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%), BaCO_3 (99.99%), Bi_2O_3 (99.99%) и H_3BO_3 (99.99%), которые смешивались в стехиометрических соотношениях. Шихта была спрессована в таблетки, которые затем обжигались при температурах 950 и 1000 °С в течение 80 часов с промежуточным перетирированием.

Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент был проведен в ИХС РАН на дифрактометре Bruker Smart APEX, оснащенном рентгеновской трубкой с $\text{MoK}\alpha$ -излучением. Соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии пространственной группе $P6_3$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.697(2)$, $c = 6.7222(1)$ Å, $V = 666.2(2)$ Å³. В элементарной ячейке имеется 10 независимых позиций для атомов. Атомы Bi, Y и B(1) располагаются в частных позициях, а атомы Sr, O и B(2) располагаются в общих позициях. Атомы Y координированные семью атомами кислорода формируют пентагональные дипирамиды. Эти пентагональные дипирамиды YO_7 объединяясь по ребрам, образуют цепочки в направлении c . Цепочки связываясь через треугольники $\text{B}(2)\text{O}_3$ слагают трехмерный каркас с двумя типами каналов вдоль направления $[001]$, где располагаются атомы стронция и $\text{B}(1)\text{O}_3$ радикалы.

Термическое расширение было $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sr}_2\text{BaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ исследовано методом порошковой терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$) в температурном интервале 25-800 °С. Термическое расширение данных боратов практически изотропно из-за борокислородных треугольников располагающихся в разных плоскостях, что соответствует принципам высокотемпературной кристаллохимии боратов [2].

Проведено предварительное допирование данных боратов ионами Eu^{3+} с целью получения новых люминофоров.

1. Gao J., Li S. $\text{BiSr}_3(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$: a new gaudefroyite-type rare earth borate with moderate SHG response // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P.420-424.

2. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. V.

228. P. 395-428.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-29-12106). Терморентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Автор выражает благодарность Галафутник Л.Г. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА

$\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

Шаблинский А.П.¹, Демина С.В.^{1,2}, Бубнова Р.С.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
demina.sofiya@bk.ru

Поиск новых высокоэффективных люминофоров в системе $\text{REE}_2\text{O}_3\text{--BaO--V}_2\text{O}_5$ является актуальной задачей на сегодняшний день. Допированные бораты этой системы являются хорошими люминофорами для применения в LED, PDP дисплеях и прочих приложениях [1].

Были получены кристаллы $\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, относящиеся к семейству $A_3\text{REE}_2(\text{VO}_3)_4$, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [1–4]. Поликристаллы получены из расплава при медленном охлаждении от температуры 1350 °С. Кристаллическая структура уточнена по порошковым данным методом Ритвельда. Терморентгенография и порошковая рентгенография выполнялись на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Борат кристаллизуется в ромб. синг., пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 7.709(2)$, $b = 16.611(5)$, $c = 8.942(2)$ Å, $V = 1147.7(4)$ Å³, $Z = 4$. Кристаллическая структура содержит плоские треугольные радикалы VO_3 , предпочтительно ориентированные в плоскости bc . В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная. Атомы $\text{Ba}1$, $\text{Ba}2$ и Eu координированы восемью атомами кислорода.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур.

1. Хамаганова Т.Н. Особенности структур и свойства боратов щелочноземельных и редкоземельных металлов. Известия Академии Наук. 2017. С. 187-200.

2. Палкина К. К. Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф. и др. Результаты рентгеновской дифракции и пространственная группа смешанных боратов $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17. С. 341-343.

3. Палкина К. К., Кузнецов В. Г., Моруга Л. Г. Кристаллическая структура $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. 1973. Т.14. С. 988-992.

4. Reuther C., Möckel R., Götze J. et al. Synthesis and optical characterization of Gd-neso borate single crystals // Chemie der Erde. 2015. V.75. P. 317-322.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00679). Терморентгенография выполнена в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Автор выражает благодарность аспиранту Бирюкову Я.П. и д.г.-м.н. Филатову С.К. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ОТРАБОТКА СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАБОРИДОВ La-Gd

Шаталкина И.В., Шабалкин И.Д., Новоселов Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
iruska-2010@mail.ru*

Создание физико-химических основ для разработки нового класса материалов на основе гексаборидов РЗМ, в которых будет реализован принцип регулирования в широких пределах оптических, термодинамических и теплофизических свойств в зависимости от допирования гексаборидов атомами РЗМ с различной валентностью (II-IV), а также атомами s- и d-металлов II-IV групп, требует отработки технологических режимов синтеза таких твердых растворов с целью получения тройных фаз с минимизированным размером частиц.

В задачи исследования входил синтез гетеровалентных твердых растворов РЗМ и композиций на их основе: исследование фазо- и структурообразования в процессе синтеза, определение размеров фазовых составляющих.

В ходе работы твердые растворы $La_xGd_{(1-x)}B_6$ были получены двумя способами: осаждением гидроксидов из солей металлов с последующим смешиванием полученной оксидной смеси с аморфным бором и механическим смешиванием оксидов металлов с бором. Осаждением гидроксидов и механическим смешиванием оксидов были получены соответствующие порошковые смеси со следующими стехиометрическими соотношениями: $La_xGd_{(1-x)}$ ($X=0, 0.25, 0.50, 0.75$) и $La_yGd_{(1-y)}$ ($Y=0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.750, 0.875$). Расчет компонентов производили согласно реакции $Ln_xO_y + B = LnB_6 + B_2O_3$. Для получения смесей составов $La_xGd_{(1-x)}$ соли металлов растворялись в подкисленном до pH=3 азотной кислотой водном растворе, а затем осаждались водным раствором аммиака до pH=10. После отстаивания в течение 72 часов полученные растворы промывали дистиллированной водой. Далее полученные порошковые смеси сушили в сушильном шкафу при 100 °С. Затем полученные порошки механически так же, как и оксиды металлов, смешивали с бором в бензине с использованием керамических (ZrO_2) перемешивающих тел в течение 48 часов. После смешивания и сушки полученных оксидов металлов с бором на гидравлическом прессе формовали синтез брикеты при давлении 50 МПа. Синтез боридов вели твердофазным восстановлением смеси оксидов РЗМ аморфным бором при температуре 1650 °С и давлении 10^{-2} Па с изотермической выдержкой 90 минут.

Для синтеза твердых растворов боридов РЗМ были выбраны разные способы с целью изучения влияния метода получения порошковых смесей оксидов с бором на дисперсность фазовых составляющих и полноту синтеза твердых растворов.

Согласно результатам исследования в зависимости от способа получения твердых растворов, можно отметить, что при осаждении гидроксидов металлов из растворов солей дисперсность боридов составляет (2÷10) мкм и является меньшей, чем у боридов, полученных механическим смешиванием оксидов, но при этом разница не значительна. Минусами данного метода являются сложности с соблюдением стехиометрии компонентов и, как следствие, полнота синтеза боридов из осажденных гидроксидов хуже (остаточный кислород), чем у твердых растворов, полученных из оксидов.

При синтезе из механически смешанных оксидов удается выдержать заданную

стехиометрию гексаборидов в твердых растворах, причем продукт хорошо окристаллизован. Недостатком метода является более крупный размер зерен твердого раствора.

Таким образом, по результатам опытов можно сделать вывод о том, что применение классического метода получения боридов механическим смешиванием оксидов РЗМ предпочтительнее, чем синтез твердых растворов из соосажденных гидроксидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-20221) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiKSO_4

Шорец О.Ю.^{1,2}, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

rimma_bubnova@mail.ru

Сульфаты лития имеют широкое применение при изготовлении различных материалов, используются для изготовления головок детекторов в ультразвуковой дефектоскопии и как компонент люминофоров. В сульфатах Li_2SO_4 , LiNaSO_4 и LiKSO_4 описано несколько фазовых переходов [1, 2], происходящих с изменением температуры.

Для изучения термических фазовых превращений и расширения для LiNaSO_4 использовали образцы, полученные механическим смешиванием $\text{Li}_2(\text{SO}_4)$ и $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ в соотношении 1:1, для LiKSO_4 использовали образцы, полученные механическим смешиванием $\text{Li}_2(\text{SO}_4)$ и $\text{K}_2(\text{SO}_4)$ в соотношении 1:1.

Полученные образцы были исследованы методом терморентгенографии, при нагревании до 800 °С и охлаждении до 40 °С. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$, 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °С, шаг от 20 °С до 50 °С, средняя скорость нагревания 50 °/ч, $2\theta=5-80^\circ$. Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ [3].

Сульфат лития при температуре 500 °С переходит в высокотемпературную модификацию с пр. гр. *Fm3m*.

Образец LiNaSO_4 при комнатной температуре и до 240 °С содержит механическую смесь сульфатов лития и натрия в соотношении. Затем происходит фазовый переход низкотемпературной модификации сульфата натрия в высокотемпературную. И уже при 480 °С образец гомогенизируется в модификацию LiNaSO_4 с пр. гр. *P31c*. При охлаждении эта модификация сохраняется до комнатной температуры.

Образец LiKSO_4 при комнатной температуре и до 400 °С содержит механическую смесь сульфатов лития и калия в соотношении. Затем происходит

фазовый переход низкотемпературной модификации сульфата лития в высокотемпературную. И уже при 550 °С образец гомогенизируется в высокотемпературной модификации LiKSO₄. При охлаждении в районе 450 °С происходит полиморфный переход LiKSO₄ в низкотемпературную модификацию.

В ходе работы для всех исследуемых сульфатов лития были получены главные значения тензора теплового расширения всех полиморфов. Значения α_V для высокотемпературной модификации LiKSO₄, низкотемпературной Li₂SO₄ и модификации LiNaSO₄ резко возрастает с повышением температуры.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

1. Nilsson L., Hessel A.N. and Lunden A. The structure of the solid electrolyte LiKSO₄ at 803 K and of LiNaSO₄ at 848 K // Solid State Ionics.1989. V. 34. P. 111-119.

2. Schulz H., Zucker U. and Frech R. Crystal structure of KLiSO₄ as a function of temperature // Acta Cryst. 1985. B41. P. 21-26.

3. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и рисования его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 505–509.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-35-90094).

НОВЫЙ ЛЮМИНОФОР CaBi₂V₄O₁₀: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
viktorreyh@icloud.com*

Впервые данный борат CaBi₂V₄O₁₀ был получен и охарактеризован методами РФА и ДСК [1], данные о кристаллической структуре отсутствовали. В настоящей работе получены гомогенные допированные образцы бората CaBi₂V₄O₁₀:Eu³⁺ ($x_{Eu}=0-2$) и изучены кристаллическая структура, термические и люминесцентные свойства.

Образцы получены методом твердофазного синтеза при 630 °С / 20 ч. Исходными реактивами являлись CaCO₃, H₃BO₃, Bi₂O₃, Eu₂O₃ (осч), взятые в стехиометрическом соотношении. Рентгеноструктурный анализ был проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker Smart APEX (MoK α). Кристаллическая структура решена методом изменения знака заряда в программе Jana 2006 до R-фактора 3%. Соединение изоструктурно борату SrBi₂V₄O₁₀ [2]. CaBi₂V₄O₁₀ кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 ($a = 6.6704(1)$, $b = 6.8317(1)$, $c = 9.5775(1)$ Å, $\alpha = 94.33$, $\beta = 108.48$, $\gamma = 101.34^\circ$, $V = 401.37$ Å³, $Z = 2$). Островной полианион бората CaBi₂V₄O₁₀ представлен тетраборатной группой [V₄O₉]. Два треугольника VO₃ и тетраэдр VO₄ образуют триборатное кольцо, к которому крепится еще один треугольник VO₃. Исследования методами колебательной спектроскопии подтвердили наличие в структуре треугольников VO₃, тетраэдров VO₄ и триборатных групп.

Термическое поведение CaBi₂V₄O₁₀ изучали методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, CoK α , $2\theta = 10-70^\circ$, диапазон

температуры 25–700 °С, шаг 25 °С). Изменения дифракционной картины не происходит при повышении температуры, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Значения коэффициентов термического расширения вычислены в программе ThetaToTensor [3]. Термическое расширение резко анизотропно. Коэффициенты и параметры тензора термического расширения при 25 °С: $\alpha_{11} = 3 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 15 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 7 \times 10^{-6}$, $a_\alpha = -3 \times 10^{-6}$, $a_\beta = 5 \times 10^{-6}$, $a_\gamma = 3 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 25 \times 10^{-6}$ °С⁻¹, при 600 °С: $\alpha_{11} = 0.5 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 22 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 13.5 \times 10^{-6}$, $a_\alpha = -3 \times 10^{-6}$, $a_\beta = 10 \times 10^{-6}$, $a_\gamma = 2 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 36 \times 10^{-6}$ °С⁻¹. Параметры a , b , c возрастают на 0.6, 0.45, 0.8 Å, а углы α , β , γ изменяются на 0.2°, -0.25°, 0.6° в температурном диапазоне 25–700 °С.

Так же были проведены исследования методами спектроскопии поглощения, спектроскопии люминесценции. Из спектров люминесценции определены интегральные интенсивности. Полученную зависимость в первом приближении можно считать линейной, концентрационного тушения люминесценции в измеренном диапазоне концентраций не наблюдается, однако образцы с большим содержанием Eu^{3+} ($x_{\text{Eu}} = 0.25, 0.3$) содержат примесь BiVO_3 .

1 Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Бораты кальция-висмута в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 1. С. 76–81.

2 Krzhizhanovskaya, M.G.; Bubnova, R.S.; Egorysheva, A.V.; Kozin, M.S.; Volodin, V.D.; Filatov, S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a novel oxoborate $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1260–1264.

3 Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor–ТТТ) // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.

4 Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука. 2008.

Терморентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа поддержана грантом РФФИ (№ 18-03-00679).

НОВЫЕ БОРОСИЛИКАТЫ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Южно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.

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

yukhno.valentina@gmail.com

В системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ранее были структурно охарактеризованы три боросиликата: метастабильные минералы данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и высокотемпературная модификация синтетического боросиликата $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [1]. Также упоминались соединения составов $5\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $11\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, но достоверные структурные данные отсутствовали. В настоящей работе осуществлен синтез, допирование ионами редких земель ($\text{REE} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) и исследование кристаллического строения, термических и оптических свойств боросиликатов системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Нами определена кристаллическая структура полиморфа $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [2] по монокристалльным рентгендифракционными данным в моноклинной сингонии, пр. гр.

$P2_1/m$. Структуры α - и β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ похожи, основным отличием является ориентационное упорядочение боросиликатных групп TO_x в β -модификации, приводящее к формированию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$. Исследовано термическое поведение $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: обнаружен обратимый фазовый переход I рода $\beta_{\text{мон}} \leftrightarrow \alpha_{\text{ромб}}$, происходящий со скачком объема.

По данным рентгенографии в рядах твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($0 < x < 0.5$) при увеличении концентрации REE ($\text{REE} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) происходит полиморфное превращение моноклинная фаза \leftrightarrow ромбическая фаза: при $x < 0.1$ кристаллизуются твердые растворы подобные β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, тогда как при дальнейшем росте содержания допанта, структуры подобны ромбическому полиморфу α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Кристаллические структуры $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ с $x = 0.2$ и 0.3 уточнены по данным рентгеновской монокристаллической дифракции в ромбической группе $Pnma$ до $R = 0.051$ и 0.057 , соответственно [3].

Впервые определена кристаллическая структура боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, обнаруженного ранее [4]: моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. [5]. Полное описание дифракционной картины возможно с использованием шести моноклинных доменов. Кристаллическая структура подобна структуре минерала сперрита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ и состоит из каркаса полиэдров $[\text{CaO}_5]$ and $[\text{CaO}_6]$, в полостях которых расположены изолированные $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$ группы.

1. Véron E., Garaga M., Pelloquin D., Cadars S. Synthesis and Structure Determination of $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$: A New Calcium Borosilicate // Inorg. chem. 2013. V. 52. №. 8. P. 4250–4258.

2. Бубнова Р.С., Волков С.Н., Юхно В.А., Кржижановская М.Г. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, фазовый переход и термическое расширение обеих модификаций // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 483-494.

3. Yuhno V., Bubnova R., Povolotskiy A. et al. Novel solid solutions of $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x\text{B}_2\text{SiO}_8}$: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties // Solid State Sci. 2018. V. 83. P. 82-89.

4. K. Suzuki, I. Hira, Study on the system of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ // J. Ceram. Assoc. Jpn. 1970. V.78. P.189.

5. Volkov S., Yuhno V., Bubnova R., Shilovskikh V. β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$: Six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion 2018, Z. Kristallogr. Cryst.Mat. V. 233(6).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ РДМИ и ОЛМИВ. Авторы признательны к.г.-м.н Кржижановской М.Г., д.ф.-м.н. Поволоцкому А.В. и к.ф.-м.н. Колесникову И.Е. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00887.

АЛФАВИТНЫЙ

УКАЗАТЕЛЬ

А

Агафонова Д.А.	11
Александрова Ю.В.	28
Аликина Ю.А.	12, 56
Антропова Т.В.	74
Антуганов Д.О.	13
Арсентьев М.Ю.	14
Архипова В.А.	15

Б

Бабкина А.Н.	11
Балабанов С.В.	18, 83
Балабанова Е.А.	19
Баньковская И.Б.	94
Баракова Н.В.	61
Белов А.А.	20
Беспрозванных Н.В.	51, 90
Бирюков Я.П.	21
Бобрева Л.А.	22
Богданов С.П.	46
Богданова А.А.	23
Богданова А.Д.	24
Бочарова В.А.	26, 104
Бочковский С.Л.	28
Бразовская Е.Ю.	29
Брюхов Р.Р.	31
Бубнов Д.А.	34
Бубнова Р.С.	5, 21, 35, 115, 116, 118, 119, 120
Буслаев Г.С.	34, 67

В

Васенева И.Н.	64, 89
Вишневская Т.А.	76
Волков С.Н.	5, 35, 120
Вошиков В.И.	36

Г

Гаврилова Д.А.	38, 39
Гаврилова М.А.	38, 39
Гатина Э.Н.	40, 41, 45, 53, 70, 85, 95
Гирсова М.А.	43
Главинская В.О.	20
Глебова И.Б.	36
Година Е.П.	44
Головина Г.Ф.	43
Голубева Н.К.	67
Голубева О.Ю.	29, 56, 110
Гордеев А.Н.	93
Горобцов Ф.Ю.	26, 104
Городецкая В.В.	45
Грачева К.Ю.	47
Гусаров В.В.	70

Д

Демина С.В.	116
Добровольская И.П.	85
Долгин А.С.	46, 101
Драньков А.Н.	47
Дюскина Д.А.	48

Е

Евстропьев С.К.	103
Емельянова К.А.	50
Ермакова Л.Э.	74
Ершов Д.С.	51

З

Зайферт Р.В.	53
Земская Н.В.	64
Зырянова К.С.	11

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>И</i>		Мальцева В.Е.	85
		Мальцева Н.В.	76
Ибрахим М.Н.Г.	61	Мартаков И.С.	88, 89
Иванова А.Г.	77	Масленникова Т.П.	40, 41, 45, 53, 70, 85, 95
<i>К</i>		Матвеева А.Н.	23
Кадникова О.Ю.	54	Матросова А.С.	86
Калашникова Т.А.	12, 56	Мацкевич А.И.	47
Калинина М.В.	14, 48	Михайлов В.И.	88, 89
Кипрова Н.С.	57	Морозов Н.А.	90
Кириллова А.А.	60	Мотайло Е.С.	92
Климова А.	61	Мякин С.В.	111
Коваленко А.С.	62	<i>Н</i>	
Коваль Л.А.	64	Нагорнов И.А.	93
Колесников А.Ф.	93	Надпорожский М.А.	13
Колобов А.Ю.	65	Назаровская Д.А.	72
Коловертнов Д.В.	94	Николаев А.М.	62
Кондратенко Ю.А.	5, 13, 54, 57, 67, 79	Николаев А.Н.	94
Конон М.Ю.	69	Новоселов Е.С.	117
Коробанова А.О.	72	Нурьев Р.К.	11
Котова М.Е.	70	<i>О</i>	
Кочина Т.А.	54, 57, 79	Осипов А.В.	73, 81
Кошечкина Е.Д.	72	<i>П</i>	
Криворучко Ю.А.	73	Павлушков П.И.	95
Кривошапкин П.В.	72	Панаева М.А.	96
Кривошапкина Е.Ф.	61	Папынов Е.К.	20, 47
Кузнецов Н.Т.	105	Патрушев Д.А.	97
Кузнецова А.С.	74	Перевислов С.Н.	7
Куницына В.Д.	76	Полякова И.Г.	69
Куриленко Л.Н.	43	Пономарева Е.А.	100
<i>Л</i>		Пономарева М.А.	101
Лёзов Д.В.	79	Попков В.И.	23
Лёзова О.С.	77	Проскурина О.В.	82
Ловцова О.Ю.	81	Пчёлкина К.П.	24
Ломакин М.С.	82	<i>М</i>	
Лопатин С.И.	50, 96	Макогон А.И.	18, 83

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Р

Рыбина С.А. 102

С

Саратовский А.С. 86, 103

Севастьянов В.Г. 105

Семенова Е.А. 69

Симоненко Е.П. 105

Симоненко Н.П. 26, 93, 104, 105

Симоненко Т.Л. 26, 104

Синельщикова О.Ю. 51, 90

Сироткин А.А. 41, 82

Ситников П.А. 64, 89

Соколова А.Н. 106

Субботин Д.И. 15, 44, 60

Сычев М.М. 18

Сычева Г.А. 65

Т

Теневич М.И. 107

Тимошенко М.В. 109

Тихонов П.А. 14

Торлопов М.А. 89

Тюрнина Н.Г. 19

У

Ульянова Н.Ю. 110

Ф

Федоренко Н.Ю. 48, 101, 111

Федорова А.В. 97, 100

Филатов С.К. 21, 115, 118

Фирсова В.А. 107

Фищев В.Н. 107

Франк В.М. 111

Х

Хорев В.А. 112

Ч

Чаркин Д.О. 35

Черепкова И.А. 39

Ш

Шабалкин И.Д. 117

Шаблинский А.П. 115, 116, 119

Шаталкина И.В. 92, 117

Шилова О.А. 36, 62, 77

Шичалин О.О. 20

Шорец О.Ю. 118

Шугуров С.М. 50, 96

Ю

Юрьев А.А. 119

Южно В.А. 120

**Сборник тезисов докладов
XVII Молодежной научной конференции, школы молодых ученых**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Верстка и оформление: Федоренко Н.Ю.

Подписано в печать 04.12.2019 г.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 7,6. Тираж 30 экз.
Заказ № 5237.

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
<http://www.lemaprint.ru>

