

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2014**



**ИХР РАН**



**Третья международная конференция стран СНГ**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

---

**Международная молодежная научная школа**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**8-12 сентября 2014 г.  
г. Суздаль, Россия**

Федеральное агентство научных организаций  
Российская академия наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Научный совет РАН по керамическим материалам  
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Chemistry and Biotechnology

## **Третья международная конференция стран СНГ**

**“Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений,  
гибридных функциональных материалов и дисперсных систем”**

**«Золь-гель 2014»**



**8-12 сентября 2014 г.  
г. Суздаль, Россия**

## Оргкомитет

### Председатели организационного комитета:

академик Шевченко В.Я. (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург)  
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, г. Иваново)

### Зам. председателя организационного комитета:

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, г. Иваново).

проф. В.П. Афанасьев (СПб ГЭТУ ЛЭТИ, С-Петербург)  
д.х.н. Н.И. Бакланова (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)  
чл.-корр. РАН Бойнович Л.Б. (ИФХЭ РАН, Москва)  
д.х.н. Ю.Л. Зуб (ИХП НАНУ, Киев, Украина)  
д.х.н. В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. В.Г. Ильин (ИФХ НАНУ, Киев, Украина)  
д.х.н. Ш.С. Иткулова (ИОКЭ АН РК, Алматы, Казахстан)  
д.х.н. Б. Кабулов (ГТУ, Ташкент, Узбекистан)  
д.х.н. А.М. Калинин (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманская область, г. Апатиты)  
проф. В.Г. Кесслер (Упсала, Швеция)  
проф. С.Д. Кирик (СФУ, Красноярск)  
д.х.н. В.В. Козик (ТГУ, г. Томск)  
чл.-корр. НАНУ Б.Ю. Корнилович (ИСПЭ НАНУ, Киев, Украина)  
академик РАН Н.Т. Кузнецов (ИОНХ РАН, Москва)  
чл.-корр. НАНУ С.Я. Кучмий (ИФХ НАНУ, Киев, Украина)  
чл.-корр. РАН А.В. Лукашин (МГУ, Москва)  
д.т.н. А.Н. Мурашкевич (БГТУ, Минск, Беларусь)  
чл.-корр. РАН А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманская область, г. Апатиты)  
академик РАН В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. Е.Н. Подденежный (ГГТУ, Гомель, Беларусь)  
к.х.н. Л.И. Подзорова (ИМЕТ РАН, Москва)  
д.т.н. С.Е. Порозова (НЦ ПМ ПГТУ, Пермь)  
академик РАН К.А. Солнцев (ИМЕТ РАН, Москва)  
академик НАНУ В.В. Стрелко (ИСПЭ НАНУ, Киев, Украина)  
д.х.н. Ю.В. Савельев (ИХВС НАНУ, Киев, Украина)  
чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянов (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. Б.Б. Троицкий (ИМОХ РАН, Москва)  
академик РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. А.Г. Хачатрян (ЕГУ, Ереван, Армения)  
д.х.н. Н.А. Шабанова (РХТУ, Москва)  
д.х.н. О.А. Шилова (ИХС РАН, С-Петербург)  
чл.-корр. РАН Ю.А. Щипунов (ИХ ДВО РАН, Владивосток)

### Локальный оргкомитет

Алексеева О.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Виноградов А.В. (СПбГУ ИТМО, Санкт-Петербург)  
Герасимова Т.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)  
Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Краев А.С. (ИХР РАН, Иваново)  
Куликова Л.Б. (ИХР РАН, Иваново)

Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)  
Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)  
Редозубов А.А. (ИХР РАН, Иваново)  
Родионова А.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
Рыбкин В.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

Федеральное агентство научных организаций  
Российская академия наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Научный совет РАН по керамическим материалам  
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Chemistry and Biotechnology

**Международная молодежная научная школа  
«Золь-гель синтез функциональных наноматериалов»**



**8-12 сентября 2014 г.  
г. Суздаль, Россия**



Конференция и школа проводятся при участии и поддержке:



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Федеральное агентство научных организаций



Российская академия наук



ИХР РАН

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН



Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН



Ивановский государственный химико-технологический университет



Научный совет РАН по керамическим материалам



Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



Swedish University of Agricultural Sciences,  
Department of Chemistry and Biotechnology



Российский фонд фундаментальных исследований



Royal Society of Chemistry and RSC Advances



ООО "Фотокор"



ООО «Термо Техно»

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:

Российский фонд фундаментальных исследований  
(Гранты РФФИ 14-03-20077\_Г и 14-33-10050\_мол\_г)

## ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И КАК ОНО ОБРАЗУЕТСЯ ?

Шевченко В.Я.

*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, Санкт-Петербург,  
наб. Макарова, д. 2, Shevchenko@isc.nw.ru*

Если обратиться к различным современным справочникам и учебникам, то можно найти такие определения вещества.

**Вещество – это форма материи; в отличии от поля, обладающее массой покоя.**

**Вещество – разновидность материи, которая содержит число химических частиц (атомов) от 10 в 15 степени и больше.**

В химии под индивидуальным химическим веществом понимают набор атомов, связанных друг с другом по определённому закону. Признаками, характеризующими химическое вещество, являются его качественный состав (атомы элементов), количественный состав (число атомов каждого элемента), химическая связь между атомами и их взаимное расположение. Совокупность всех этих признаков необходима и достаточна для характеристики сущности химического вещества. Таким образом, для характеристики химического вещества необходима и достаточна структурная формула или его химическая структура. Межатомное взаимодействие является базовым принципом образования вещества. Из вышесказанного следует, что в рамках использованных определений, размеры пространства, в которых формируется вещество, составляют от одного до сотен нанометров. Это, собственно говоря, и есть область «нано». Стремление атомов к наиболее плотному расположению в пространстве является основным геометрическим фактором, которым обычно объясняют строение металлов. Вместе с тем, этот принцип обычно применяется в структуре кристаллов в целом (модель плотнейшей упаковки), без анализа механизмов возникновения макроструктуры из наноразмерных объектов. Малые частицы (наночастицы) взаимодействуют друг с другом также активно, как и на атомном уровне, с сохранением мотивов строения, т.е. когерентно. Найдены биологические примеры кластерирования клеток в сферических оболочках с неожиданным КЧ, 5, 6 и 7. А именно, водоросль вольвокс один из простейших многоклеточных организмов представляет собой сферическую оболочку, сложенную в основном семиугольными, шестиугольными и пятиугольными клетками, то есть, клетками, имеющими семь, шесть или пять соседних; в каждой «вершине» сходятся три клетки. Бывают экземпляры, у которых есть и четырёхугольные, и восьмиугольные клетки, но биологи заметили, что если таких «нестандартных» клеток (менее, чем с пятью и более, чем с семью) сторонами нет, то пятиугольных клеток всегда ровно на двенадцать больше, чем семиугольных (всего клеток может быть несколько сотен и даже тысяч). Это утверждение следует из известной формулы Эйлера. Особую роль в иерархическом строении природы играют вирусы. Общую математическую теорию строения вирусов капсидов создал Стен Андерсон. В основу теории положена фундаментальная конфигурация – усечённый додекаэдр. Были описаны все структуры капсидов от мельчайших до самого большого (всего вирусов около 102) с помощью фундаментальных теорем алгебры, в комбинации с экспоненциальной шкалой. Ещё одним аспектом связи живого и неживого вещества является проблема углеродных и кремниевых соединений и молекул в объектах природы. Процесс фоссилизации или окремнения организмов во многом ещё не ясен и не воспроизводится в лабораториях. Фоссилизации обычно подвергаются только скелетные образования животных и ткани растений. Такие структурные формы могут входить не только в состав живого вещества, но и растений, в т.ч. простейших. Диатомовые водоросли или диатомеи (Diatomeae, или Bacillariophyta), - одни из самых распространённых на земном шаре организмов, появились около 120 млн. лет тому назад и насчитывают примерно 15 тыс. видов. Максимальная скорость размножения диатомовых настолько велика, что они за 16,8 сут. могли бы заполнить всю поверхность земного шара. Диатомовые примечательны тем, что усваивают соединения кремния и составляют из них оболочку-панцирь удивительно красивой формы. Разнообразие форм оболочек положено в основу классификации диатомовых. Химический состав диатомовых очень своеобразен и резко отличается от состава других водорослей. Из проведённого рассмотрения следует структурная общность объектов природы, особенно находящихся в стадии формирования из атомов в макроскопические размеры. Не найдено исключений из большого числа проанализированных структур неорганических, органических веществ, водорослей, растений, вирусов и других объектов. Для большинства веществ построение начинается с фундаментальных конфигураций, затем образуются кластеры, из которых и собирается структура. Иерархическое построение является базовым принципом, независимо от того, будет ли в целом структура периодической или аperiodической. Область пространства, в котором вещество формируется, составляет десятки, сотни нанометров, при этом несущественным является тип геометрии пространства, так как в малом все геометрии эквивалентны.

**SOLUTION CHEMISTRY OF METAL AND METAL OXIDE NANOMATERIALS –  
CONSEQUENCES FOR INTERACTIONS WITH LIVING CELLS AND USE IN BIO-IMAGING AND  
DRUG DELIVERY**

Kai E. Wilkinson<sup>1</sup>, Gulaim A. Seisenbaeva<sup>1,2</sup>, Vadim G. Kessler<sup>\*1,2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Biotechnology, BioCenter, Swedish University of Agricultural Sciences,  
Box 7015, 75007 Uppsala, Sweden;*

<sup>2</sup>*CaptiGel AB, Virdings allé 32B, 754 50 Uppsala, Sweden*

Nucleation of metal and metal oxide nanoparticles in the hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel synthesis in organic media occurs in the form of nano size molecular species displaying a pronounced core-shell structure. The well-ordered and often crystalline core bears an imprint of the corresponding densely packed solid phase, while the shell is amorphous and contains residual organic ligands inherited from the precursor molecules. Exploiting the insight into reaction mechanisms it is possible to control the size and shape of the resulting particles as well as their hydrophilicity and hydrophobicity and also surface reactivity. Solvothermal synthesis offers generally much better crystallinity than the room temperature one. Crystallinity has then a pronounced effect on both surface interactions of the produced particles and their solution and chemical stability in the environment and in biological systems.

In the present contribution we will focus on formation and surface interactions with biomolecules of three important classes of potentially biocompatible nanomaterials – small nanoparticles of Platinum Group Metals [1], Magnetic Iron Oxides [2], and Rare Earth Element based Perovskite Oxides [3]. Their aggregation, solution stability and surface complexation with model drug substances will be discussed in connection with possible applications as agents in optical and magnetic bio-imaging and as drug delivery vehicles.

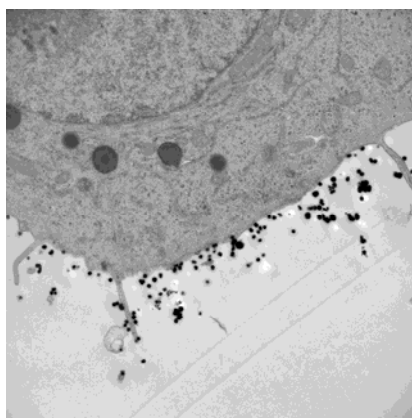


Fig. 1: Interaction of a A549 alveolar cell with Pd nanoparticles

1. K. Wilkinson, L. Palmberg, M. Kupczyk, B. Fadeel, P. Gerde, G.A. Seisenbaeva, S.E. Dahlen, V.G. Kessler, *ACS Nano* **2011**, 5, 5312-5324.
2. K.E. Wilkinson, B. Ekstrand-Hammarström, L. Ahlinder, K. Guldevall, R. Pazik, L. Kępiński, K.O. Kvashnina, S. Butorin, H. Brismar, B. Önfelt, L. Österlund, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *Nanoscale* **2012**, 4, 7383-7393.
3. R. Pazik, R. Andersson, L. Kępiński, V.G. Kessler, J.M. Nedelec, G.A. Seisenbaeva, , *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 9850-9860.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
С КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ**

Зуб Ю.Л.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина  
zub\_yuriy@isc.gov.ua*

В 1991 г. мы опубликовали расширенные тезисы [1], которые положили начало работы созданной в Институте химии поверхности АН Украины группы в области химии и технологии золь-гель процессов. Несколько раньше вышла монография Слиняковой И.Б. [2], в которой обобщались результаты ее научной группы по изучению полисилоксановых ксерогелей с гидрофобным поверхностным слоем. Стало ясно, что, используя реакцию гидролитической поликонденсации алкоксисиланов

(гидролитический вариант золь-гель метода), можно получать новые классы материалов с уникальным свойствами. Среди них особое внимание привлекали гибридные материалы, содержащие в поверхностном слое комплексообразующие группы [3-5]. В этом сообщении рассмотрены достижения киевской группы в вышеупомянутом направлении.

Основными достоинствами золь-гель метода являются его одностадийность, «мягкие» условия протекания реакции гидролитической поликонденсации и возможность использования многокомпонентных систем. Появляется возможность создания новых материалов не только с моно-, но и многофункциональным поверхностным слоем. При этом этот слой может содержать не только комплексообразующие группы, но и функциональные группы иной природы. Следовательно, появляется возможность более тонко «настраивать» свойства поверхностного слоя, исходя из поставленной задачи. Однако для эффективного решения многих задач имеет значение не только состав, строение этого слоя и его гидролитическая и термическая устойчивость, но и наличие развитой пористой структуры в образующихся материалах. Поэтому необходимы сведения о факторах, которые влияют на их структурно-адсорбционные характеристики. Наличие сведений об этих факторах позволяет вести синтез новых гибридных органо-неорганических материалов с наперед заданными пористыми параметрами. Но для установления упомянутых зависимостей необходимы также данные о составе и строении образующихся гибридных материалов, которые можно получить с помощью физических методов. Реализация указанного выше подхода детально рассмотрена в этом сообщении на многочисленных примерах.

Автор благодарит ГЦНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42) за частичную финансовую поддержку этих исследований.

1. T. N. Yakubovich, Yu. L. Zub, A. A. Chuiko, G. P. Potapov. *Proc. 7th Int. Symp. Heterog. Catal., Bourgas (Bulgaria)*, 1991, **1**, 551-556. Yu. L. Zub, L. S. Kovaleva, B. V. Zhmud', S. N. Orlik, I. Uzuniv, D. Simeonov, D. Klisurski, L. Teocharov. *Proc. 7th Int. Symp. Heterog. Catal., Bourgas (Bulgaria)*, 1991, **1**, 567-571.
2. И.Б. Слинякова, Т.И. Денисова. *Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение*. Киев, Наукова думка, 1988, 192 с.
3. Л.П. Финн, И.Б. Слинякова, М.Г. Воронков и др. *ДАН СССР*, 1977, **235**, 1426-1429.
4. I.S. Khatib, R.V. Parish. *J. Organomet. Chem.*, 1989, **369**, 9-16. R.V. Parish, D. Habibi, V. Mahammadi. *J. Organomet. Chem.*, 1989, **369**, 17-28.
5. E. Lindner, A. Bader, H.A. Mayer. *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3783-3785.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНО-ТИТАНАТНЫХ И ЭПОКСИДНО-СИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ «МЯГКИЕ БИОЦИДЫ»

Шилова О.А.<sup>1,2</sup>, Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Синельников А.А.<sup>3</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>4</sup>, Иванов В.К.<sup>4</sup>, Зеленская М.С.<sup>5</sup>, Власов Д.Ю.<sup>5</sup>, Маругин А.М.<sup>5</sup>, Франк-Каменецкая О.В.<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

С течением времени под действием неблагоприятных климатических условий, биоповреждений и в результате техногенной деятельности человека происходит неизбежное разрушение уникальных памятников культуры даже таких, казалось бы, незыблемых сооружений, как Египетские пирамиды. Эта проблема вызывает глубокую озабоченность у мирового сообщества [1]. Среди первостепенных задач по защите зданий и сооружений не теряет своей актуальности разработка новых покрытий для защиты поверхности камня от загрязнений и биодegradации. В течение нескольких десятков лет для защиты зданий и сооружений из камня используют методы гидрофобизации поверхности камня с помощью кремнийорганических соединений; в лакокрасочные композиции вводят биоциды, уничтожающие биодеструкторы. Однако в последние годы наметилась тенденция к отказу от сильнодействующих ядовитых веществ и к формированию на поверхности покрытий, позволяющих камню «дышать».

Наш научный коллектив, который состоит из специалистов в разных областях науки, разработал и исследовал ряд материалов и покрытий, получаемых по золь-гель технологии, ингибирующих рост плесневых грибов [1-3]. Основная идея заключается в отказе от использования добавок жестких биоцидов. Вместо токсичных биоцидных добавок мы вводим в золь-гель композиции, так называемые,



«мягкие биоциды», оказывающие минимальную нагрузку на окружающую среду. Это различные фотосенсибилизирующие вещества, способные вырабатывать озон и другие активные формы кислорода под действием ультрафиолетового облучения, а также детонационный наноалмаз. Для закрепления на поверхности камня нами были разработаны эпоксидно-силоксановые и эпоксидно-титанатные золь-гель композиции, из которых формируются не портящие поверхность камня покрытия. В докладе будут представлены данные исследований структуры и состава получаемых покрытий, а также их каталитической и биологической активности, в том числе результаты долговременных наблюдений, осуществленных в полевых условиях.

1. Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu., Shilova O.A. / Minerals as Advanced Materials II /Ed. S.V. Krivovichev/ Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, 401-413.
2. Пат. 2382059 РФ. Композиция для получения биологически стойкого покрытия /Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М. и др./заявл. 21.08.2008; опубл. 20.02.2010, Бюл. № 5. 7с.
3. Хамова Т.В., О.А. Шилова, Власов Д.Ю. и др. Неорг. матер., 2012, 48, 7. 803-810.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Агафонов А.В., Захаров А.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, г. Иваново*

*E-mail:ava@isc-ras.ru*

Разработка материалов, обладающих качественно новыми свойствами, позволяющими реализовывать новые, недостижимые с позиций традиционной технологии показатели, является актуальной задачей. Среди многообразия материаловедческих направлений, создание новых функциональных и умных материалов является наиболее перспективным для развития нанотехнологий. Качественный прорыв в данной области связан с развитием методов массового синтеза наноматериалов, обладающих необходимыми для практического применения свойствами. Наиболее интересным и перспективным подходом к созданию функциональных и умных наноматериалов является золь-гель технология. Данная технология базируется на реакциях гидролиза, гомо- и гетерополиядерного комплексообразования, полимеризации и поликонденсации в растворах с формированием системы золя и последующим ее переходом в гель. Вместе с тем, несмотря на то, что золь-гель технология является достаточно простым методом получения наноматериалов, для получения пригодных к практическому использованию продуктов классического «золь-гель подхода» недостаточно. В докладе рассмотрены аспекты «функционализации» золь-гель материалов с целью придания им набора свойств, необходимых для практического применения. Сюда отнесены:

- приемы классической золь-гель технологии- влияние pH и соотношений прекурсор/растворитель на свойства формируемых наноматериалов;
- использование принципов супрамолекулярной самосборки и самоорганизации материалов на поверхностях молекулярных и нанощаблонов с целью получения мезопористых материалов;
- допирование золь-гель матриц наночастицами металлов и магнетиков.

В докладе рассмотрены возможные области применения функционализированных наночастиц- в качестве модификаторов для получения биоактивного самоочищающегося текстиля, перспективных магнетиков, материалов для спинтроники и фотокатализаторов, электропроводной оптически прозрачной керамики, наполнителей электрореологических жидкостей.

Характерной особенностью демонстрируемых функциональных наноматериалов является низкотемпературный - безобжиговый метод их получения с помощью золь-гель технологии.

*Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ 14-03-00502*

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ КАК КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ**

Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т.

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

*v\_sevastyanov@mail.ru*

Создание новых образцов современной техники, прежде всего авиационной, космической и специальной (в том числе и прежде всего, способной работать при гиперзвуковых скоростях), тесно связано с развитием материаловедения, созданием новых конструкционных материалов и покрытий, способных применяться в более жестких условиях – при повышенных температурах, в кислородсодержащей

атмосфере, под воздействием высокоэнтальпийных потоков ионизированного воздуха, при высоких механических нагрузках. Особенно сейчас необходима разработка сверхвысокотемпературных материалов и защитных покрытий, позволяющих эксплуатировать изделия при температуре выше 2000°C, в том числе в составе материалов, армированных непрерывными углеродными волокнами, и материалов на основе карбида кремния. Круг веществ, являющихся перспективными компонентами для таких материалов, ограничен; прежде всего, это оксиды с температурами плавления выше 1900-2500°C и соединения, обладающие максимальными из известных температурами плавления – карбиды тантала, гафния, циркония, титана, сложные карбиды на их основе – температуры плавления 3000-4000°C. Получение данных соединений в низкоразмерном состоянии позволит при минимальном модифицировании технологии создания целевых материалов достигать желаемые характеристики, например, равномерности распределения компонентов по объему композитов, что приведет к улучшению механических свойств.



Разработаны золь-гель методы для синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов и карбидов в виде наноструктурированных порошков, тонких пленок и матриц композиционных материалов, перспективных для применения в экстремальных условиях.

### **БИМОДАЛЬНЫЕ МЕЗО/МАКРОПОРИСТЫЕ СИЛИКАТЫ НА ОСНОВЕ SBA-15, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ**

Щипунов Ю.А., Постнова И.В.  
*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток*

Мезопористые силикатные материалы с регулярной структурой, имеющие высокоразвитую поверхностную площадь, представляют большой интерес для создания различных функциональных материалов. Их эффективное применение ограничивает плохая доступность большей части наноразмерных пор. Указанная проблема решается введением макропор, по которым осуществляется подвод/отвод веществ к мезопорам, их функционализация и регенерация. Предложены разные подходы для формирования бимодальных иерархически структурированных материалов, кратко рассмотренные в докладе. Основное внимание уделяется синтезу в режиме фазового расслоения темплата, образованного поверхностно-активными веществами или блочными сополимерами. В качестве основы служит силикат на основе SBA-15. В докладе рассматривается новый подход. Регулирование иерархической структуры проводится смесью двух прекурсоров. Один из них, тетраakis(2-гидроксиэтил)ортосиликат, характеризуется хорошей совместимостью с триблоксополимером P123. Он способствует образованию гексагональной жидкокристаллической матрицы, позволяя получить мезопористые материалы с регулярной структурой [1]. Второй прекурсор, содержащий метильную группу, обуславливает фазовое расслоение. Установлено, что изменение соотношения концентраций двух прекурсоров в смеси сказывается на характере фазового расслоения, механизм которого может меняться от спиноподобного к бимодальному. Это обуславливает формирование бимодальных материалов с различной иерархической структурой, охарактеризованных с помощью совокупности физико-химических методов - просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, азотной и ртутной порометрии.

1. Постнова И. В., Chen L.-J., Щипунов Ю. А. Коллоидн. Ж. Т. 75. С. 255. 2013.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Козик В.В., Иванов В.К.

Томский национально-исследовательский государственный университет  
vkozik@mail.ru

Использование СВЧ-излучения открывает перспективы создания новых технологических приемов получения наноструктурных материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками. В ряде химических процессов воздействие микроволнового излучения на химическую систему может оказаться значительно эффективней, чем классический термический метод. В работе представлены возможности получения наноразмерных материалов при воздействии СВЧ-излучения в газообразных, жидкофазных и твердофазных средах.

Получение наноструктурных материалов из газовой фазы осуществлялось по инновационной технологии, разработанной для переработки попутного природного газа плазменным пиролизом в СВЧ реакторе. Существенным отличием является минимизация материальных и энергетических затрат. В лабораторной установке достигнуты следующие технические показатели: КПД использования СВЧ энергии не менее 40%, энергозатраты – 100 квт-час на килограмм углерода. Для получения наноразмерного углерода из углеводородных газов весьма перспективны комбинированные процессы, основанные на СВЧ воздействии на катализатор в проточном реакторе волнового типа в условиях СВЧ-разряда. В качестве продуктов конверсии выступают углерод и водород, содержащий непрореагированный метан и  $C_2$ - углеводороды (этан, ацетилен) до 4% об. Углеродный продукт обладает преимущественно наноразмерной структурой с размером частиц от 10 до 50 нм, с различным соотношением аморфного углерода и нанотрубок. В зависимости от используемых катализаторов, соотношение нанотрубок и их размер варьируется в широком интервале. Кроме наноструктурного углерода из газовой фазы можно получать наноструктурный кремний, оксиды и другие вещества запуская в реактор их летучие соединения.

Нами предложен принципиально новый метод жидкофазного синтеза широкого круга нанодисперсных функциональных материалов (в первую очередь оксидных), основанный на гидротермально-микроволновой обработке водных растворов солей металлов в присутствии гексаметилентетрамина. Сочетание крайне высокой скорости нагрева (до 50°C/мин), характерной для СВЧ-метода, с преимуществами метода гомогенного гидролиза обеспечивает достижение высокой гранулометрической однородности получаемых материалов при минимальной продолжительности синтеза (1-10 минут). Метод гидротермально-микроволнового синтеза в присутствии гексаметилентетрамина успешно опробован для синтеза широкого круга наноматериалов, включая оксид цинка, оксид железа(III), диоксид титана, диоксид церия и твердые растворы на его основе, а также слоистые гидроксосоединения РЗЭ.

Твердофазный синтез рассмотрен на примере получения пеносиликатных теплоизоляционных материалов. Перспективы применения микроволнового излучения при получении пористых полифункциональных материалов определяются принципиальными отличительными особенностями СВЧ- нагрева. Объемное поглощение СВЧ-излучения позволяет обеспечить однородный и существенно более быстрый нагрев изделий по сравнению с традиционными методами, что обуславливает его экономические и технологические преимущества. Использование СВЧ – излучения на стадии сушки и вспенивания оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры и эксплуатационные свойства пеносиликатных материалов.

## НОВЫЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Лермонтов С.А.<sup>1</sup>, Малкова А.Н.<sup>1</sup>, Сипягина Н.А.<sup>1</sup>, Страумал Е.А.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

[lermontov52@yandex.ru](mailto:lermontov52@yandex.ru), [van@igic.ras.ru](mailto:van@igic.ras.ru)

Аэрогели – это уникальные твердые мезопористые материалы, обладающие очень низкой плотностью, большой удельной поверхностью, низкой теплопроводностью, высокой термической стабильностью и т.д. Основные материалы для получения аэрогелей – оксиды кремния ( $SiO_2$ ), алюминия ( $Al_2O_3$ ), железа ( $Fe_2O_3$ ), циркония ( $ZrO_2$ ), титана ( $TiO_2$ ) и некоторые другие. Стандартные растворители для получения аэрогелей методом сверхкритической (СК) сушки – диоксид углерода ( $T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}C$ ,  $P_{кр} = 7.38\text{ МПа}$ ) или спирты – метанол ( $T_{кр} = 239.4\text{ }^{\circ}C$ ,  $P_{кр} = 8.1\text{ МПа}$ ), этанол ( $T_{кр} = 243\text{ }^{\circ}C$ ,  $P_{кр} = 6.38\text{ МПа}$ ).

Наша работа посвящена анализу влияния растворителя на свойства аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , метилтриэтоксисилана и аминопропилтриалкоксисилана. Нами исследован широкий круг новых растворителей для сверхкритической сушки, включая гексафторацетон, гексафторизопропанол [1], трифторэтанол, простые эфиры (диэтиловый и метилтретбутиловый) [2], этилацетат. Показано, что состав поверхности и свойства оксидных аэрогелей самым существенным образом зависят от применяемого растворителя. В частности, при смене растворителя, применяемого для СК сушки, удельная площадь поверхности аэрогелей изменяется в 2–4 раза. Растворитель, используемый на стадии гелирования, также сильно влияет на текстурные характеристики аэрогелей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-13-01150.*

1. S. Lermontov, A. Malkova, L. Yurkova, E. Straumal, N. Gubanova, A. Baranchikov, M. Smirnov, V. Tarasov, V. Buznik, V. Ivanov. *J. Supercr. Fluids*, 2014, **89**, 28-32.
2. S.A. Lermontov, A. N. Malkova, L. L. Yurkova, E. A. Straumal, N.N. Gubanova, A. Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov. *Mat. Lett.*, 2014, **116**, 116-119.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Парфенюк Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*evp@isc-ras.ru*

Разработка лекарственных препаратов нового поколения может осуществляться согласно двум направлениям: поиск и изучение свойств новых фармакологически активных соединений и оптимизацией свойств уже известных, применяемых клинически лекарственных препаратов. Второе направление связано с созданием систем доставки, которые позволяют преодолеть недостатки и неудобства, характерные для традиционных лекарственных форм. Особое внимание в настоящее время уделяется пористым частицам диоксида кремния, которые широко предлагаются и уже используются в качестве носителей для различных фармакологически активных веществ. Огромный интерес к пористому кремнезему обусловлен особым набором его свойств, которые делают его привлекательным для разработок улучшенных систем доставки лекарственных препаратов. В данной работе на основе исследований, проведенных в лаборатории «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», показаны возможности золь-гель метода для синтеза разнообразных мезопористых материалов диоксида кремния применительно к разработке инновационных лекарственных препаратов.

Золь-гель синтез является одним из главных способов получения разнообразных материалов пористого диоксида кремния. Этот метод синтеза дает возможность достаточно легко варьировать размер частиц, их форму, структуру, пористость, физические и химические свойства поверхности и т.д., чтобы получить материал с заданными свойствами. Диоксид кремния и его композиты с биоактивными веществами могут быть получены в «мягких» условиях, т.е. при комнатной температуре, без использования химически «жестких» реагентов, что особенно важно для синтеза материалов медицинского назначения.

Богатые возможности золь-гель синтеза позволили разработать перспективные носители для доставки иммуномодулятора ГМДП (глюкоаминилмурамилдипептид) и сосудорасширяющего вещества молсидомин на основе пористых наночастиц диоксида кремния. ГМДП имеет низкую биодоступность (7-13%), а традиционная лекарственная форма молсидомина не обладает пролонгированным контролируемым высвобождением. Золь-гель методом были синтезированы разнообразные материалы мезопористого аморфного диоксида кремния и их композиты с лекарственными веществами. С помощью комплекса физико-химических методов исследования и биологических тестов был подобран оптимальный носитель для иммуномодулятора ГМДП, который обеспечивает адресную доставку лекарственного вещества в клетки-мишени и способствует увеличению биодоступности препарата (Гранты РФФИ 09-03-97513; 12-04-97528). В докладе показана перспективность использования мезопористых наночастиц диоксида кремния для создания новой формы лекарственного препарата молсидомин с пролонгированным контролируемым высвобождением.

## МЯГКИЙ ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В ГЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕ

Михайлов О.В.<sup>1</sup>, Казымова М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

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

[ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)

Формирование макроциклических металлохелатов с использованием процессов темплатного синтеза или «самосборки» достаточно давно является одним из ключевых направлений современной координационной химии [1], а также бурно развивающейся в последние годы молекулярной нанотехнологии с ее основной концептуальной идеей создания целевого объекта по принципу «снизу вверх» [2]. Согласно [3-6], удобной средой для реализации целого ряда процессов темплатного синтеза являются тонкослойные гель-иммобилизованные матрицы на основе низкомолекулярного полипептида – желатина (GIM) с межмолекулярными полостями наноразмерного масштаба, которые могут выступать как в роли «молекулярных нанореакторов», так и в качестве своеобразных «ловушек» для различных химических соединений. При протекании химических реакций в подобных специфических условиях имеет место предварительное снижение энтропии реакционной системы и как следствие – существенное расширение тех температурных диапазонов, в которых эти реакции оказываются термодинамически разрешенными. Благодаря этому в GIM становится возможным осуществление целого ряда таких химических процессов, которые не реализуются в растворах и твердой фазе; одним из них является темплатный синтез разнообразных макроциклических металлохелатов в т.н. «мягких» условиях (т.е. при 20-25°C и нормальном атмосферном давлении) [5,6]. Конечным его результатом является возникновение специфических фаз, слагающихся, как правило, из наноразмерных частиц различных металлокомплексов или продуктов их дальнейших превращений (например металлоксидов), которые могут служить «действующим началом» новых гибридных наносистем и материалов.

В настоящем докладе детально рассмотрены и проанализированы специфические аспекты мягкого темплатного синтеза ряда необычных макротри- и макротетрациклических металлохелатов *d*-элементов, протекающего ТОЛЬКО в гелевой матрице при контакте желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) *d*-элементов с водными растворами хелатообразующих азот-, кислород-, серусодержащих и моно- или дикарбонильных органических соединений, выполняющих роль своеобразных «строительных блоков» в процессе «самосборки» этих металлохелатов, а также последующих реакций получения из них металлоксидов, металлосульфидов или же элементарных металлов.

1. А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский, Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Ростов-на-Дону, ЛаПО, 2000. 355 с.
2. I.L. Eremenko. *Nanotechnologies in Russia*, 2008, **3**, 2-18.
3. О.В. Михайлов. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М., Научный Мир, 2004. 236 с.
4. O.V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.*, 2008, **61**, 1333-1384.
5. O.V. Mikhailov. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **394**, 664-684.
6. O.V. Mikhailov. *Nano Reviews*, 2014, **5**, 21485; режим доступа <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v5.21485>

## MOLECULAR MECHANISMS IN PRECURSOR-DIRECTED SOFT CHEMISTRY SYNTHESIS OF METAL, METAL OXIDE AND METAL CHALCOGENIDE NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES

Kessler V.G.<sup>1,2</sup>, Seisenbaeva G.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Biotechnology, BioCenter, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7015, 750 07 Uppsala, Sweden*

<sup>2</sup>*CaptiGel AB, VIRDINGS ALLÉ 32 B, 754 50 Uppsala, Sweden*

[Vadim.kessler@slu.se](mailto:Vadim.kessler@slu.se)

The lecture provides an insight into the common reaction mechanisms in Soft Chemistry processes involved in nucleation, growth and aggregation of metal and metal oxide and chalcogenide nanoparticles starting from metal-organic precursors such as metal alkoxides, beta-diketones, carboxylates and their chalcogen analogues and demonstrates how mastering the precursor chemistry permits to control the chemical and phase composition, crystallinity, morphology, porosity and surface characteristics of produced nanomaterials.

There exists a general consensus that because essentially same precursors are used in the same types of reactions, namely hydrolysis or thermolysis, in all three types of Soft Chemistry processes, occurring in gas (MOCVD and ALD), in solution (Sol-Gel) or in solid phase (MOD), their transformation into nano materials should occur according to analogous mechanisms. The level of maturity and general acceptance of the apparently common mechanistic principles is, however, strikingly different dependent both on the type of the process and the chemical identity of the produced materials. For the solution synthesis of metal chalcogenides, usually applied as and referred to as quantum dots) the ideas about solution equilibrium and heterogeneous kinetics have firmly won the ground and entered the textbooks. For the solution synthesis of metal nanoparticles they became proved and recognized quite recently, due to contributions of S. Sun et al. [1] In gas phase synthesis of metal and metal oxide thin films, especially in the ALD, the analogous mechanisms are proved experimentally but remain a topic of vivid argument. In the Sol-Gel synthesis of metal oxides in spite of unequivocal proof for the same mechanistic scenario, a belief in kinetic control of hydrolysis and polycondensation as the major driving force is still relatively widespread. The aim of the present overview (for details, please, see [2]) is to provide a clear and concise description of the common mechanistic features of different methods used in Soft Chemistry synthesis of metal based nanomaterials.

1. Y. Liu, C. Wang, Y.J. Wei, L.Y. Zhu, D.G. Li, J.S. Jiang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, S.H. Sun, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1614-1617.
2. G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *Nanoscale*, 2014 in press, DOI: 10.1039/C3NR06336D.

## ADSORBENT AND DRUG DELIVERY MESOPOROUS MATERIALS DERIVED FROM NANOSTRUCTURED METAL OXIDES

Jean-Marie Nedelec,<sup>1</sup> Vadim G. Kessler,<sup>2</sup> Gulaim A. Seisenbaeva\*,<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *CNRS UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont Université, ENSCCF, BP 10448, F-63177 Clermont-Ferrand, France*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Biotechnology, BioCenter, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7015, 75007 Uppsala, Sweden*

Porous metal oxide nanomaterials are of great interest due to their attractive properties and a broad range of applications. They are in many cases biocompatible, such as, for example, titanium dioxide certified as food colorant E171 or iron and aluminium oxides, FDA approved for intravenous applications. An attractive property of mesoporous materials is their high surface area and capacity to enhanced surface reactivity, which are of greatest interest for adsorbent and drug delivery applications. Two efficient approaches for production of metal oxides with mesoporous structure and high surface area will be presented:

1. Use of precursors carrying amphiphilic ligands for the synthesis exploiting an in situ generated micro emulsion [1];
2. Surfactant-free quick hydrothermal synthesis [2]

These two techniques allow for obtaining, for example, titanium dioxide, zirconium and hafnium dioxides, niobium and tantalum pentoxides etc. materials possessing unusual structure and properties – hierarchical porosity in the first case and high crystallinity associated with ordered mesoporosity in the second. Surface modification of the produced matrices with functional organic molecules opens approach to hybrid materials, which can either be loaded with medicines or can serve as specific adsorbents for use in such important domains



as water remediation or blood dialysis. Examples showing application of such materials, in particular, for delivery of anti-diabetes medicines will be discussed.

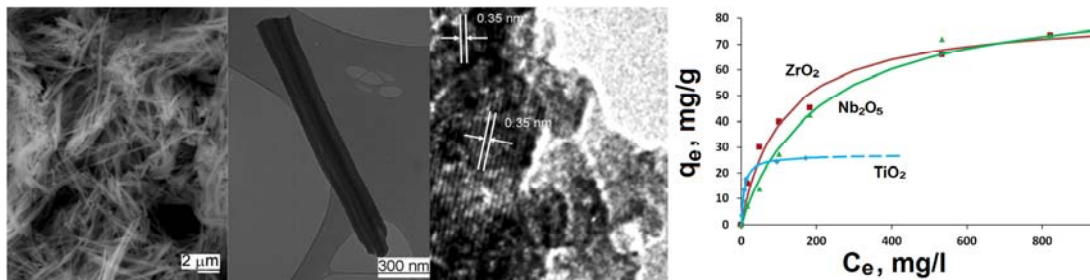


Fig. 1: Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanorods and the Langmuir isotherm for adsorption of model Cr(VI) pollutant on the different metal oxide adsorbent materials.

1. G.A. Seisenbaeva, M.P. Moloney, R. Tekoriute, A. Hardy-Dessource, J.M. Nedelec, Y.K. Gun'ko, V.G. Kessler, *Langmuir* **2010**, 26, 9809-9817.
2. G.A. Seisenbaeva, G. Daniel, J.M. Nedelec, Y.K. Gun'ko, V.G. Kessler, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20374-20380.

## THE SOL-GEL DERIVED NANOCRYSTALS FOR NANOCERAMIC MATERIALS

Wiesław Strek<sup>1</sup>, Anna Lukowiak<sup>1</sup>, Paweł Gluchowski<sup>1,2</sup>, Robert Tomala<sup>1</sup>, Dariusz Hreniak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,  
P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

<sup>2</sup>Laboratory of Materials Chemistry and Chemical Analysis, Department of Chemistry, University of Turku,  
Vätselankatu 2, FI-20014 Turku, Finland

E-mails: W.Strek@int.pan.wroc.pl; A.Lukowiak@int.pan.wroc.pl; P.Gluchowski@int.pan.wroc.pl;  
R.Tomala@@int.pan.wroc.pl; D.Hreniak@int.pan.wroc.pl

Fabrication of nanoceramics is currently a promising substitute for single crystal preparation. As compared with single crystalline materials, ceramics have several advantages such as: larger dimensions of the prepared samples, shorter time required for fabrication, lower production cost, and higher concentration of the active ions (e.g. lanthanides) introduced with uniform distribution.

Different densification methods of nanostructured ceramics are developed to achieve materials with high optical transparency. Among them, nanoceramics fabricated from powders prepared by the sol-gel technique do not require very high sintering temperatures for samples densification. Fast sintering method (up to 5 min) at a very high pressure (up to 8 GPa), with the highest temperature not exceeding 500 °C, was found to permit the densification while avoiding grain growth and resulting in transparent ceramics [1].

In this lecture, ceramic materials prepared by the low temperature high pressure sintering technique will be presented. First, the sol-gel (Pechini) synthesis method of the nanocrystals, such as yttrium aluminum garnet and magnesium aluminate spinel, will be shown. Then, the structural and optical properties of the nanomaterials before (powder) and after (ceramic) sintering will be compared. The following techniques have been used for samples characterization: absorption, FT-IR, and Raman spectroscopies, transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The luminescent properties of materials doped with lanthanide ions will be also described.

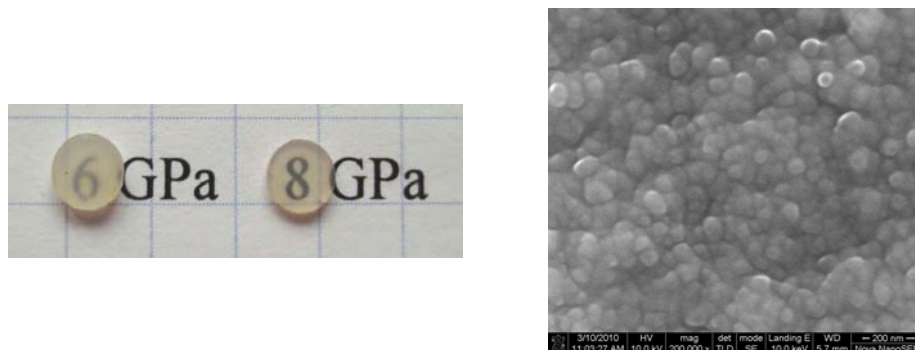


Fig. The YAG nanoceramics obtained at 6 and 8 GPa (left) and the SEM picture of ceramic obtained at 8 GPa (right).

2. R. Fedyk, D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, P. Mazur, *Opt. Mater.* **29** (2007) 1252.

## SOL-GEL APPROACHES FOR SYNTHESIS OF NEW NANOMATERIALS

Gun'ko Y.K.<sup>1, 2</sup><sup>1</sup> School of Chemistry and CRANN, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland<sup>2</sup> St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg 197101, Russia

igounko@tcd.ie

The main goal of our research is to develop sol-gel approaches for the preparation of various oxide based nanomaterials with a broad range of potential applications. Particular attention is paid to sol-gel processing of new metallorganic precursors for the preparation of magnetic iron oxide based nanocomposites. Iron alkoxides were employed as an iron source for the synthesis of magnetite nanocrystals, which were produced using controlled hydrolysis and ultrasonic treatment. The resulting nanocrystals have been analyzed and a 3-D contour plot generated, which gives a quick guide to the conditions necessary to produce particles of a required size. We consider as one of the examples one step sol-gel processing of the iron(II) alkoxide  $[\text{Fe}(\text{OBut})_2(\text{THF})]_2$  and tetraethyl orthosilicate (TEOS) at various ratios. This process has afforded new silica - iron oxide magnetic nanocomposite materials, ranging in shape from nanocrystals to nanorods depending on percentage of TEOS added. The presence of a silica shell around the nanoparticles improves their stability, magnetic characteristics, biocompatibility and provides sites for further functionalisation. The nanocomposites have been investigated by FTIR and Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Mossbauer spectroscopy, magnetization measurements, transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and energy dispersive X-Ray (EDX) analysis. These magnetic nanocomposite materials might have a number of potential applications in biotechnology, medicine (e.g. as magnetic fluids for MRI, magnetic separation), catalysis and magnetic data storage. We also present the preparation of silica and titanium dioxide based nanowires using sol-gel processing and mesoporous templates. Some *in vitro* biological and photonic applications of these new nanomaterials are demonstrated.

## ELABORATION OF FUNCTIONAL NANOPARTICULATE OXIDES

Andrei V. Kanaev

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France

E-mail: [andrei.kanaev@lspm.cnrs.fr](mailto:andrei.kanaev@lspm.cnrs.fr)

The fabrication of non-agglomerated nanoparticulate solids with an open structure is a challenging task in the field of nanotechnology and nanomaterials. Such solids permit specific size-selected physical and chemical properties and highest specific area of the active phase, by avoiding severe health problems related to undesirably nanoparticles inhalation.

We report on the process of preparation of pure, doped and composite size-selected oxide nanoparticles and, on their base, coatings, ultra-porous monoliths and organic-inorganic hybrids with highly reproducible nanoscale morphology for applications in environmental catalysis and photonics. The method is based on a controlled nucleation-growth of metal-oxo-alkoxy nanoparticles (NP) in sol-gel reactor with rapid (turbulent) micromixing, followed by their chemical deposition onto appropriate supporting materials. Nanoparticulate organic-inorganic hybrids ( $\text{TiO}_2$ -HEMA,  $\text{TiO}_2$ -MAPTMS) and inorganic composites ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ag/Au- $\text{TiO}_2$ ) will be described. These materials offer suppressed NP aggregation and permit fine optimisation of the electronic response. In particular, the nanoparticulate composites present a novel solution for catalytic media with nanoscale morphology control of the active phase.

1. R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, A. Kanaev, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 16243.
2. P. Gorbvyyi, A. Uklein, S. Tieng, M. Traore, K. Chhor, L. Museur, A. Kanaev, Nanoscale 3 (2011) 1807.
3. M. Bouslama, M. C. Amamra, Z. Jia, M. Ben Amar, O. Brinza, K. Chhor, M. Abderrabba, J.-L. Vignes, A. Kanaev, ASC Catal. 2 (2012) 1884.
4. X. Jia, M. Ben Amar, A. Astafiev, V. Nadtochenko, A. B. Evlyukhin, B. N. Chichkov, X. Duten, A. Kanaev, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 17239.
5. X. Jia, A. Vega-Gonzalez, M. Ben Amar, K. Hassouni, S. Tieng, S. Touchard, A. Kanaev, X. Duten, Catalysis Today 208 (2013) 82.

## NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE CHARACTERIZATION OF HYBRID MATERIALS

Florence Babonneau

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris  
Université Pierre et Marie Curie - CNRS - Collège de France - Paris - France  
E-mail : florence.babonneau@upmc.fr*

Organic–inorganic (O/I) materials (or hybrid materials) involve mineral and organic (including polymeric and biological) components, and can exhibit complex O/I interfaces. Hybrids are currently a major topic of research in nanoscience, and solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is obviously a pertinent spectroscopic tool of investigation. Its versatility allows the detailed description of the structure of such complex materials, not only by probing local atomic environments, but also by exploring spatial proximities between various sites.

The versatility of this spectroscopic approach relies on the fact that it is possible to play with all NMR interactions (chemical shift, scalar coupling, dipolar and quadrupolar interactions) to specifically address important structural questions.

Additionally, solid-state NMR experiments can now be combined with modeling tools and *ab initio* calculations of NMR parameters based on DFT models to help in the interpretation of the experimental spectra.

The aim of this presentation is to illustrate how solid-state NMR techniques can help to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrids. This will allow giving an overview of the various techniques that can be routinely performed in such systems.

## ФРАКТАЛЫ НА СЛУЖБЕ У ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗА

Шилова О.А.

*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
Санкт-Петербург, Россия*

Золи, гели и многие продукты золь-гель синтеза не являются кристаллическими веществами. Поэтому для количественного описания их структуры уже почти три десятка лет применяют концепцию фракталов. В 1984 году Шафер (D.W.Schaefer) и Кифер (K.D.Keefer) впервые установили, что золь-гель системы на разных стадиях их формирования, включая образование ксерогеля, обладают свойствами, присущими фрактальным объектам [1]. Эти авторы предвосхитили исключительные перспективы использования фрактальных систем малой размерности в технологиях будущего. В частности, они предположили, что именно такого рода структуры, в отличие от систем на основе плотных коллоидов, играют ключевую роль при формировании продуктов золь-гель синтеза.

В данной лекции будут даны некоторые определения и свойства фрактальных систем, наиболее полезные для использования на практике для характеристики структуры материалов; будут рассмотрены примеры нескольких типов простейших фрактальных структур. Особое внимание будет уделено фундаментальной характеристике фрактальной агрегации – фрактальной размерности. Различные инструментальные методы определения фрактальных характеристик (микроскопия, методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния) будут проанализированы. В лекции будут рассмотрены примеры использования фрактальной концепции для описания кремнеземных, силикатных и органо-неорганических золь-гель систем на примере авторских работ [2-6] и публикаций других авторов.

1. Schaefer D.W., Keefer K.D. Fractal geometry of silica condensation polymers // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N. 14. P. 1383-1386.
2. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc. 1990, 908.
3. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Ч. II. Киев: Академперіодика. 2004, 112 с.
4. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение. // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.П. Шпака. Т. 1. № 1. Киев: Академперіодика. 2003, с. 9-83.
5. Tsvetkova I.N., Shilova O.A., Voronkov M.G., Gomza Yu.P., Sukhoy K.M. Sol-gel synthesis and investigation of proton-conducting hybrid organic-inorganic silicophosphate materials // Glass Phus. Chem. 2008. V. 34, N 1, p. 68-76. – Doi: 10.1134/S1087659608010100.
6. Khamova T.V., Shilova O.A., Kopitsa G.P., Almásy L., Rosta L. Small-angle neutron scattering study of the mesostructure of bioactive coatings for stone materials based on nanodiamond-modified epoxy siloxane sols // Phys. Solid State. 2014, V. 56, N 1, p. 105-113. – Doi: 10.1134/S1063783414010156.

## BIOACTIVE MATERIALS FOR REGENERATIVE MEDICINE: NANO-HYDROXYAPATITES AND THEIR HYBRIDS

Rafael J. Wiglusz

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,  
Okolna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

*E-mail: [R.Wiglusz@int.pan.wroc.pl](mailto:R.Wiglusz@int.pan.wroc.pl), Phone: +48-71-395-41-59, Fax: +48-71-344-10-29*

Nanotechnology is the most intensively developing a multidisciplinary field of research combining various disciplines of science achievement. Nanomaterials show unexpected and interesting chemical and physical properties different from those of the original in the micro-sized scale. A success of nanotechnology in field of physical, chemical, and medical sciences, it has now started revolutionizing the regenerative medicine as well as theranostic.

Materials designed for the regenerative medicine as well as theranostic should characterize a high sensitivity and peculiarity, a lack of functional interference with sample, photochemical stability, non-toxicity, long time of storage, as far as possible detection of a substance in the presence of others.

The apatites are inorganic compounds with a general formula  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ , where M represents divalent cations (e.g.  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , etc.),  $XO_4 = PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ , etc., and Y represents anions:  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , etc., respectively. The hexagonal structure in apatites belongs to  $P6_3/m$  space group and allows the cations to localize in the 4(f) and 6(h) positions [1] and are able to accommodate a variety of univalent cations as substituents. In that case, charge compensation, proposed by P. Martin and et al [2], allows to explain with a simple mechanism substitution of divalent calcium ions to trivalent lanthanide ions in apatite. It is worth mentioning that apatites themselves, such as calcium apatites  $Ca_{10}(PO_4)_6(Y)_2$ , are biocompatible and are natural construction materials for bones and teeth [3].

This features combined with highly photostable luminescent properties of rare earth dopants, make the nanocrystalline apatites highly attractive as luminescent bio-labels [4]. However, these materials have not been extensively synthesized or examined in nanocrystalline form [5], which is a prerequisite for being internalized by cells for bio-imaging or sensing applications.

1. K. Sudarsanan, R.A. Young, Acta Cryst. B 25 (1969) 1534.
2. P. Martin, G. Carlot, A. Chevarier, C. Den-Auwer and G. Panczer, J. Nucl. Mater. 275 (1999) 268.
3. H. Zhang, X.J. Ye, J.S. Li, Biomed. Mater. 4 (2009) 045007.
4. A. Doat, F. Pelle, N. Gardant, A. Lebugle, J. Solid State Chem. 1777 (2004) 1179.
5. A. Lebugle, F. Pellé, C. Charvillat, I. Rousselot, J.Y. Chane-Ching, Chem. Commun. 6 (2006) 606.

## PHASE TRANSITIONS IN CONFINED ENVIRONMENT: DEVELOPMENT OF THERMOPOROSIMETRY AND APPLICATIONS TO THE CHARACTERIZATION OF COMPLEX MATERIALS

J.M. Nedelec<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Clermont Université, ENSCCF, ICCF, BP10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup> CNRS, UMR 6296, ICCF, 63171 Aubière, France

*e-mail: [j-marie.nedelec@ensccf.fr](mailto:j-marie.nedelec@ensccf.fr)*

Porous materials are omnipresent in nature and find various industrial applications. Numerous biological processes also involve such porous materials making them the object of abundant studies. The characterization of porosity is therefore a crucial issue.

Gas sorption and mercury intrusion porosimetry are probably the most popular techniques. Thermoporosimetry (TPM) has also been proposed as an alternative. TPM relies on the Gibbs-Thomson equation which relates the shift of the transition temperature of a confined liquid DT to the radius of the pore in which it is confined.

This technique is particularly attractive because it offers the possibility to characterize porosity from the mesopore range up to the macroporous domain within a single experiment. It is also very unique because it allows the characterization of inorganic materials but also polymers and hybrids.

We will present recent developments of the technique in particular the first true calibration of TPM within the macropore range by using hierarchically porous hybrid materials.

Several examples will be taken illustrating the potential of TPM for the characterization of complex materials processed by sol-gel chemistry.

The chosen examples will cover a wide range of applications from biomaterials to environmental remediation and catalysis.

## **NON-HYDROLYTIC APPROACHES IN SYNTHESIS OF SURFACTANT FREE NANOPARTICLES FOR VARIOUS APPLICATIONS**

Robert Pazik

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,*

*P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland*

*R.Pazik@int.pan.wroc.pl\**

Vast development in the field of nanoscience and nanotechnology forces scientists to focus more on the new synthetic approaches to the final products with carefully tailored physicochemical properties. It is well known that the physical and chemical properties of the inorganic nanomaterials are strongly dependent on the synthetic approach. Up-to-date numerous different techniques were successfully developed for production of different nanoparticles such as coprecipitation, sol-gel, organic precursor decomposition, hydrothermal, polymer matrix-mediated synthesis, microemulsion, ionic liquid method, sonoelectrochemical, microwave, microwave-driven solvothermal process and others. Recently we have shown that the non-hydrolytic approach based on solution decomposition, via, in particular, Bradley reaction of metal-organic precursors (metal alkoxides,  $\beta$ -diketonates complexes or other) in the protic or aprotic media could be successfully adopted for the synthesis of a broad range of mixed metal oxides nanoparticles. Interesting non-hydrolytic approaches based on several examples are the main subject of this talk focused mainly on know-how and final properties of materials.

## **БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ**

Щипунов Ю.А.

*Институт химии ДВО РАН, 690022 Владивосток,*

*E-mail: YAS@ich.dvo.ru*

Формирование неорганических тканей в живых системах проходит в нейтральных средах при комнатной температуре в результате минерализации биополимеров (биоминерализации), которые полностью контролируют как протекание процессов, так и структуру получаемых неорганических соединений. При этом биоминералы по своим механическим свойствам значительным образом превосходят минералы неживой природы и продукты химического производства. Использование биополимеров в синтезе в качестве темплатов сталкивается с проблемой несовместимости традиционных прекурсоров золь-гель химии. Предложены различные методы для ее решения. Наибольшее распространение получил подход, в котором процесс осуществляется в две стадии. Вначале проводится гидролиз прекурсора до наночастиц золя, а затем после введения биополимера(ов) инициируется золь-гель переход. В результате сшивки наночастиц золя формируется сеточная структура, в поры которой включаются биомакромолекулы. Их воздействие на протекание золь-гель процесса и структуру формируемых неорганических соединений оказывается минимальным, что значительным образом отличается от биоминерализации в живых системах. В лекции дается анализ основных биомиметических подходов, предложенных для управления структурой и свойствами неорганических оксидов. Регулирование структурной организации материалов достигается в том случае, когда происходит минерализация макромолекул биополимеров, минуя стадию образования золя. Приводятся примеры биомиметического формирования гибридных силикатных и диоксид титановых нанокомпозитов, обладающих новыми функциональными свойствами.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ C-S-H ГЕЛЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК МЕТОДОМ  
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ IN-SITU**

Калинкин А.М.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>, Гуревич Б.И.<sup>1</sup>, Тюкавкина В. В.<sup>1</sup>, Калинкина Е.В.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Кольского НЦ РАН, Анатиты, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский госуниверситет, Санкт-Петербург, Россия

kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Несмотря на широкое использование портландцемента, золь-гель процессы, протекающие при его гидратации, являются объектом активных исследований [1]. Физико-механические свойства затвердевших цемента и бетона во многом определяются особенностями сложной структуры геля гидратов силиката кальция (C-S-H геля). Кинетика и механизм образования C-S-H геля изучены недостаточно. Особенно важным и одновременно трудным с методической точки зрения является исследование начальной стадии гидратации портландцемента, в том числе в присутствии различных минеральных добавок, которые могут существенно влиять на процесс формирования C-S-H геля и, как следствие, на прочностные и другие свойства цементного камня.

В данной работе методом рентгеновской дифракции in-situ исследована начальная стадия гидратации чистого портландцемента и смешанных цементов на его основе с различными минеральными добавками (нефелиновый концентрат, магнезиально-железистый шлак, аморфный SiO<sub>2</sub>). С целью повышения реакционной способности твердых компонентов композиций проводили их предварительную механоактивацию в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде и в атмосфере CO<sub>2</sub>. Цементное тесто готовили при водотвердом отношении 0.3. Сразу после затворения образец помещали в специально приготовленную для съемки кювету и накрывали полимерной пленкой для предотвращения испарения воды и контакта с атмосферным углекислым газом. Непрерывную съемку рентгенограмм проводили по методике [2] на дифрактометре высокого разрешения Rigaku «Ultima IV» в интервале углов 2θ от 5 до 60° со скоростью 2°/мин в автоматическом режиме в течение 22 час. Количественный фазовый анализ твердеющих смесей выполняли по методу Ритвельда. Процесс гидратации исходных вяжущих композиций контролировали по растворению клинкерных минералов (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF) и появлению новообразованных фаз – портландита, этtringита и C-S-H геля. Содержание последнего определяли расчетным методом по содержанию портландита [2]. Показано, что замещение портландцемента на 30% нефелиновым концентратом или магнезиально-железистым шлаком при условии применения механоактивации не только не уменьшает, но даже приводит к увеличению содержания C-S-H геля в цементном тесте по сравнению с чистым портландцементом при одинаковом времени твердения. Добавка к портландцементу 1% аморфного SiO<sub>2</sub> не оказывает заметного влияния на протекание реакций гидратации. Полученные результаты сопоставлены с данными по прочности при сжатии соответствующих образцов в ранние сроки. Рентгенография выполнена в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

1. C.-H. Wu. *Adv. Cem. Res.*, 2014, **26**, doi: 10.1680/adcr.13.00032.

2. C. Hesse, F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer, M. Braeu, P. Gaeblerlein. *Powder Diff.*, 2009, **24**, 112-115.

**SOL-GEL APPROACHES FOR SYNTHESIS OF SORBENTS AND CATALYSTS BASED  
ON CLAY MINERALS**

Kornilovych B.

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

*B\_kornilovych@kpi.ua*

Clay minerals have wide applications for a long time not only in traditional fields such as building industry and fillers for polymers but also as catalysts and catalytic supports and adsorbents of different inorganic and organic substances. Recently, the design and sol-gel synthesis of inorganic meso- and microporous materials on the base of clays with a controlled pore structure have been of great interest because of the possibility to improve significantly their catalytic, adsorptive, separating and other properties.

Layer silicates may be classified as two-dimensional lamellar nanomaterials in which elementary platelets are a few tenths to a few hundreds of nanometers wide and long and only 1,0-1,5 nm thick with typical negative charge 0,25-0,60e per O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> unit. These properties are the basis for the idea that the elementary layers of clays may be organized into well-regulated porous structure. Different approaches are used for this purpose:



intercalation with large poly-hydroxyl cations; modification of the surface by organic substances containing active groups; sol-gel synthesis of porous clay heterostructures with the use of organic Si precursor and neutral amine co-surfactant. One of the most intensively studied applications of modified clays is catalysis. In contrast, less attention is devoted to the use of such clays as sorbents for the removal of inorganic contaminants both in cationic and anionic forms in spite of that now, the presence of radionuclides and heavy metals in the environment is an issue of great concern because of their growing discharge, toxicity and other adverse effects [1].

In that context, this paper presents the main approaches of sol-gel synthesis and characterization of the clay-based micro- and mesoporous materials modified by different organic substances, intercalated with the Al/Ti, Al/Zr, etc. pillars and products of directed interlamellar hydrolysis and polymerization reactions [2]. Micro- and meso-structure of these sol-gel-modified clays were tunable by varying the initial alkoxysilane/clay ratio and by adding trace amounts of acid as catalyst. A new methodology of synthesis with the use of ultrasound or microwaves during the formation of the pillaring solution and in the intercalation process is proposed. The surface and structural properties of all of these obtained materials were improved remarkably when compared to original clay minerals. Adsorption experiments showed that the removal of such dangerous contaminants as uranium, chromium, etc. was rapid and the kinetic could be described well by the Pseudo-second order model. Also, the results demonstrated that the uptake of usually hardly removed metal complexes (such as U-EDTA chelates) maintained high efficiency in wide pH range.

Scale-up production and application can be implemented with conventional processes and techniques to bring new possibilities for remediation.

1. B.Yu. Kornilovych, O.G. Sorokin, V.M. Pavlenko, Yu.I. Koshik. Environmental protection technologies in uranium mining and processing industry. - Kyiv, 2011. – 156 p.
2. B.Kornilovych, O. Andrievskaya, M. Plemynnikov, L. Spasyonova. Physical chemistry of silica and nanosilicates. – Kyiv, 2013. – 178 p.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА И КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Медков М.А., Грищенко Д.Н.

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[medkov@ich.dvo.ru](mailto:medkov@ich.dvo.ru)

В последние десятилетия во всем мире ведутся поиски биосовместимых материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии. Среди большого количества предлагаемых материалов наиболее перспективными являются материалы на основе фосфатов кальция, поскольку они наиболее близки к минеральной составляющей костной ткани [1].

Как было показано в [2], наиболее удобным методом получения нанодисперсных порошков гидроксиапатита и других фосфатов кальция является пиролиз органических растворов, содержащих карбоксилаты кальция и трибутилфосфат (ТБФ) с заданным соотношением ТБФ:Са. В качестве растворителей карбоксилатов кальция, например, олеата кальция и ТБФ могут быть использованы толуол, скипидар и др. В зависимости от соотношения ТБФ:Са в органическом растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит. Кроме того, этот метод позволяет получать частично замещенный гидроксиапатит, в частности на карбонато-группу, а также вводить в виде фосфатов допирующие элементы, такие как магний, стронций, цинк, медь, железо и другие металлы. В частности этим методом получены образцы гидроксиапатита, в котором атомы кальция частично замещены на стронций, что открывает перспективы для получения материалов на основе гидроксиапатита с улучшенной остеоинтеграцией.

При создании имплантов, заменяющих костную ткань, применяют формирование биоактивных стеклокерамических покрытий на носителях из более прочных материалов. В настоящее время для формирования таких покрытий применяется ряд методов: магнетронное напыление, золь-гель метод, паровое осаждение, ионно-плазменное осаждение. Метод формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора [3], на наш взгляд, является наиболее удобным и не требующим использования сложного дорогостоящего оборудования. Для получения биостекла в качестве прекурсора удобнее использовать растворы, содержащие тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в органическом растворителе, например, в скипидаре. Такие растворы, в отличие от шихты или золя, легко проникают в любые поры, а при обжиге образуют тонкие пленки, повторяющие форму пор биоинертного носителя. Варьируя состав, можно изменять биоактивность стекол и их резорбируемость. Кроме того, метод позволяет формировать многослойные покрытия, что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к

покрытиям на имплантах для хирургии: изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокрытия на импланте.

1. V. Dorozhkin. *Biomaterials*, 2010, **31**, 1465-1485.
2. M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, N.I. Steblevskaya, I.V. Malyshev, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavii. *Химическая технология*, 2011, **12**, 343-347.
3. M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavii, P.S. Gordienko. *Стекло и керамика*, 2013, **11**, 38 -42.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Стеблевская Н.И., Медков М.А.

*ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
Владивосток, Россия  
steblevskaya@ich.dvo.ru*

Функциональные материалы на основе оксидов железа, висмута, циркония и редкоземельных элементов, в частности европия и тербия, находят применение в качестве адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, волноводов, люминофоров, катализаторов, акустооптических, запоминающих и считывающих устройств. Выбор методов синтеза таких материалов в виде тонких пленок или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель, осаждение из водных растворов, экстракционно-пиролитический. В этих случаях из-за относительной легкости удаления растворителя возможно получение при низкотемпературном термоллизе различных форм простых и сложных оксидов, в том числе возможно синтезировать различные структурные типы наноразмерных объектов при использовании в системах – прекурсорах различных органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей.

Состав водных фаз и органических фаз, морфологию нанокомпозиов, полученных пиролизом прекурсоров при температуре 300-700°C: объемных образцов и покрытий на диэлектрических и других подложках: кварце, аморфной двуокиси кремния, керамзите и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , карбидокремниевом волокне Хай-Никалон, подложках из Ni и Ti/TiO<sub>2</sub>, - изучали методами люминесцентной и ИК спектроскопии, атомно-абсорбционного, рентгенорадиометрического, рентгенофазового анализов, микронзонда и атомно-силового микроскопа. Выбор комплексообразователя и растворителя в исходных системах оказывает существенное влияние как на состав продуктов пиролиза, так и на температуру процесса. В частности, наиболее наглядно проявляется полиморфизм оксидных соединений висмута, получаемых из разных систем в одних и тех же условиях пиролиза, что может иметь существенное значение при получении висмутсодержащих оксидных материалов, например, высокотемпературных сверхпроводников.

Синтезированы оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , высокотемпературная кубическая модификация  $\text{ZrO}_2$ , смешанный оксид  $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ , мультиферроики - ферриты  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{EuFeO}_3$ , манганиты тербия  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , нанодисперсные люминофоры на основе оксидов, оксисульфидов и фосфатов РЗЭ красного и зеленого свечения, каталитически активные в конверсии CO нанокомпозиы  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{керамзит}$ ,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y+\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Размеры частиц в объемных образцах составляют 20-150 нм. На карбидокремниевом волокне Хай-Никалон получены высокотемпературные покрытия  $\text{ZrO}_2$ , толщина которых не превышает одного микрона. Изучены каталитические, магнитные и люминесцентные свойства полученных функциональных материалов, как объемных образцов, так и покрытий на их основе.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Мурашкевич А.Н., <sup>1</sup>Федорова О.В., Жарский И.М., Алисиенок О.А.

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,*

*<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. А. Я. Постовского УОРАН, г. Екатеринбург*

*e-mail: [man@bstu.unibel.by](mailto:man@bstu.unibel.by)*

РЗЭ из-за отсутствия промышленных месторождений могут быть получены из комплексного сырья или путем переработки техногенных месторождений, что требует использования экстрагентов, обладающих высокой селективностью. В этом отношении перспективными являются краун-эфир, способные к селективному связыванию катионов металлов [1]. Существующие методы синтеза краун-эфиров, отличающихся размером молекулярной полости, позволяют подобрать лиганд с предсказуемой

селективностью связывания катионов определенного металла, в том числе в процессах экстракции и сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Сравнительно высокая стоимость бензо-краун-эфиров стимулировала развитие исследований по разработке методов снижения их потерь в процессах экстракции путем иммобилизации на полимер или неорганическую подложку. В качестве последней перспективными могут оказаться оксиды металлов, обладающие развитой удельной поверхностью, значительной механической, химической и радиационной стойкостью, что очень важно при переработке отходов производства. Двойные нанооксиды Si-Ti, Ti-Al, полученные золь-гель методом, могут представить особый интерес, поскольку сочетая позитивные свойства отдельных оксидов, имеют и некоторые специфические свойства, обусловленные эффектами взаимодействия компонентов, в частности связь Ti-O-Si, или Ti-O-Al обеспечивает более высокую электронно-акцепторную способность атома титана [2].

Разработаны технологии получения композиционных материалов в системах  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  различной морфологии с удельной поверхностью 150–700 м<sup>2</sup>/г и величиной сорбционного объема 0,5–1,5 см<sup>3</sup>/г. В основе создания композиционных материалов использован золь-гель процесс с предварительным получением отдельных золей в случае системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ , и получение смешанного золя в системе  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Размеры частиц получаемых золей (5–10 нм) и условия золь-гель перехода обеспечивали высокую степень гомогенизации компонентов. Модификацию свойств композитов проводили введением органических макроциклических эндорецепторов, в качестве которых использованы краун-эфиры. Выполнены ИК-спектроскопические и дериватографические исследования органо-минеральных композитов, позволившие оценить температурные границы структурно-фазовых превращений и установить наличие искажения макроцикла краун-эфира при нахождении его в составе композита.

Композиты исследованы в процессах сорбции катионов РЗЭ и некоторых щелочно-земельных металлов в кислых условиях. Показано, что при переходе от краун-эфиров к органо-минеральным композитам наблюдается увеличение эффективности и селективности сорбции ряда некоторых катионов.

1. Золотов Ю.А. // ЖВХО им.Д.И. Менделеева. 1985, – 30, – № 5, – С. 584.
2. Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Alisienok O.A., Zharskii I.M. // *Inorganic Materials*. 2009, – Vol. 45, – № 10, – P. 1146 – 1151.

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В.<sup>1</sup>, Новикова З.А.<sup>1</sup>  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,  
<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ  
e-mail: [man@bstu.unibel.by](mailto:man@bstu.unibel.by)

Диоксид титана благодаря присущему ему ряду полезных свойств является объектом пристального внимания и всестороннего исследования.

В настоящее время существует большой спектр апробированных методов и технологий, позволяющих получить диоксид титана с различной морфологией, поверхностными и объемными свойствами. Золь-гель метод занимает среди них особое место, благодаря возможности получения нанодисперсного продукта, целенаправленного регулирования состояния системы на промежуточных стадиях, введения ряда легирующих компонентов и регуляторов структуры. Вместе с тем конкурентоспособным с точки зрения технологичности является и метод соосаждения, в котором наиболее существенное влияние на структурно-сорбционные и морфологические свойства оказывают не процессы гелеобразования, а коагуляции продуктов гидролиза исходных компонентов. Надо учитывать также, что разная скорость гидролиза исходных компонентов, определяемая их природой и условиями осуществления гидролиза, может существенно влиять на однородность распределения компонентов и свойства получаемых продуктов.

Актуальным направлением в совершенствовании свойств диоксида титана является разработка воспроизводимых методов синтеза нанодисперсного продукта, имеющего структуру анатаза, содержащего полярные группы, способные эффективно участвовать в процессах граничной поляризации, что является одним из важнейших условий для проявления электрореологического эффекта [1]. Одним из возможных вариантов целенаправленного изменения его объемных и поверхностных свойств является гетеровалентное легирование оксидами металлов. В данном случае важным является не только количество вводимого компонента, соответствие размеров замещающих и замещаемых катионов, но и порядок их введения, температура обработки на заключительных стадиях формирования продукта.

В докладе представлены результаты исследований по получению наноразмерного диоксида титана, легированного оксидами металлов, золь-гель методом и методом соосаждения в присутствии ряда регуляторов структуры, его структурно-сорбционные и некоторые электрофизические свойства,

электрореологический отклик суспензий в трансформаторном масле. Обсуждаются результаты оптимизации состава наполнителя по количеству легирующих компонентов и регуляторов структуры, влияние модифицирующих добавок на процессы кристаллизации диоксида титана, способа синтеза на структурные и электрофизические свойства получаемого продукта [2].

Основными свойствами прокаленного при 550–600°C диоксида титана, определяющими его электрореологическую активность, являются: развитая поверхность (100–150 м<sup>2</sup>/г) и оптимальное содержание легирующего компонента. В составе ЭРЖ (30–60 об.%) такой наполнитель обеспечивает 40–200 кратный прирост вязкости при напряженности электрического поля 3 кВ/мм, скорости сдвига 17 с<sup>-1</sup>, плотности тока до 10 мкА/см<sup>2</sup>.

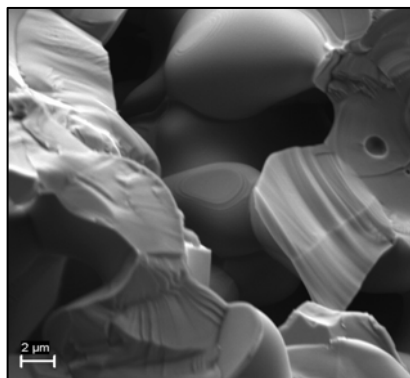
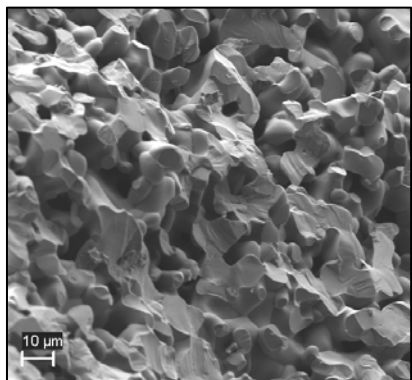
1. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М., Коробко Е. В. *Неорган. мат.* – 2013, – **49**, №2, – С. 158–164.
2. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М., Коробко Е. В., Журацкий Н. А., Новикова З. А.. *Коллоид. ж.* – 2014, – 7, – №4. (в печати).

## ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ

Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Сметкин А.А.

*ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,  
Пермь, Россия, [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)*

Одним из современных вариантов широко распространенного метода получения объемных материалов из порошков – шликерного литья – является гелевое литье, представляющее типичный пример применения золь-гель технологии с использованием водных растворов полимерных гелеобразующих агентов. В природных условиях наноструктурированные оксидные соединения всегда образуются в контакте с полимерными поверхностно-активными веществами, которые, по-видимому, оказывают существенное влияние на их структуру. В процессе гелевого литья из однородной суспензии порошка в водном растворе полимера образуется биконтинуальная структура (гель), состоящая из полимерного каркаса и воды. Частицы порошка включены в полимерный каркас.



При этом, по нашим данным, происходит взаимодействие наночастиц порошка (исследования проведены на нанопорошках диоксида циркония с различными стабилизирующими добавками и диоксида титана) с полимером вплоть до образования при длительном контакте супрамолекулярных соединений. На рисунке представлены пористые структуры изломов образцов, полученных из нанопорошка оксида титана в водном растворе агар-агара. В твердом материале воспроизводится биконтинуальная структура геля с порами вместо дисперсионной среды и твердым керамическим каркасом.

Укладка порошка происходит в условиях относительной свободы ориентации агломератов. Возможности свободной ориентации отдельных частиц представляются спорными, поскольку нанопорошки практически всегда агломерированы и разрушение даже мягких агломератов, полученных при невысоких температурах прокаливания, требует определенных усилий. Исследование микроструктур изломов образцов диоксида циркония с различными стабилизирующими добавками позволило показать наличие иерархического структурирования при формировании материалов на основе диоксида циркония в присутствии водорастворимых полимерных добавок. Пористость полученных материалов 50-60 %, но содержание полимерных добавок при их получении не превышает 10 % от массы порошка, что существенно ниже, чем в распространенном методе выгорающих добавок. Таким образом, полимерные добавки выполняют роль структурообразующих компонентов, и одним из основных путей создания новых материалов на основе нанопорошков представляется оптимизация полимерных добавок и изучение механизмов их воздействия на кристаллизацию неорганических структур.

Рисунок – СЭМ-изображения  
излома пористого материала.

## INVESTIGATION OF REGULARITIES, MECHANISM OF FORMATION, AND STRUCTURE OF HYDROGELS BASED ON SILICON- AND TITANIUM POLYOLATES

Khonina T.G.<sup>1</sup>, Ivanenko M.V.<sup>1</sup>, Shadrina E.V.<sup>1</sup>, Chupakhin O.N.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

khonina@ios.uran.ru

Formation of organic/inorganic hydrogels based on silicon and titanium polyethylene glycolates, new biocompatible water-soluble precursors in sol-gel processing was investigated. The influence of different factors on the gelation process, such as excess of PEG, water molar content, pH of medium, electrolyte additives was investigated in comparison with silicon- and titanium-glycerol precursors [1,2].

The specific features of gelation for each type of precursor were revealed. It has been determined that titanium polyethylene glycolates synthesized and used in the excess of PEG formed transparent polymeric hydrogels resistant to syneresis under certain conditions. The titanium polyethylene glycolates synthesized without excess of PEG formed turbid heterogeneous colloidal gels. In the case of silicon polyethylene glycolates the hydrogels obtained were polymeric.

Dynamic light scattering was used to confirm the polymeric or colloidal type of gelation. The solid and liquid phases of polymeric silicon- and titanium- polyethylene glycol hydrogels were separated by the exhaustive extraction. The solid phase was characterized by combined thermal analysis with simultaneous quadruple mass spectrometry, XRD, IR spectroscopy, and the liquid phase – atomic emission spectroscopy. The cross-link density of the polymeric hydrogels was evaluated using Flory-Rehner theory based on the mechanical properties of swollen network of flexible polymeric chains.

Based on the obtained results we may conclude that an additional advantage of titanium-polyethylene glycol precursor in comparison with silicon-polyethylene glycol precursor is its ability to form resistant to syneresis transparent monolithic hydrogels in the wide range of water content at ambient conditions without electrolyte additives. It makes this type of titanium polyethylene glycolates a flexible and promising precursor for the sol-gel synthesis of practically useful products or materials.

*This work was partly supported by the Sverdlovsk Region Government and the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 13-03-96110-r\_ural\_a) and the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Project No. 12-P-3-1030).*

1. T.G. Khonina, A. P. Safronov, E.V. Shadrina, M.V. Ivanenko, A.I. Suvorova, O.N. Chupakhin. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **365**, 81-89.
2. M.V. Ivanenko, T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov, R.R. Sakhautdinova, AP Safronov. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 2012, **11**, 2146-2154 [*Izv. AN. Ser. Khim.*, 2012, **11**, 2146–2154].

## АКТИВАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ $\text{Al}_2\text{O}_3$ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ

Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Конюкова А.В., Еселевич Д.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

shevchenko@ihim.uran.ru

Один из перспективных методов активации окисления порошка алюминия, используемого в энергетических конденсированных системах (ЭКС), является метод воздействия на защитные свойства барьерного слоя оксида на поверхности частиц. С этой целью было предложено использование добавок низкоплавких поливанадатов щелочных металлов составов  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и оксидной ванадиевой бронзы  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$ . Эти добавки вводились в состав путем смешения с порошком алюминия микронных размеров. Они приводят к снижению времени задержки воспламенения порошка и активизируют процесс горения за счет повышения скорости доставки окислителя через барьерный оксидный слой к поверхности металла. Однако, путем смешения порошков, не удастся достичь равномерного распределения активатора в смеси и эффективного контакта с поверхностью частиц.

В работе представлены результаты активирования порошка типа АСД путем пропитки оксидного слоя, имеющего толщину около 3 нм, ванадийсодержащими гидрогелями, с последующим просушиванием массы на воздухе.

Активность взаимодействия исследовалась методами DSK и TG при нагреве на воздухе со скоростью 10 К/сек до 1573 К. Полученные результаты продемонстрировали высокую эффективность метода пропитки наноразмерного слоя на поверхности частиц. Пропитка ванадийсодержащими гелями обеспечивает



максимальный контакт с поверхностью частиц, что приводит к смещению процесса окисления в низкотемпературную область, в несколько раз увеличивая скорость и полноту взаимодействия. Рассмотрены причины активизации окисления алюминия в процессе нагрева в воздушной среде. Экспериментальным путем было установлено, что пропитка порошка алюминия марки АСД-4 ванадийсодержащими гидрогелями обеспечивает максимальный контакт между компонентами смеси, исключает возможность изменения морфологии частиц металла и, даже приводит к улучшению реологических свойств материала. Эти факторы и обуславливают значительное повышение степени полноты сгорания и смещения процесса в область низких температур. На рис. 1 представлены возможные варианты покрытия частиц порошка алюминия ванадийсодержащим гелем.

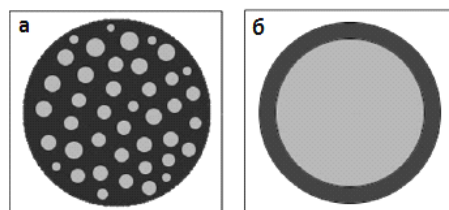


Рис. 1. Возможные варианты покрытия частиц алюминия гелем  $V_2O_5 \cdot nH_2O$   
а – наночастицы, б – частицы микронного размера.

## ЭВОЛЮЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Шабанова Н.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
[nash@muctr.ru](mailto:nash@muctr.ru)

Нанодисперсный кремнезем – важнейший природный объект и основной компонент оксидных материалов, получаемых золь-гель методами. Гидрозоли кремнезема относятся к высоколиофилизированным дисперсным системам, агрегативная устойчивость и реакционная способность которых имеют сложный характер зависимости от структуры и свойств межфазных слоев. Величина pH – наиболее важный фактор, влияющий на кинетику перехода золя в гель и реакционную способность кремнезема. Скорость поликонденсации растет вплоть до высоких значений pH (9,0–9,5), достигает максимального значения в щелочной области (pH 9,0–10,0). В этом же направлении растет скорость деполимеризации. Скорость гелеобразования минимальная в области pH 2,0–3,0 и достигает наибольшего значения при pH от 5,0 до 7,0. Эти данные показывают, что кинетические закономерности реакций поликонденсации и гелеобразования имеют различный характер. Анализ экспериментальных данных позволил обосновать следующие положения. Лимитирующей стадией образования гелей является коагуляция в результате проявления сил молекулярного притяжения между частицами. Кинетические закономерности поликонденсации и гелеобразования необходимо рассматривать с учетом структуры межфазных слоев, свойства которых зависят от величины pH, концентрации и природы электролита. В кислой области агрегативная устойчивость золя определяется гидрофильностью поверхности частиц кремнезема, способной к образованию водородных связей, дипольных и других взаимодействий с водой, образующей граничные полимолекулярные гидратные слои (структурные слои). С ростом pH на поверхности частиц увеличивается количество заряженных центров, формируется двойной электрический слой, при этом уменьшается количество кислых групп, способных к образованию водородных связей с водой. Наибольшая дегидратация поверхности частиц кремнезема и уменьшение стабильности золя происходит (при отсутствии в системе электролитов). Агрегативная устойчивость золя при pH 5,5–6,0 уменьшается из-за дегидратации поверхности, появляется максимума на зависимости скорости гелеобразования от pH. При увеличении pH > 5,5–6,6 агрегативная устойчивость золя растет благодаря формированию поверхностных гелеобразных ионизированных слоев, что является следствием реакции деполимеризации частиц. Разрыв силоксановых связей при взаимодействии щелочных гидроксидов с кремнеземом сопровождается разрыхлением поверхностного слоя, формированием внутреннего двойного электрического слоя (со стороны твердой фазы), гидратацией и набуханием частиц. Особое влияние на кинетику золь-гель процессов оказывают гидроксиды щелочных металлов, минимальные количества которых необходимы для синтеза агрегативно устойчивых золей. В зависимости от начальных условий скорости как физических процессов (коагуляция, образование геля, пептизация), так и химических (поликонденсация, деполимеризация, растворение) могут быть сопоставимыми, а управление золь-гель процессами становится сравнимым с задачами искусства.



## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДЫ

Ласковенко Н.Н., Лемешко В.Н., Юрженко М.В., Лебедев Е.В.

*Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, г. Київ, Україна;  
[nilla.laskovenko@gmail.com](mailto:nilla.laskovenko@gmail.com)*

В последние 10-15 лет большое внимание исследователей –химиков привлекают принципиально новые материалы: органо-неорганические полимеры (ОНП) или органо-неорганические полимерные гибриды, в которых органические и неорганические элементы структуры объединены на молекулярном уровне.

В данном сообщении излагаются результаты исследований в области получения и свойств гибридных кремнийорганических композитов, полученных с использованием золь-гель процесса- реакции гидролиз конденсации и сополиконденсации тетраэтоксисилана ( $C_2H_5O$ )<sub>4</sub>Si.

Основываясь на факте, что стадию гидролиза тетраэтоксисилана можно провести в растворе при низкой температуре (20–60)°С, золь-гель процесс был использован для введения пространственно сшитой неорганической сетки с Si–O–Si– связями в органические или кремнийорганические полимерные или олигомерные матрицы. В качестве органической фазы использовали такие полимеры, как полиуретаны линейного строения, сополимер винилхлорида-винилацетата-винилового спирта, перхлорвиниловый, полиметилсилоксановый полимеры, кремнийорганические олигодиолы, кремнийорганические олигоуретандиолы.

Реакция гидролиз-конденсации тетраэтоксисилана проводилась в среде растворителей при (20–50)°С в присутствии вышеназванных полимерных и олигомерных соединений и кислотных катализаторов. Время реакции варьировали в зависимости от вводимых органических полимеров и температуры реакции. Полученные гибриды –Si–O–Si– органические полимеры выделялись из реакционной среды и идентифицировались. Для идентификации использовался ИК-спектральный и дериватографический анализы. ИЧ-спектры снимались в области 4000–300 см<sup>-1</sup> с образцов в виде таблеток с KBr. ИК-спектры композитов на основе тетраэтоксисилана и органических полимеров характеризуются наличием полос, характерных для –Si–O–Si–, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–, –CO– связей. В ИК-спектрах композитов на основе тетраэтоксисилана и кремнийорганических олигомеров наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые относятся к –Si–O–Si–, –Si–CH– связям. Дериватографические исследования показали в образцах гибридных полимеров наличие кремния до (70-80)%. Оптико-микроскопические фотографии (рис.1) свидетельствуют о структурной неоднородности



Рис.1. А –полиуретан, Б-полиуретан с неорганической фазой (5%), В- полиуретан с неорганической фазой (10%) гетерогенности синтезированных гибридных полимеров.

Образцы полученных органо-неорганических композитов проходят проверку как антиобрастающие покрытия в пресных водах Каневского и Киевского водохранилищ (Украина).

ВЛИЯНИЕ МЕТОДИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFIСпесивцев Н.А., Голиков С.Д., Левченко Д.А., Исаева Е.А., Караваев А.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.  
*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия  
[genchem@gubkin.ru](mailto:genchem@gubkin.ru)*

Отработаны лабораторные методики гидротермального (ГТ) и гидротермально-микроволнового (МКВ) синтеза цеолитов типа MFI (ZSM-5). Кристаллическая структура цеолитов охарактеризована методами рентгеновской дифрактометрии (РФА) и туннельной электронной микроскопии (ТЭМ) Показано, что оба использованных метода позволяют получать материалы одинаковой кристаллической структуры. Однако гидротермально-микроволновой метод синтеза позволяет существенно сократить время синтеза цеолитов.

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) демонстрируют влияние метода синтеза на морфологию получаемых частиц. На СЭМ-фотографиях лабораторный образец, полученный гидротермальным синтезом, представлен однородными частицами размером 0,4-1,4 мкм, тогда как образец, полученный гидротермально-микроволновым методом, состоит из частиц размером около 2-2,5 мкм. Увеличение температуры синтеза приводит к росту вторичных образований на больших гранях сформированных частиц.

Измеренные значения площади удельной поверхности синтезированных образцов показали одинаковое значение  $330 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , типичные для цеолитов данной структуры.

Результаты ТПД-  $\text{NH}_3$  цеолитов в Н-форме (таблица) показывают, что способ синтеза цеолитов практически не влияет на суммарное содержание кислотных центров, определенное как количество десорбированного аммиака с  $\gamma$  катализатора, так и на распределение кислотных центров по силе, оцененное по температурным интервалам десорбции аммиака.

Результаты ТПД-  $\text{NH}_3$  цеолитов в Н-форме

| Способ синтеза | Кислотность, мкмоль/г | Распределение кислотных центров, % |              |        |
|----------------|-----------------------|------------------------------------|--------------|--------|
|                |                       | Сильные                            | Средней силы | Слабые |
| ГТ             | 207                   | 24                                 | 36           | 40     |
| МКВ            | 216                   | 27                                 | 36           | 37     |

Синтезированные цеолиты исследованы в качестве катализаторов ароматизации пропан-бутановой фракции. Показано, что цеолит, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, более активен и селективен в получении продуктов ароматизации, несмотря на одинаковые кислотные свойства образцов. Различия в каталитической активности, вероятно, связаны с морфологическими характеристиками кристаллитов.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14-03-31816.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией электронной микроскопии ЦКПНО Воронежского государственного университета Синельникову А.А. за помощь в исследовании методом ТЭМ.

## СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ СИЛЕСКВИОКСАНОВ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

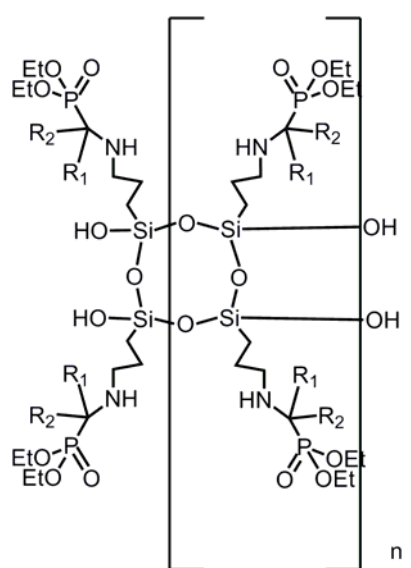
Хайрова Р.Р.<sup>1</sup>, Евтюгин В.Г.<sup>1</sup>, Ризванов И.Х.<sup>2</sup>, Якимова Л.С.<sup>1</sup>, Стойков И.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский (Приволжский)  
федеральный университет, г. Казань

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань

<sup>3</sup>Казанский институт биохимии и биофизики КНЦ РАН, г. Казань, Россия.

E-mail: rushana.khairova@gmail.com



- 1,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ;      2,  $\text{R}_1=\text{R}_2=(\text{CH}_2)_4$ ;  
3,  $\text{R}_1=\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$

Создание новых гибридных материалов, содержащих каркасный силсесквиоксанный фрагмент, является одним из интенсивно развивающихся направлений. В то же время синтез макромолекул и материалов, способных к молекулярному распознаванию целевых объектов, остается актуальной темой. Стоит отметить класс фосфорорганических соединений – 1-аминофосфонатов. Наличие в данных синтетических рецепторах полифункциональных фрагментов, содержащих как протоноакцепторные (фосфорильные), так и протонодонорные (амино-) группы, реализует способности выбирать и узнавать молекулы.

Нами была предложена гипотеза, что сочетание силсесквиоксанов – каркасных гибридных материалов одновременно с протонодонорными/ протоноакцепторными группами может привести к созданию селективных рецепторных структур на биологические субстраты. Нанометровые размеры строительных блоков и способность к эффективному распознаванию биологически значимым субстратов в сочетании с доступностью и низкой токсичностью делает эти производные перспективными объектами исследования.

С помощью реакции Кабачника-Филдса нами был синтезирован ряд триалкоксиланов, содержащих  $\alpha$ -аминофосфонатные

фрагменты. Были подобраны оптимальные условия поликонденсации данных соединений с целью получения на их основе силесквиоксанов. С помощью ИК-, ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектроскопии, MALDI TOF масс-спектрометрии были определены структуры и молекулярные массы полученных продуктов. Морфология поверхности исследована атомно-силовой микроскопией. Методом УФ-спектроскопии исследована способность к связыванию ароматических дикарбоновых кислот (фталевая и изофталевая кислоты). Самоассоциация синтезированных структур в растворе показана методом динамического светорассеяния. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-12055\_офи\_м.

## КОВАЛЕНТНАЯ САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

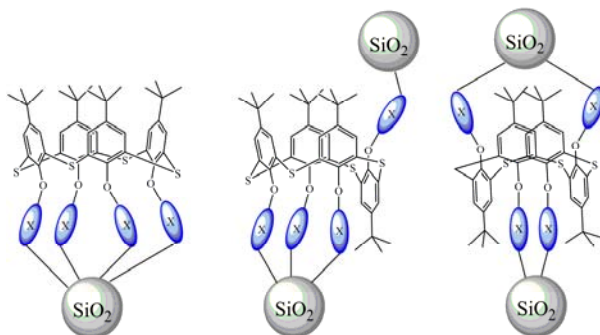
Якимова Л.С.<sup>1</sup>, Зиятдинова Р.В.<sup>1</sup>, Горбачук В.В.<sup>1</sup>, Ризванов И.Х.<sup>2</sup>, Стойков И.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский (Приволжский)  
федеральный университет, г. Казань

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань

<sup>3</sup>Казанский институт биохимии и биофизики КНЦ РАН, г. Казань, Россия.  
mila.yakimova@mail.ru

Одной из актуальных задач современной органической и супрамолекулярной химии является создание новых нетоксичных материалов, потенциально способных к селективному распознаванию субстратов. Химическая модификация поверхности минеральных оксидов позволяет синтезировать широкий круг гибридных материалов, химические свойства которых определяет природа соединения, закрепленного ковалентной связью на поверхности. Особое внимание уделяется гибридным органо-неорганическим материалам на основе кремнийорганических соединений, которые представляют огромный интерес при создании биоматериалов.



Целью данной работы является синтез кремнийорганических соединений на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена и гибридных органо-неорганических частиц диоксида кремния с поверхностью, модифицированной макроциклическими фрагментами. Нами предложены два основных подхода для объединения в единую молекулярную структуру оксидов кремния и тиакаликс[4]аренов. Первый подход заключается в поверхностной модификации коллоидных наночастиц диоксида кремния производными *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Второй подход - в конденсации кремнийсодержащих производных тиакаликс[4]арена и формировании тиакаликсарен-силесквиоксановых гибридных частиц.

Полученные гибридные органо-неорганические субмикро- и наночастицы охарактеризованы рядом физико-химических методов: ИК-, ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  спектроскопии, MALDI TOF масс-спектрометрии, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Исследована их способность к (само)ассоциации и комплексообразованию с рядом биологически активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-12055\_офи\_м.

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ФОСФОНОВЫМИ ГРУППАМИ

Слесаренко В.В.<sup>1</sup>, Томина В.В.<sup>1</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>1</sup>, Топка П.<sup>2</sup>, Солцова О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, Praha, Czech Republic  
sliesarenko@isc.gov.ua

За последние десятилетия мембранные методы разделения интенсивно развивались и нашли применение в самых различных сферах деятельности человека. Особенно широко эти методы используются для опреснения соленых и очистки сточных вод. Разделительные свойства мембран определяются их

активным слоем, который, в случае получения композиционных мембран, наносится на готовые керамические мембраны обычно методом dip-coating. Варьируя состав и строение наносимого золь, можно влиять на селективность получаемых мембранных материалов. Данная работа посвящена функционализации керамических дисковых мембран (рис. 1а) фосфоновыми группами, которые известны своими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам РЗЭ и актиноидов. В качестве прекурсора был применен трифункциональный силан  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2P(O)(OC_2H_5)_2$ , который подвергался предварительному гидролизу в сильноокислой среде. Первоначально на поверхность мембран наносились пленки ксерогеля. Однако они значительно снижали производительность мембран, поскольку создавали плотный слой с низкой проницаемостью (рис. 1б). Для сохранения проницаемости и диффузии, свойственных микрофилтративным мембранам, в процессе функционализации в золь на основе тетраэтоксисилана вводили мезопористый кремнезем, содержащий на поверхности пор фосфоновые группы [1, 2].

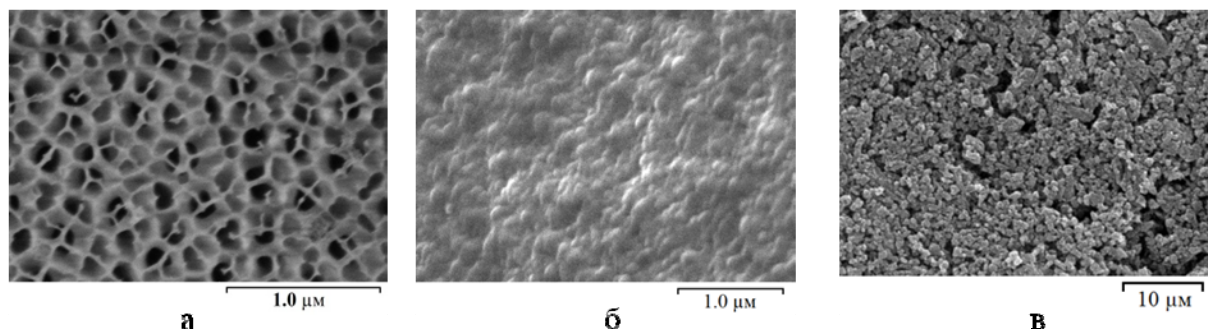


Рис. 1. Исходная керамическая мембрана (а), мембрана с нанесенным ксерогелем (б) и золем, содержащим мезопористый кремнезем (в) (данные СЭМ).

Для этих мембран в докладе рассматриваются транспортные и разделительные характеристики по отношению к некоторым лантаноидам.

Авторы благодарят проект НАТО №984398 по Программе «Наука ради мира» за финансовую поддержку этой работы.

1. V.V. Sliesarenko, O.A. Dudarko, Yu.L. Zub, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, P. Topka, O. Solcova. *J. Porous Mater.*, 2013, **20**, 1315-1321.
2. В.В. Слесаренко, О.А. Дударко, Н.Н. Щербатюк, Ю.Л. Зуб. *Физико-химия поверхности и защита материалов*, 2014, **50**, 243-249.

## ФОРМИРОВАНИЕ И УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II, III)–Al(III) КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф., Зинкичева Т.Т., Назмутдинов Р.Р.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», Казань, Россия  
sd\_irena@mail.ru

Среди используемых в химии и химической технологии объектов наиболее часто фигурируют комплексы металлов, например, железа (II, III) и алюминия (III), а также соответствующих гидроксидов и металлоксидов, получение которых представляет значительный интерес. В частности, наночастицы гидроксосоединений являются своеобразными предшественниками биомиметиков, адсорбентов; микро- и наночастицы металлоксидов – исходных веществ для получения керамических материалов. В связи с этим для разработки технологий получения микро- и наночастиц гидроксосоединений, металлоксидов, в том числе и сложных, на первый план выходит физикохимия прекурсоров и процессов их получения с использованием различных реакционных сред.

Целью исследования является создание научных основ формирования в растворах гетероядерных комплексов на базе железа (II, III) и алюминия (III) с регулируемым элементным составом, которые являются основой слоистых двойных гидроксидов. Эти координационные соединения, имея разную степень устойчивости, позволяют получать на их основе – слоистые двойные гидроксиды с регулируемой формой, морфологией, размерами и применять их при производстве объемных материалов разного назначения, а также при адсорбции посторонних ионов в процессах очистки воды [1].

Для описания структуры полигетероядерных комплексов Fe(II, III)/Al(III) применялись методы квантово-химического моделирования. Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета Gaussian 09, Chemcraft. Влияние среды учитывалось на основе модели РСМ (растворитель – вода). Анализ геометрии исследуемых комплексов показал, что атомы Fe и Al связаны между собой либо двойными хлоридными и гидроксильными мостиками (форма I-III:  $r_{\text{среднее}}(\text{Fe-Al})=3.45\text{Å}$  (I);  $r_{\text{среднее}}(\text{Fe-Al})=3.65\text{Å}$  (II);  $r_{\text{среднее}}(\text{Fe-Al})=3.46\text{Å}$  (III)) с дополнительной стабилизацией за счёт водородных связей между гидроксил-ионом и молекулой воды, либо одинарным хлоридным мостиком и водородными связями (форма IV,  $r_{\text{среднее}}(\text{Fe-Al})=3.99\text{Å}$ ). При этом в комплексах I-III с двойными мостиками расстояния между ионами железа и алюминия оказываются меньше: эти комплексы являются более устойчивыми. Проанализирована термодинамическая вероятность образования полигетероядерных структур, при этом установлено, что гетероядерные координационные соединения  $[\text{FeAl}_2(\text{OH})_5]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Fe}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{15}]\text{Cl}_3$ , обладающие высокой коагулирующей способностью, могут быть получены только путем взаимодействия элементарного алюминия и раствора хлорида железа(III) определенной концентрации. Как показывают исследования, данные соединения легко гидролизуются, образуя нанодисперсные частицы гидроксосоединений железа и алюминия, которые легко агрегируют с образованием гелеобразных осадков с развитой поверхностью.

1. Y. Zhong, Q. Yang, X. Wu et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**, 345-353.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТАОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, n\_simonenko@mail.ru*

Оксид циркония, стабилизированный иттрием, благодаря высокой температуре плавления и фазовой стабильности является одним из наиболее востребованных соединений, применяющихся в качестве компонентов термобарьерных покрытий. Благодаря высокой твердости и биосовместимости данный материал также перспективен в медицине, в частности в протезировании. Оксид в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  может эффективно применяться в энергетике как твердый электролит. Кроме того, в высокодисперсном состоянии он применим в катализе и химической сенсорики. При этом свойства вещества существенно зависят от содержания иттрия и дисперсности. А, как известно, одним из наиболее удобных способов синтеза высокодисперсных оксидов является золь-гель метод [1-4].

Таким образом, целью данной работы являлось выявление закономерностей на каждой стадии золь-гель синтеза оксидов в системе  $x\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  от концентрации иттрия ( $x=0\div 40$  мол.%).

Растворы ацетилацетонатов циркония и иттрия (с различным соотношением металлов) в изоамиловом спирте подвергались термообработке при температуре около  $131^\circ\text{C}$ , в результате чего происходило деструктивное замещение  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов на OR-группы с образованием гидролитически активных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов. Данный процесс контролировался методом электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. Кинетика гелеобразования полученных растворов при гидролизе прекурсоров изучалась методом ротационной вискозиметрии. Установлена зависимость скорости изменения динамической вязкости во времени от концентрации иттрия. С использованием образованных гелей в результате сушки были сформированы ксерогели, которые далее применялись для изучения процесса кристаллизации оксидов методом совмещенного ТГА/ДСК анализа. Рентгенофазовый анализ оксидных порошков, полученных путём термообработки ксерогелей в различных условиях, позволил установить зависимость размера ОКР от температуры синтеза и содержания иттрия. Морфология продуктов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, что позволило оценить размер частиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_а, 14-03-00983 А.

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. *Патент РФ №2407705*, 2010.
2. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 307-312.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 1521-1528.
4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.



## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МИКРОВОЛОКОН СОСТАВА ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ДИОКСИД ЦЕРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н.  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
[bugaeva-ay@chemi.komisc.ru](mailto:bugaeva-ay@chemi.komisc.ru)

Высокая температура плавления, коррозионная стойкость и устойчивость к окислению поликристаллических волокон диоксида циркония обуславливает широкий спектр их применения в качестве носителей катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов в композиционных материалах различного состава.

Одним из вариантов получения поликристаллических волокон диоксида циркония является импрегнирование (пропитка) природных, синтетических или искусственных полимеров неорганическими солями циркония с последующей сушкой и прокаливанием. Импрегнирование растительных и синтетических волокон возможно и с использованием золь-гель систем.

Целью данной работы явилось изучение формирования волокон диоксида циркония частично стабилизированных диоксидом церия при термообработке импрегнированного природного полимерного волокна золями составов  $(x\text{CeO}_2/(1-x)\text{ZrO}_2 - x = 0 \div 0,220)$ .

Использованные в работе золи оксида циркония и золи смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия получали гидролизом растворов оксихлорида циркония и хлорида церия. Частицы синтезированных золь-гелей имели средний диаметр 18 – 25 нм. Пропитанное золями хлопковое волокно высушивали на воздухе, после чего проводили его термообработку на воздухе.

Полученные микроволокна изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По результатам ДСК установлено влияние диоксида церия, как стабилизирующего агента, на термические превращения диоксида циркония в процессе высокотемпературного обжига. Показано, что увеличение мольной доли диоксида церия приводит к снижению температуры формирования полиморфных модификаций диоксида циркония.

Согласно результатам РФА образцов микроволокон при температуре 440°C сформирована низкотемпературная тетрагональная модификация диоксида циркония. В присутствии низкотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония при температуре 550°C сформирована кубическая фаза диоксида церия. Увеличение количества диоксида церия в исходном волокне приводит к возрастанию в конечном продукте высокотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония.

Полученные волокна изучены методом сканирующей электронной микроскопии на всех стадиях фазовых превращений, протекающих в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Сопоставление результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило установить особенности формирования структуры микроволокон в процессе удаления темплата, которые определяются скоростью и режимом обжига, а также содержанием диоксида церия.

## МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН СОСТАВА ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ДИОКСИД ЦЕРИЯ

Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н.  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
[bugaeva-ay@chemi.komisc.ru](mailto:bugaeva-ay@chemi.komisc.ru)

Оксидные керамические волокна находят применение в качестве катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, твердых топливных элементов, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов в композиционных материалах различного состава. Микроструктура керамических микроволокон, формирующаяся из элементов, размеры которых соответствуют нано и субмикрометровому диапазону, заметно влияет на поведение материала в процессе длительной эксплуатации. Необходимость предотвращения их разрушения создает некоторые трудности в технологическом процессе, однако, использование очень тонких волокон и услов позволяет достигать более высоких показателей прочности композиционных материалов.

В данной работе в качестве исходных веществ использовали растворы оксихлорида циркония и хлорида церия. Золи оксида циркония получали контролируемым гидролизом водных растворов



оксихлорида циркония, протекающим при медленном добавлении к ним водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Золи смешанного состава: оксид циркония - оксид церия  $x\text{CeO}_2/(1-x)\text{ZrO}_2$ , где  $x = 0 \div 0,22$  синтезировали методом однофазного золя, который предполагает проведение гидролиза смешанного раствора оксихлорида циркония и хлорида церия раствором аммиака. Хлопковое волокно пропитывали золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия, высушивали и подвергали термической обработке на воздухе.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа установлены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Изучена микроструктура полученных волокон методами сканирующей электронной микроскопии на всех стадиях фазовых превращений, протекающих в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Микроструктура керамических волокон состава диоксид циркония - диоксид церия близка к структуре темплата, т.е. природного полимерного волокна.

Определены особенности их формирования в процессе удаления темплата в зависимости от скорости обжига (рис.1) и режима обжига, а также от содержания диоксида церия и концентрации смешанного золя.

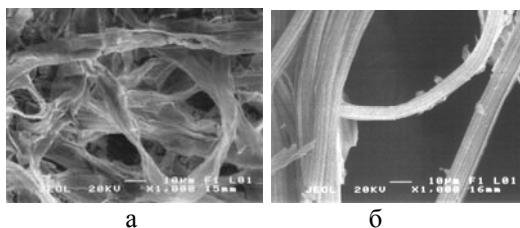


Рис.1. Микроструктура керамических волокон состава диоксид циркония – диоксид церия  $0,78\text{ZrO}_2/0,22\text{CeO}_2$  при температуре обработки  $890^\circ\text{C}$ : а - скорость обжига  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , б - скорость обжига  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЯ ОКСОГИДРОКСИДА ЕВРОПИЯ

Малова А.В., Белова И.А., Гродский А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: mlvanastasija@yandex.ru

Гидрозолей оксогидроксида европия получали методом прямой конденсации. В основе методики синтеза лежит реакция химического осаждения нитрата европия водным раствором аммиака. Нитрат получали путем растворения оксида европия (III) в концентрированной азотной кислоте.

Полученный в ходе реакции с аммиаком осадок отмывали от избытка электролита. Процесс контролировали измерениями электропроводности промывной воды. В промытый осадок добавляли пептизирующий агент (ПА) (исходный нитрат) и разбавляли водой. На последней стадии синтеза систему подвергали воздействию ультразвука при частоте 25 кГц в течение 4 минут. Следует отметить, что при использовании более разбавленного исходного раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  возможно получение золя с несколько большей концентрацией дисперсной фазы, при этом осуществлять обработку промытого осадка ультразвуком без добавления пептизатора.

Рентгено-фазовый анализ ксерогелей показал, что дисперсная фаза синтезированных золь состоит из аморфного оксогидроксида европия. По данным турбидиметрии (расчет по уравнению Геллера) среднемассовое значение диаметра частиц в золе с ПА составляет 120 нм. Размер частиц в золе, полученном без применения пептизатора несколько больше (130 нм). Концентрацию дисперсной фазы в гидрозолях определяли методом фотометрического титрования раствором ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) с индикатором ксиленоловым оранжевым [1]. Максимально возможная концентрация дисперсной фазы в золе (в пересчете на оксид), полученном с добавлением пептизатора, не превышает 10 г/л, а концентрация в отсутствие ПА может быть почти вдвое больше.

Исследована агрегативная устойчивость полученных гидрозолей в зависимости от pH дисперсионной среды. Было установлено, что интервал pH устойчивости золя, полученного с применением ПА, находится в области от 7,3 до 9,2 единиц pH. Гидрозоль  $\text{EuOON}$ , синтезированный без использования пептизатора, агрегативно устойчив только при pH среды от 7,0 до 8,5. Методом макроэлектрофореза установлено, что частицы дисперсной фазы заряжены положительно. При этом условия синтеза существенно влияют на величину  $\zeta$ -потенциала частиц (в золе, полученном без добавления ПА максимальное значение  $\zeta$ -потенциала составляет 37 мВ, а в золе содержащем ПА – 48 мВ).

Показано, что синтезированные золи пригодны для получения люминофоров, а также флуоресцентных маркеров.

1. О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова. *Вестник Ниж. ун-та им. Н.И. Лобачевского*, 2008, 2, 54–61.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПАВ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия  
irene.i.lebedeva@gmail.com

В состав катализаторов многих нефтехимических процессов входит активный оксид алюминия. Интерес к нему вызван развитой поверхностью, многообразием пористых структур и широким температурным диапазоном его эксплуатации.

Формирование пористой структуры оксида алюминия начинается на стадии трехмерного каркаса гидрогеля, дальнейшие изменения структуры обусловлены фазовыми трансформациями при кристаллизации, ориентированной агрегацией окристаллизованных первичных частиц и действием капиллярных сил при сушке. Модификация золя путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) открывает широкие возможности для регулирования пористой структуры активного оксида алюминия.

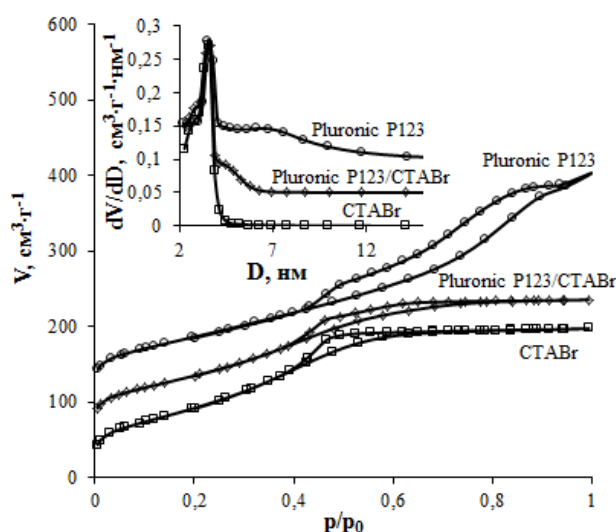


Рисунок - Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и ВЖН-кривые распределения пор по размерам для образцов активного оксида алюминия,  $T_{\text{прок}} = 650^\circ\text{C}$

Таблица. Текстуальные свойства активного оксида алюминия,  $T_{\text{прок}} = 650^\circ\text{C}$

| ПАВ                 | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{tot}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $D_{\text{ВЖН}}, \text{нм}$ |
|---------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| CTABr               | 383                                   | 0.305                                  | 3.6                         |
| Pluronic P123/CTABr | 340                                   | 0.287                                  | 3.6; 4.2                    |
| Pluronic P123       | 321                                   | 0.469                                  | 3.5; 6.1                    |

В данной работе был исследован процесс формирования пористой структуры оксида алюминия в условиях модифицирования катионактивными и неионогенными ПАВ и их комбинациями. Установлено, что при переходе от катионактивного ПАВ  $\text{C}_{16}\text{TMAV}$  к неионогенному ПАВ Pluronic P123 происходит изменение микроstructures оксида алюминия от однороднопористой к бипористой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31446-мол\_а, 14-03-96009 р\_урал\_а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Сизенева И.П., Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия  
irene.i.lebedeva@gmail.com

Мезопористые полупроводниковые композиты  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  привлекательны в качестве фотокатализаторов благодаря их высокоразвитой поверхности и наличию мезопор. Для синтезированных золь-гель методом наноструктурных композитов  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  установлена зависимость их фотокаталитической активности в реакции деструкции салициловой кислоты (СК) от фазового состава и параметров пористой структуры.

Золь нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , представляющего собой смесь анатаза, рутила и брукита, обладает бимодальной мезопористой структурой, размер мезопор составляет 3,3 и 5,0 нм. Установлено, что модифицирование золя нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  продуктами гидролиза  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в гидротермальных условиях приводит к формированию структуры анатаз/рутил/брукит/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , фазовый состав и размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  остается неизменным. Сорбент-катализатор  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с соотношением  $\text{Al}:\text{Ti} = 50:50$ , характеризуется бимодальной пористой структурой с преобладанием пор размером  $D_{\text{ВЛН}} = 9,7$  нм и состоит из агломератов сферической формы и частиц вытянутой формы. Структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в аналогичных условиях, глобулярная, мезопористая, частицы агломерированы.

Таблица.

Структурные характеристики и фотокаталитическая активность сорбентов-катализаторов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

| Образец                                                               | Фазовый состав                          | $D_{\text{КР TiO}_2}$ , нм | $S_{\text{ВЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{tot}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | $D_{\text{ВЛН}}$ , нм | $C_{\text{адс}}/C_0$ , % | Конверсия СК*, % |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------|
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{TiO}_2$                               |                                         |                            |                                          |                                           |                       |                          |                  |
| $\text{TiO}_2$                                                        | А/Р/Б                                   | 8/40/16                    | 82                                       | 0,113                                     | 3,3; 5,0              | 4                        | 19               |
| $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Al}:\text{Ti}=95:5$    | А/Р/Б<br>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 8/40/16                    | 282                                      | 0,364                                     | 3,7; 7,5              | 76                       | 87               |
| $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Al}:\text{Ti}=90:10$   | А/Р/Б<br>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 8/40/16                    | 186                                      | 0,253                                     | 3,7; 7,5              | 29                       | 51               |
| $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Ti}:\text{Al} = 50:50$ | А/Р/Б<br>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 8/40/16                    | 189                                      | 0,491                                     | 3,4; 9,7              | 55                       | 97               |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                               | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$          | -                          | 293                                      | 0.353                                     | 3,6                   | 12                       | 0                |

\* - Облучение проводили с использованием люминесцентной лампы с длиной волны  $\lambda = 365$  нм, мощностью падающего излучения  $2,2 \text{ Вт}/\text{м}^2$ ; время экспонирования составляло 2 ч

Из таблицы видно, что фотокаталитическая активность композитов  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  возрастает с увеличением их удельной поверхности, объема мезопор и их диаметра. Наиболее эффективным в реакции фоторазложения СК показал себя сорбент-катализатор  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , представляющий собой кристаллическую фазу анатаза,  $D_{\text{ОКР}} = 8$  нм, расположенную на поверхности активного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с соотношением  $\text{Ti}:\text{Al} = 50:50$ , характеризующейся развитой пористой структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-96111 р\_урал\_a.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ МИКРОВОЛОКОН В ТЕМПЛАТНОМ СИНТЕЗЕ

Кривошапкин П.В.<sup>1,2</sup>, Мартаков И.С.<sup>1</sup>, Неджепов И.Н.<sup>2</sup>, Токарева И.В.<sup>3</sup>, Тропников Е.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Наряду с традиционными технологиями формирования керамических волокон (золь-гель метод, метод вытягивания из расплава, электроспиннинг), получила широкое распространение технология пропитки волокнистых органических полимеров (темплатов) соединениями металлов. Данная технология получила название – темплатный метод. В качестве полимерного волокна используют вискозу, хлопок, шерсть, рами, ацетат целлюлозы и др. Пропитку осуществляют погружением волокна в раствор соединений металлов, чаще всего солей, реже – продуктов их гидролиза (золь). После сорбции частиц волокна нагреваются для удаления органического несущего материала и других летучих компонентов, и оставшийся скелет из оксида металла консолидируется спеканием. Данный метод позволяет получить поликристаллические волокна целого ряда оксидов.

В данной работе в качестве темплата использовались углеродные волокна. С целью варьирования природы пропитывающего компонента было выбрано несколько систем: водный раствор хлорида алюминия, органический раствор изопропилата алюминия, а также золи оксида алюминия полученные с использованием хлорида алюминия или изопропилата алюминия.

Синтез золь проводили при комнатной температуре в условиях постоянного перемешивания. Полученные золи были аттестованы по размеру частиц, пикнометрической плотности раствора, кислотности дисперсионной среды, массовой концентрации оксида алюминия в золе в перерасчёте на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для каждой системы были подобраны соотношения пропитывающего компонента и темплата. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены оптимальные условия термической обработки пропитанных волокон, в результате которой происходит формирование керамических образцов.

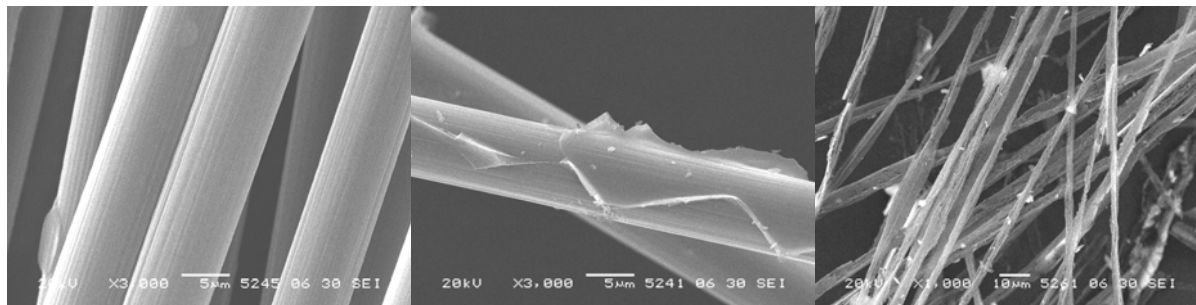


Рисунок 1 – Микрофотографии: а – исходного углеродного волокна, б – углеродного волокна с нанесенным хлоридом алюминия, в – алюмооксидные волокна

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа были изучены морфология и состав полученных волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке инициативного проекта фундаментальных исследований, выполняемых в УрО РАН № 12-У-3-1014.

### ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТОВ

Мартаков И.С.<sup>1</sup>, Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>, Торлопов М.А.<sup>1</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>, Тропников Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

gmartakov@gmail.com

В настоящее время в материаловедении большой интерес представляет разработка волокнистых материалов на основе оксидов металлов, в частности, на основе оксида алюминия. Обладая хорошими диэлектрическими свойствами и такими свойствами, как химическая инертность, термостойкость, алюмооксидные волокна могут быть применены при изготовлении композиционных материалов, фильтров, тепло- и электроизоляционных материалов, мембран, носителей катализаторов и сорбентов.

Одним из перспективных методов получения волокнистых алюмооксидных материалов является темплатный синтез. В данном методе используется волокнистый полисахарид с заранее известной морфологией и раствор прекурсора оксида металла, которым и пропитывают полисахарид. В частности, как один из самых распространенных темплатов применяется целлюлоза, однако в литературе недостаточно освещено использование химически модифицированной целлюлозы. Поэтому, исследование влияния химической модификации на морфологию оксида алюминия, получаемого методом темплатного синтеза, является актуальным.

В данной работе были синтезированы различные производные целлюлозы, которые использовались в качестве темплатов.

В качестве прекурсоров оксида алюминия были использованы раствор хлорида алюминия и золи гидроксида алюминия –  $Al_2O_{3(неорг.)}$  и  $Al_2O_{3(орг.)}$ . Золь  $Al_2O_{3(неорг.)}$  получали по классической методике путем гидролиза хлорида алюминия раствором аммиака [1]. Золь  $Al_2O_{3(орг.)}$  получали по методике Йолдаса из изопропоксида алюминия [2].

Для образцов волокнистого оксида алюминия были изучены морфология, фазовый состав и текстурные характеристики.

В результате проделанной работы были получены алюмооксидные керамические волокна, изучено влияние вида темплата на их основные свойства и морфологию.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН 14-3-НП-208.

1. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс] : электронная книга / В. А. Волков // Портал естественных наук. – Режим доступа: <http://www.e-science.ru>.
2. B. E. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides [Text] // American Ceramic Society Bulletin. – 1987. – Vol. 54. P. 289-290.

## ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Амарантов С.В.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия  
amarantov\_s@mail.ru*

При решении задачи создания новых наноматериалов большое значение имеют методы исследования структуры синтезируемых веществ. Одним из методов неразрушающего контроля надатомной структуры вещества, как в твердом состоянии, так и в растворах является метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР). Особенно этот метод эффективен для систем типа «разбавленного раствора», в них расстояние между частицами много больше их среднего размера. В этом случае межчастичная интерференция и др. концентрационные эффекты отсутствуют. Такими системами могут быть различные полимерные матрицы с внедрёнными в них наночастицами металлов, суспензии.

В данной работе приведены вычисленные интенсивности упругого малоуглового рассеяния от полидисперсной системы частиц типа «разбавленного раствора». Предполагается, что частицы: имеют однородную рассеивающую плотность, не имеют как ближнего, так и дальнего порядка упорядочения. В каждом случае предполагается, что все частицы одной формы, но разных размеров. Были рассмотрены следующие формы частиц: эллипсоид вращения, с полуосями  $(a, a, c)$ , где  $c = pa$ , бесконечно тонкий стержень, бесконечно тонкий диск. Для этих форм частиц было получено аналитические выражения для интенсивности рассеяния  $I(s, p, \mu, a_0)$ , ( $a_0 = \langle a \rangle$  – средний радиус частицы,  $\mu$  – свободный параметр) как функции модуля рассеяния  $s = (4\pi \sin \theta)/\lambda$  ( $\theta$  – половина угла рассеяния,  $\lambda$  – длина волны падающего на образец и рассеянного излучения) и трёх параметров один из которых относится к форме частицы ( $p$ ), а два к статистическому распределению частиц по размерам, объёмы которых описываются распределением Шульца  $D(\mu, a_0)$ . Рассчитанные кривые рассеяния, как непрерывные функции переменной  $S$ , путём варьирования параметров  $(p, \mu, a_0)$  позволяют получать устойчивую численную интерпретацию экспериментальных данных для указанных геометрических типов частиц.

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А., Шилова О.А.  
*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: tikhonov\_p-a@mail.ru*

В последнее десятилетие сформировался новый раздел науки – биоматериаловедение, основная задача которого заключается в создании материалов для медицины. В настоящее время спрос на такие материалы достаточно велик, особенно в стоматологии. Керамические композиции на основе  $t\text{-ZrO}_2$  обладают уникальным комплексом физико-химических и механических свойств: термодинамическая стабильность, химическая устойчивость, высокие значения твердости, прочности, трещиностойкости, низкая теплопроводность, а также являются биосовместимыми с организмом человека и биоинертными по отношению к тканям полости рта и зубов.

По инновационной технологии, разработанной в ИХС РАН, получены химически чистые керамические образцы на основе твердого раствора  $t\text{-ZrO}_2$  в системе  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  с высокой степенью тетрагональности ( $c/a=1.43661$ ) и средним размером кристаллитов  $\sim 46$  нм [1]. Изучено низкотемпературное «старение» керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$  в воде и физиологическом растворе при температурах 37 и 80°C в течение 400 ч. Установлено, что старение во влажных средах при 37°C не влияет на структурную и химическую стабильность керамики. Влажная обработка образцов  $t\text{-ZrO}_2$  при 80°C приводит к незначительному образованию нанокристаллической моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$  (~5%), средний размер кристаллитов которой составляет 14 нм. Трансформационный фазовый переход  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  дает начало механизму, подавляющему распространение трещины и упрочняет керамику. При разрушении костной ткани зубов важную роль играет ротовая жидкость, нейтрализующие и минерализующие свойства которой во многом обусловлены состоянием кислотно-щелочного равновесия, поэтому было изучено влияние pH-среды на химическую и фазовую устойчивость керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$ . При обработке образцов в кислых средах при pH=4–5 (25°C) в течение 350 ч кристаллическая структура керамики не претерпевает изменений, также не выявлено разрушений поверхностного и объемного слоев керамики. Поэтому можно аргументировано констатировать, что продукты с низкими значениями pH, употребляемые в пищу, не смогут оказать разрушающего действия

на коронки и импланты из диоксида циркония и испортить их внешний вид. Проведены исследования биологической активности керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$  при температуре  $37^\circ\text{C}$  в SBF-растворе («synthetic body fluid»), который по химическому составу и pH идентичен плазме крови. Химический состав и микроструктура образцов после обработки в SBF-растворе не изменяются, практически сохраняется и средний размер кристаллитов ( $\sim 50$  нм).

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что керамика на основе  $t\text{-ZrO}_2$  с высокой степенью тетрагональности, синтезированная по инновационной технологии, является структурно и химически устойчивой в различных влажных средах и может рассматриваться в качестве перспективного материала для реставрационной стоматологии.

1. Л.В.Морозова, М.В.Калинина, Н.Ю.Ковалько, И.А.Дроздова, О.А.Шилова. *Физика и химия стекла*, 2012, **38**, N 6, с.946-950

## ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К., Малков В.Б.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
yulia.lyagaeva@ya.ru

В настоящее время высокотемпературные протонные проводники (ВПП) имеют большой потенциал применения в твердооксидных топливных элементах, газовых сенсорах и мембранах для разделения водорода. Среди ВПП самыми перспективными являются допированные твердые растворы  $\text{BaCeO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  из-за своей химической устойчивости и достаточной протонной проводимости [1–3]. Однако существует трудность получения данных материалов по обычной керамической технологии. Она связана с плохой гомогенизацией компонентов в порошках, а также высокими температурами спекания (до  $1800^\circ\text{C}$ ) с целью получения плотной (газонепроницаемой) керамики.

В данной работе для получения материалов состава  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0;0,1\dots0,8$ ) был использован цитрат-нитратный метод сжигания с введением к синтезированным порошкам спекающих добавок  $\text{CuO}$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Полученные порошки синтезировали при температуре  $T=1050^\circ\text{C}$  (5 ч), после чего проводили компактирование и спекание при  $1450^\circ\text{C}$  (5ч). Образцы были аттестованы рентгенографически. По данным рентгенофазового анализа керамика является однофазной. Морфологию поверхности спеченной керамики изучали сканирующей электронной микроскопией. На рисунке представлены микрофотографии состава  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0;0,4;0,8$ ). Можно видеть, что все материалы спечены и характеризуются хорошо сформированными зёрнами и малым количеством пор.

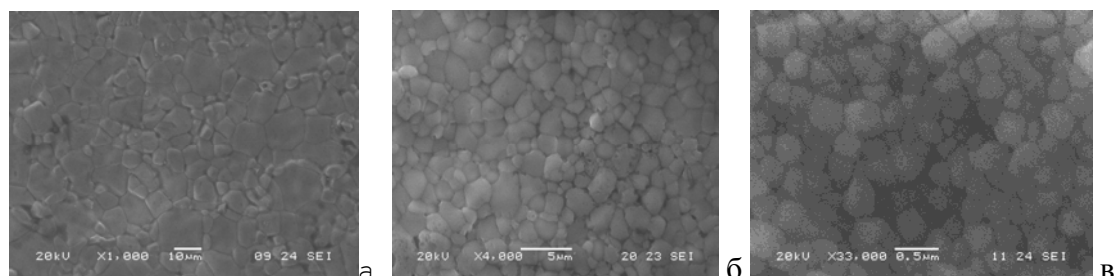


Рисунок. Микрофотографии керамики состава  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  а)  $x=0$ ; б)  $x=0,4$ ; в)  $x=0,8$ .

Таблица. Сравнительный анализ.

| Материал                                             | Метод синтеза                                               | T, °C | $\rho_{\text{отн}}, \%$ | Источник    |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|-------------|
| $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ | золь-гель                                                   | 1400  | 78,3                    | [2]         |
| $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ | твердофазный                                                | 1550  | 76,0                    | [3]         |
| $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ | цитрат-нитратный + $\text{CuO}$ или $\text{Co}_3\text{O}_4$ | 1450  | 90,2                    | наша работа |

При сравнении трех методов синтеза, представленных в таблице на примере  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ , показано, что цитрат-нитратный метод с одновременным использованием спекающих добавок является перспективным, так как позволяет получать газоплотную керамику при более низкой температуре спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 13-03-00065-а), Совета по стипендиям Президента РФ (№ СП-44.2012.1), а также молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19).

1. E. Fabbri, A. D'Epifanio, E.D. Bartolomeo, et al. *J. Solid State Ionics*, 2008, **179**, 64–558.
2. P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani. *Int. J. Hydr. Energy*, 2012, **37**, 3848–3856.
3. W. Zajęca, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, et al. *J. Solid State Ionics*, 2012, **225**, 297–303.



## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ И $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К., Плаксин С.В., Ярославцева Т.В.  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
yulia.lyagaeva@ya.ru

На сегодняшний день известно, что допированные церат и цирконат бария два наиболее привлекательных протонных проводника для среднетемпературных топливных элементов [1,2]. Однако существует проблема получения этих твердооксидных электролитов твердофазным методом: она связана с тем, что метод требует высоких температур синтеза  $T_c=1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому приобретают популярность растворные методы синтеза (цитрат-нитратный, соосаждения гидроксидов, оксалатов или карбонатов). Основными преимуществами данных технологий являются высокая гомогенность продукта, меньший размер частиц получаемых порошков и соответственно, большая реакционная активность, что способствует уменьшению  $T_c$ . В настоящей работе параллельно были синтезированы порошки  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  по твердофазной, цитрат-нитратной технологии, а также по методу

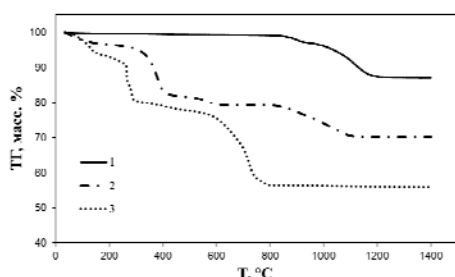


Рис. 1. – Кривые ТГ порошка  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

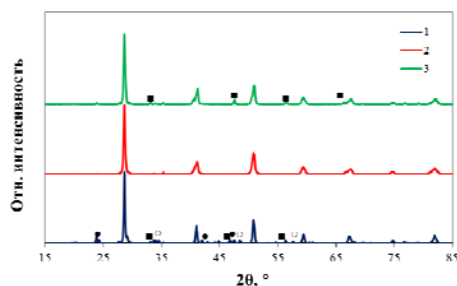


Рис. 2. – Рентгенограммы синтезированного порошка  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

химического соосаждения гидроксидов. Термогравиметрические (ТГ) исследования проводили на воздухе в интервале температур  $20\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ . На рис.1 представлены кривые ТГ порошка  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  полученного 1 – твердофазным методом (ТМ); 2 – цитрат-нитратным методом (ЦНМ); 3 – методом химического соосаждения (ХС). Анализ графика показывает, что в случае растворных методов изменение массы свежеприготовленного порошка заканчивается при более низких температурах по сравнению с ТМ (1– $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2– $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 3– $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), что может указывать на формирование материала заданного состава. Однако, согласно рентгенофазовому анализу (рис.2), выполненному для синтезированных при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч) порошков, только для ЦНМ подтверждено образование однофазного материала. В случае ТМ наряду с основной перовскитной фазой наблюдаются примеси на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ , а для ХС – фазы на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Для материала  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в целом получены аналогичные результаты. На основании проведенных исследований оптимальным методом синтеза представленных материалов является цитрат-нитратная технология.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 13-03-00065-а), Совета по стипендиям Президента РФ (№ СП-44.2012.1), а также молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19).

1. E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa. *J. Adv. Mater.*, 2012, **24**, 195–208.
2. D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova et al. *J. Progr. Mat. Sci.*, 2014, **60**, 72–129.

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ SBA-15 В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Козлова С.А.<sup>1</sup>, Зайцева Ю.Н.<sup>1</sup>, Кирик С.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

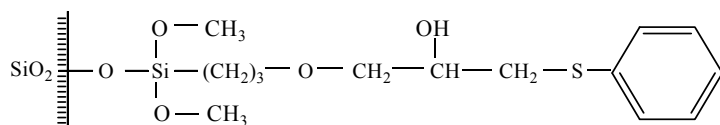
<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

sakozlova@gmail.com

Открытые в 1992 году мезопористые мезоструктурированные силикаты активно используются во многих научных направлениях. Благодаря регулярному пространственному расположению пор монодисперсного размера указанные материалы обладают высокой скоростью массопереноса, что делает их привлекательными для создания сорбентов. Ранее [1] нами были синтезированы и охарактеризованы некоторыми физико-химическими методами мезоструктурированные силикаты, функционализированные сульфидными группами. В данной работе мы проводили изучение стабильности сорбентов (рис.) на основе SBA-15 с привитыми сульфидными функциональными группами в различных агрессивных средах. Материалы подвергали

воздействию воды, хлороводородной, азотной, серной кислот, аммиака. Травление проводили кипячением в течение одного часа в различных средах с концентрациями кислот 1М, аммиака – 0,1 М. Соотношение т/ж выдерживалось равным 1:100.

В процессе травления осуществляли контроль пористой силикатной структуры, содержания органической прививки, а также сорбционной способности образцов на примере палладия(II). В результате травления



заметного разрушения материалов не происходит, несмотря на то, что поверхность образцов частично высвобождается (удельная площадь поверхности и объём пор

увеличиваются). Сорбент до и после травления в различных средах обладает высокой степенью структурной упорядоченности, что подтверждается чёткими дифракционными картинками.

Согласно данным ИК-спектроскопии силикатный каркас также не деградирует. В области 400-1200 см<sup>-1</sup> наблюдаются три полосы, отвечающие колебаниям Si-O-Si связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub>, которые остаются неизменными после обработки во всех изученных нами агрессивных средах. Доля органической составляющей уменьшается незначительно. Сорбционная способность материалов на основе SBA-15 остаётся на прежнем уровне, как и до процессов травления.

Таким образом, в данной работе показано, что получаемые сорбенты на основе SBA-15 с сульфидными группами являются стабильными во множестве агрессивных сред и способны длительное время функционировать в различных технологических растворах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №14-03-31630).*

1. С.А. Козлова, Ю.Н. Зайцева, С.Д. Кирик. *Физика и химия стекла*, 2014, **40**, №1, 78-89.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ДИСПЕРСНЫЙ ГРАФИТ - АЗОТНАЯ КИСЛОТА

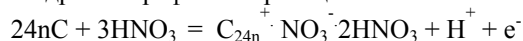
Яковлев А.В.<sup>1</sup>, Забудьков С.Л.<sup>1</sup>, Финаенов А.И.<sup>1</sup>, Яковлева Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, Саратов, Россия

[AW\\_71@mail.ru](mailto:AW_71@mail.ru)

Химическое или электрохимическое окисление графита в азотнокислых электролитах является необходимой стадией в процессе получения соединений внедрения графита (СВГ), перерабатываемых в терморасширенный графит. Изучение электрохимического поведения дисперсных графитов, сопряжено с решением вопроса формирования электродов, обладающих электронной проводимостью и равномерным распределением электролита в их объеме. В отличие от компактных графитовых электродов применение углеродных порошков требует изучения свойств суспензии графит – кислота, так как соотношение компонентов в суспензии и степень их подпрессовки к тококоллектору будут определять кинетику электродных процессов. В оптимальном варианте соотношение компонентов в суспензии, обеспечивающее электронную проводимость, позволяет проводить анодную обработку графитовых порошков без подпрессовки. При этом можно ожидать максимально возможных токов, так как подобные суспензионные электроды имеют наиболее разветвленную поверхность и работают всем объемом. Очевидно, что обладать электронной проводимостью будут только пастообразные смеси с преобладающей твердой фазой. В то же время, при анодном окислении суспензий графит – кислота с целью получения соединений внедрения графита по реакции:



(n – номер ступени СВГ), необходимо достаточное количество кислоты в составе смеси для максимально возможного заполнения графитовой матрицы интеркалатом. Так как электрохимическое окисление графита в растворах с содержанием воды более 20% обеспечивает получение СВГ 2-ой и более высокой ступени, массовое соотношение графита и HNO<sub>3</sub> в суспензии должно быть не ниже 1:3. Избыток жидкой фазы будет приводить к расслоению суспензии и потере электронного контакта между графитовыми зернами, а ее недостаток – к неравномерному распределению компонентов и образованию электролитически несвязанных частиц графита, что приведет к исключению таких участков из электрохимического процесса. Поэтому основными характеристиками, определяющими возможность анодного окисления суспензий графит – кислота, будут дисперсионная устойчивость и электропроводность суспензии. Также необходимо учитывать, что в составе суспензии должно содержаться несколько большее количество молекул HNO<sub>3</sub>, чем теоретически необходимое для электрохимического получения низших ступеней СВГ, так как часть азотной кислоты будет расходоваться в катодных реакциях. В данной работе представлены результаты исследований

электропроводности и дисперсионной устойчивости суспензий графит- $\text{HNO}_3$  в зависимости от соотношения компонентов, дисперсности графита и концентрации кислоты. Установлены составы суспензий графит- $\text{HNO}_3$  обладающие электронной составляющей в электропроводности, что позволяет подвергать их анодному окислению. Определены значения удельной электропроводности и плотности суспензий, что имеет значение для разработки оборудования электрохимического синтеза СВГ.

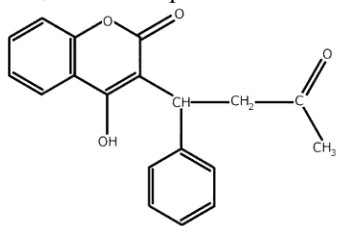
### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВАРФАРИНУ

Алёшина Н.А., Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, РФ  
ana@isc-ras.ru

Пористые материалы диоксида кремния, полученные золь-гель методом, широко предлагаются в качестве матриц для разработки улучшенных систем доставки разнообразных лекарственных препаратов. Хорошо известно, что эффективность действия лекарственного препарата зависит от его уровня в плазме крови, приводя к побочным токсическим эффектам или потере терапевтической активности, если этот уровень находится вне «терапевтического окна». С помощью внедрения лекарственных веществ в пористую матрицу диоксида кремния можно моделировать скорость поступления лекарственных молекул в плазму крови и контролируемо поддерживать их терапевтическую концентрацию. Для этого необходимо подобрать подходящую матрицу с высокой «загрузкой» данного лекарственного вещества и хорошо контролируемым профилем его высвобождения. Эти свойства матрицы существенным образом зависят от параметров ее пористой структуры, а также химической природы ее поверхности. Золь-гель метод позволяет достаточно легко получать материалы диоксида кремния и варьировать свойства их поверхности в широких пределах.

Цель данного исследования состоит в синтезе пористых материалов диоксида кремния для их потенциального применения в качестве носителей лекарственного вещества варфарин.



Варфарин – антикоагулянт непрямого действия, конкурентный антагонист витамина К, который используется клинически для профилактики и лечения тромбоза. Химически он является производным кумарина (4-гидрокси-3-[(1R)-3-оксо-1-фенилбутил] кумарин), слабая кислота ( $\text{pK}_a$  5.34 [1]).

В качестве потенциальных матриц для варфарина золь-гель методом были синтезированы мезопористые диоксиды кремния, содержащие на поверхности гидроксильные, аминопропильные и

фенильные группы. Фруктоза использовалась как агент, формирующий поры. Введение функциональных групп подтверждено данными элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Данные по параметрам пористой структуры синтезированных образцов получены с помощью метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Исследования адсорбции варфарина на синтезированных материалах диоксида кремния проведены из спирто-водных растворов. Количество адсорбированного вещества определялось спектрофотометрически. Полученные изотермы адсорбции позволили оценить адсорбционную емкость диоксидов кремния по отношению к варфарину, а также выявить влияние различных факторов (параметров пористой структуры, химических свойств поверхности, количество функциональных групп) на эту характеристику.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022

1. C. Öğretir, S.Aydemir, M.Duran, M.S. Kılıckaya. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 1477–1485

### СИНТЕЗ ИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Куншина Г.Б., Макарова Т.И., Локшин Э.П., Калинин В.Т.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия  
kunshina@chemistry.kolasc.net.ru

Обзор твердых электролитов с проводимостью по ионам лития свидетельствует, что твердые растворы на основе титаната лантана-лития  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  со структурой перовскита наиболее привлекательны по причине высокой ионной проводимости и стабильности на воздухе для использования в твердотельных электрохимических устройствах [1]. При получении титаната лантана-лития  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  методом твердофазных реакций, включающим продолжительный обжиг спрессованной шихты из

соответствующих оксидов и карбонатов при температурах 1200-1300°C с промежуточными перешихтовками, практически неизбежны потери лития. Для предотвращения потерь лития разрабатываются низкотемпературные «мокрые» методы синтеза  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , основанные на получении ионных растворов исходных компонентов и их дальнейшей термообработке. Сообщения о вариантах золь-гель метода для синтеза  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  немногочисленны [2].

Цель настоящей работы заключалась в изучении синтеза цитратным золь-гель методом титаната лантана-лития  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  с высокой ионной проводимостью.

Для синтеза  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  золь-гель методом готовили азотнокислые растворы титанила, лития и лантана в стехиометрическом соотношении. Затем к нитратному прекурзору добавляли лимонную кислоту (HCit) и этиленгликоль (EG) в соотношении HCit/EG=1 и HCit/M=1. При нагревании с перемешиванием магнитной мешалкой при температуре 60-70°C в течение 2 ч в результате этерификации и полимеризации между EG и HCit получался полупрозрачный гель. Пиролиз геля происходил в интервале 300-350°C с образованием аморфного порошка коричневого цвета. Синтезированные золь-гель методом порошки титаната лантана-лития были охарактеризованы методами ДТА/ТГ, РФА, измерением ионной проводимости. Соответствие химическому составу  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  было подтверждено методами химического анализа.

Установлено, что однофазный кристаллический  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  со структурой перовскита (карточка JCPDS 89-4928) образуется после спекания синтезированных аморфных порошков при 1000°C в течение 2 ч. Таким образом, способ значительно снижает температуру и продолжительность синтеза  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Для изучения проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот 1-2·10<sup>6</sup> Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили по двухэлектродной схеме импедансметром Z-2000 в ячейке зажимной конструкции. Образцы для измерения готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток (d = 1.2 см, h = 0.2-0.3 см), на торцы которых после спекания при температуре 1100°C в течение 2 ч наносили графитовые электроды. Ионная проводимость  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , измеренная при комнатной температуре на таблетках плотностью 85-88%, составила 8·10<sup>-4</sup> См/см.

1. Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2012, **20**, 95-103.
1. С.Д. Кобылянская, О.Н. Гавриленко, А.Г. Белоус. *Ж. неорган. химии*, 2013, **58**, 725-732.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ТОПИЧЕСКОЙ ДОСТАВКИ ИММУНОМОДУЛЯТОРА ГМДП В ФАГОЦИТЫ: ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРИТОНЕАЛЬНЫХ МАКРОФАГОВ ЖЕНЩИН С ЭНДОМЕТРИОЗОМ**

Парфенюк Е.В.<sup>1</sup>, Алешина Н.А.<sup>1</sup>, Сотникова Н.Ю.<sup>2</sup>, Анциферова Ю.С.<sup>2</sup>, Красильникова А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия,

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение «Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства имени В.Н. Городкова» Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Иваново, ул. Победы, 20, Россия  
e-mail: [evp@isc-ras.ru](mailto:evp@isc-ras.ru)

В последние годы во всем мире интенсивно изучается возможность применения наночастиц в медицине для топической доставки лекарственных препаратов непосредственно в патологический очаг или в клетки организма. Целью нашего исследования было провести сравнительный анализ биологического воздействия на перитонеальные макрофаги пациенток с эндометриозом чистого препарата иммуномодулятора ГМДП (глюкозаминилурамилдипептида) и ГМДП, иммобилизованного на наночастицы кремнезема в зависимости от степени «загрузки» наночастиц препаратом.

В качестве носителей ГМДП были исследованы мезопористые частицы аминпропилмодифицированного диоксида кремния. Частицы были синтезированы золь-гель методом с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) в качестве модифицирующего агента. Размер частиц в суспензии составил 100 нм. «Загрузка» препарата на АПТЭС-модифицированные частицы осуществлялась методом адсорбции. Макрофаги, полученные из перитонеальной жидкости женщин с наружным генитальным эндометриозом, инкубировали в течение 24 часов при 37°C и 5% CO<sub>2</sub> либо в присутствии чистого препарата ГМДВ, либо в присутствии ГМДП, иммобилизованного на наночастицы кремнезема, с мольным соотношением частиц к ГМДП в композитах 1:10 или 1:2. После окончания инкубации в макрофагах определяли уровень экспрессии мРНК сигнальных рецепторов NOD2 и RAGE, а также супрессорного фактора SOCS1. Было установлено, что ГМДП в чистом виде и в составе нанокompозита 1:2 незначительно усиливал экспрессию макрофагами мРНК сигнальных рецепторов NOD2 и RAGE и достоверно снижал экспрессию фактора SOCS1, ингибирующего активацию клеток.

ГМДП в составе нанокомпозита 1:10 достоверно повышал экспрессию мРНК NOD2 и RAGE макрофагами, не оказывая при этом значительного влияния на синтез клетками SOCS1. Воздействие данного нанокомпозита в максимальной степени стимулирует функциональную активность макрофагов, но препятствует их гиперактивации за счет отсутствия влияния на SOCS1. Таким образом, биологический эффект ГМДП, иммобилизованного на АПТЭС-модифицированные частицы кремнезема, зависит от степени «загрузки» наночастиц препаратом и проявляется в максимальной степени при составе нанокомпозита 1:10.

*Работа поддержана грантом РФФИ 12-04-97528 р\_центр\_a*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА МОЛСИДОМИН ИЗ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Парфенюк Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, РФ,  
[terrakott37@mail.ru](mailto:terrakott37@mail.ru)*

Клиническая эффективность лечения определяется многими факторами, в том числе точностью соблюдения пациентами режима дозирования. Очевидно, что наилучшую выполняемость режима приема лекарственных препаратов обеспечивает одноразовый прием. Молсидомин – лекарственное соединение, оказывающее вазодилатирующее и антиагрегантное действие. Он является активным веществом ряда сердечнососудистых препаратов, широко применяемых клинически. Длительность эффекта единичной дозы молсидомина составляет 2-3 часа, что создает необходимость многократного приема препарата в течение суток.

В настоящее время появились подходы, позволяющие изменять режим дозирования для хорошо уже известных препаратов. «Упаковка» лекарственного вещества в специально подобранную матрицу может обеспечить его контролируемое высвобождение и возможность однократного приема при сохранении эффективности лекарственного вещества на уровне традиционных лекарственных форм. Исследования, представленные в данной работе, направлены на создание новой лекарственной формы молсидомина пролонгированного действия. Многочисленные литературные источники показывают, что пористый аморфный диоксид кремния является подходящим материалом для создания улучшенных систем доставки лекарственных препаратов. Он является биосовместимым и биodeградируемым и уже нашел применение в медицине [1]. Кроме того, пористые материалы диоксида кремния обладают отличными поверхностными характеристиками, текстурные и химические свойства их поверхности, морфология частиц могут меняться в широких пределах, что обеспечивает богатые возможности для получения матриц с заданными свойствами.

В данной работе золь-гель методом синтезированы немодифицированный мезопористый диоксид кремния (НМДК). Фенилмодифицированный мезопористый диоксид кремния был получен двумя методами: методом соконденсации (ФМДК-с) и «прививки» на НМДК (ФМДК-п). Синтезированные образцы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-Фурье- спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Композиты молсидомина с диоксидами кремния были получены методами одноступенчатого синтеза (“one-pot” synthesis) и двухступенчатого синтеза (post synthesis или адсорбция). Получены профили высвобождения молсидомина из композитов в среду с pH 1.6, имитирующую среду желудка. Концентрация высвободившегося молсидомина определялась спектрофотометрически.

Сравнение профилей высвобождения показало, что свойства матрицы, а также способ «упаковки» молсидомина в матрицы диоксида кремния оказывает существенное влияние на кинетику его высвобождения.

- 1 Медицина химия и клиническое применение диоксида кремния. Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова Думка, 2003.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОУСТОЙЧИВОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА МОЛСИДОМИН В ЕГО КОМПОЗИТАХ С ФЕНИЛМОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ**

Долинина Е.С., Романова Н.С., Парфенюк Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, РФ  
[terrakott37@mail.ru](mailto:terrakott37@mail.ru)*

Способность лекарственных соединений разлагаться под действием света может оказывать серьезный эффект на их фармакологическую активность. Фотонестойчивость обычно приводит к понижению фармакологической активности препарата, содержащего данное лекарственное соединение, и/или к появлению побочных эффектов. Для повышения фотонестойчивости лекарственного вещества в

препарате применяются различные методы, например, фотозащитные упаковки, фотостабилизирующие добавки. Перспективным методом защиты лекарственного вещества от фоторазложения является его иммобилизация в определенную матрицу, в которой оно стабилизируется за счет взаимодействий с этой матрицей [1,2]. Молсидомин является активным веществом сердечнососудистых препаратов, применяющихся клинически («Сиднофарм», «Диласидом», «Корватон»). Химически молсидомин ((N-этоксикарбонил-3-(4-морфолиносиднонимин)) принадлежит к классу сиднониминов, которые очень чувствительны к действию света. Исследования, представленные в данной работе, посвящены изучению эффекта матрицы диоксида кремния на фотоустойчивость лекарственного вещества молсидомин. В наших предыдущих работах было установлено, что фенилмодифицированный диоксид кремния связывает молсидомин в наибольшем количестве и наиболее прочно [3]. Поэтому в данной работе изучались композиты молсидомина с фенилмодифицированным диоксидом кремния. Композиты были получены двумя способами: одноступенчатым (“one-pot” synthesis) золь-гель синтезом и двухступенчатым синтезом, т.е. адсорбцией молсидомина на фенилмодифицированном мезопористом диоксиде кремния, полученном методом соконденсации.

Образцы облучались люминесцентной лампой FLU 10 T8 G13 (Feron) УФ-светом (320-400 нм,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм) мощностью 18 W и со световым потоком 1010 люменов. Количество неразложившегося молсидомина после облучения образцов в течение определенных промежутков времени определялось спектрофотометрически по интенсивности характеристических полос поглощения молсидомина в суспензиях композитов в воде. Полученные данные были проанализированы с применением различных кинетических моделей.

Проведено сравнение кинетических зависимостей фоторазложения молсидомина из композитов, полученных в данной работе и в предыдущих исследованиях [4]. Выявлен эффект свойств матрицы и способа синтеза композитов на кинетику фоторазложения молсидомина.

- 1 G. Berliera, L. Gastaldi, S. Sapino, et al. *Int. J. Pharm.*, 2013, **407**, 177-186
- 2 G. Shiva, M. Somaye, J.M. Reza. *Acta Pharm.*, 2012, **62**, 547-562
- 3 N. A. Alyoshina, E. V. Parfenyuk. *J. Solid State Chem.*, 2013, **205**, 211-216
- 4 Е.С. Долинина, Н.С. Романова, Е.В. Парфенюк. Тезисы докл. VIII Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». Иваново, Россия, 24-27 июня 2014 г.

## ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Кузьмин И.А., Воронина А.А., Разумов М.И., Вашурин А.С., Пуховская С.Г.  
 Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
 asvashurin@mail.ru

Перспективным направлением развития химии катализаторов является получение гибридных материалов на основе полимерных матриц и тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Комплексы данных соединений проявляют каталитическую и фотокаталитическую активность в различных органических реакциях как с участием молекулярного водорода, так и с участием молекулярного кислорода. Однако активация макроциклического катализатора возможна в сравнительно узком спектральном диапазоне, кроме того, конформационно - жесткие макроциклы склонны к межмолекулярному взаимодействию в растворах как с молекулами растворителя, так и между собой, образуя при этом достаточно устойчивые агрегаты, что уменьшает их каталитическую активность. Увеличить каталитическую активность макрогетероциклических соединений можно путем иммобилизации их на поверхности различных твердофазных матриц.

Целью данной работы являлось получение гибридных материалов в состав которых входят кремнийорганическое соединение ( $\text{RSiO}_2$ ) и водорастворимые макрогетероциклы (комплексы меди, цинка и кобальта с тетрасульфопроизводными фталоцианина, протопорфирин IX д.м.э.).

Синтез гибридного материала проводили по золь-гель методу. В качестве прекурсора был взят тетраэтоксисилан ( $\text{Si(OR)}_4$ ). В реакционную смесь добавляли водно-щелочной раствор макроцикла, при этом основной реакцией синтеза являлся совместный гидролиз  $\text{Si(OR)}_4$  и натриевой соли макроцикла. Для ускорения данного процесса в реакционную смесь вводили диэтиламин или аммиак. Использование в качестве катализатора оснований, а не кислот обусловлено малой устойчивостью макроциклических реагентов в растворах с повышенной кислотностью.

Полученные в ходе синтеза продукты были выделены экстракцией этанольно-пиридиновым раствором (15:1). Они представляют порошки: сине-зеленого цвета – гибридные материалы на основе фталоцианинов и желтого цвета – материалы на основе порфирина. Для полученных материалов была исследована их морфология и распределение частиц по размерам, которое составило 5-350 нм для



материалов на основе фталоцианинов и 5-150 нм для материала на основе порфирина. В ИК спектрах гибридных материалов регистрируются большинство полос поглощения характерных для индивидуальных макроциклов, исключение составляют полосы в области связанные с колебанием группы  $-SO_3H$  для фталоцианиновых молекул и  $-COOH$  для порфирина. В ИК спектре гибридного материала интенсивность данных полос значительно уменьшается, и максимум поглощения смещается на величину порядка  $40\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область. Данные ИК спектроскопии дают основание полагать, что формирование гибридных материалов происходит за счет ковалентного связывания макроцикла с поверхностью матрицы диоксида кремния. Для синтезированных образцов исследована каталитическая и фотокаталитическая активность при окислении органических красителей кислородом воздуха.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00615)*

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $SiO_2$ И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

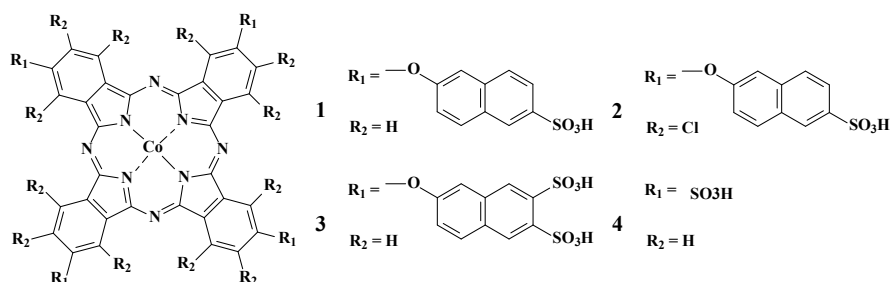
Вашурин А.С., Марфин Ю.А., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*asvashurin@mail.ru*

Технология глубокой переработки нефти и очистки ее от серосодержащих соединений основана на использовании металлокомплексных катализаторов. Перспективным является направление катализа на водорастворимых комплексах кобальта с сульфопроизводными фталоцианина, применяемых в промышленном масштабе в настоящее время. Однако существенным недостатком данных соединений является их склонность к самоассоциации, что снижает каталитическую активность, и сложность процесса выделения катализатора из реакционной массы с его последующей регенерацией. Для повышения технологических характеристик и решения проблемы ассоциации в растворах интересным представляется иммобилизация макроцикла на поверхности кремнезема.

В данной работе рассмотрен вопрос получения гибридных каталитически активных материалов с иммобилизованными на поверхности  $SiO_2$  сульфопроизводными фталоцианина кобальта.



Иммобилизацию макроциклов проводили на этапе гидролиза с тетраэтоксисиланом по модифицированной золь-гель технологии. Для полученных материалов были изучены морфология и распределение частиц по размерам, которое составило от 5 до 350 нм.

Каталитическая активность изучена в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха. При окислении диэтилдитиокарбамата образуется тиурам Е, который используется при вулканизации каучуков и при изготовлении лекарственных препаратов. Окисление кислородом воздуха в присутствии гетерогенных катализаторов позволяет не только увеличить скорость и селективность процесса окисления, но и повысить качество конечного продукта. Каталитическая активность макроциклов, иммобилизованных на поверхности кремнезема, от 2 до 12 раз превышает активность этих соединений при гомогенном катализе. Это вероятно обусловлено изменением состояния макроциклической молекулы при ковалентной пришивке на поверхность полимерной оксидной матрицы. Ввиду малого размера функциональной группы  $-SO_3H$  фталоцианиновый макроцикл находится очень близко к поверхности матрицы, что оказывает негативное воздействие на реакционный центр фталоцианиновой молекулы и снижает активность катализатора. Увеличение длины периферийного заместителя во фталоцианиновой молекуле позволяет удалить макроцикл от матрицы, тем самым открыв доступ к центральному катиону металла.

Каталитическая активность иммобилизованных макроциклов при окислении диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха в температурном диапазоне от 298,15 до 313,15 К изменяется в ряду:  $1 > 2 > 4 > 3$ . Данную закономерность можно объяснить структурными эффектами макроциклов, испытываемыми при закреплении на поверхности кремнезема, которые оказывают значительное влияние на процесс координации молекулы кислорода и субстрата при катализе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00615) и стипендии Президента РФ (№ СП-1742.2013.1)*

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ $\text{LaMO}_3$ СЛОЖНОГО СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Анохин А.С., Стрельникова С.С., Адршина Е.А., Щикальцова В.И., Ашмарин А.А., Куцев С.В.  
Институт металлургии и материаловедения А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия  
[alexanderanokhin@yahoo.com](mailto:alexanderanokhin@yahoo.com)

Материалы со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  на основе соединений лантана  $\text{LaMO}_3$  (где М – Cr, Co, Ni и Fe), легированные в А- и В-позиции, обладают хорошими электрофизическими свойствами, смешанным типом проводимости, высокой химической стойкостью как в окислительных, так и в восстановительных средах и применяются для изготовления компонентов твердооксидных топливных элементов, катализаторов, керамических мембран и резистивных нагревателей.

Основными задачами было изучение синтеза и структуры аморфных ксерогелей, а также исследование влияния легирующих компонентов на морфологию и фазовый состав конечных материалов. Порошки сложного состава  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$  (М – Fe, Ni, Co, Cr), без добавок и легированные Sr или Ca в подрешетке лантана (А-позиция), синтезировали модифицированным золь-гель методом, основанном на получении растворов солей и введении в качестве гелеобразователя высокомолекулярного полимера – поливинилпирролидона (ПВП).

В качестве реактивов использовали оксид лантана и никеля, нитрат стронция, кристаллогидраты нитратов железа, кобальта, кальция и хрома, а также азотную кислоту. Исходные нитраты растворяли в дистиллированной воде (с учетом потерь при прокаливании), добавляли ПВП и нагревали до образования геля. Сушку гелей осуществляли в СВЧ-установке и получали ксерогели. Термообработку ксерогелей проводили на воздухе, по двухступенчатому режиму, с выдержкой 1 ч при конечной температуре  $850^\circ\text{C}$ . Структуру ксерогелей характеризовали с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК). Синтез изучали методом дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией (ДТА и МС). Полученные порошки исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), лазерной гранулометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

В общем случае для всех соединений состава  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$  ИК-спектроскопией ксерогелей установлено образование комплекса металл-кислород (М–О) без деструкции полимера, что подтверждается наличием характеристических полос поглощения ПВП в интервале  $1680\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и связей М–О в нижней области спектра  $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . ДТА установлено, что разложение ПВП происходит при температуре  $200\text{--}220^\circ\text{C}$ , а формирование соединений  $\text{LaMO}_3$  завершается при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Анализ рентгенограмм показал, что материалы без добавок характеризуются фазами  $\text{LaMO}_3$ , а материалы, легированные в А-позиции, – твердыми растворами состава  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ . Порошки всех составов представлены рыхлыми агрегатами различной формы с размером отдельных кристаллов менее  $0,3\text{ мкм}$ . Примесных элементов по результатам РСМА не зафиксировано. В работе показана применимость модифицированного золь-гель метода для получения порошков заданного стехиометрического состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ. Проект 13–08–01409А.*

## ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОМОНЕЧЕВИННЫЕ ЛИГАНДЫ

Назарчук Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л.  
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, 17, ул. генерала Наумова,  
Киев 03164 Украина; [dhi@online.ua](mailto:dhi@online.ua); [nazarchuk\\_g@isc.gov.ua](mailto:nazarchuk_g@isc.gov.ua)

Ранее нами по разработанной одностадийной методике – с использованием темплатного метода (ПАВ – Pluronic 123) – был синтезирован образец мезопористого кремнезема, функционализированный тиомонечвиной группой [1]. При этом мольное соотношение реагирующих алкоксисиланов в исходном растворе  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5]$  составляло 10:1. Полученный образец хорошо сорбировал ионы серебра(I) и ртути(II) из их подкисленных водных растворов. Цель этой работы – установить влияние соотношения реагирующих компонентов на состав, морфологию, строение и комплексообразующие свойства полученных сорбентов.

Мольное соотношение  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  в исходных растворах составляло 10:0,5; 10:1; 10:1,5 и 10:2. Во всех случаях наблюдалось образование мезофазы, которую подвергали гидротермальной обработке в маточном растворе. Конечный продукт был получен путем удаления ПАВ кипячением в этаноле, подкисленном хлористоводородной кислотой. Данные рентгенофазового анализа подтверждают наличие в синтезированных образцах упорядоченной пространственной структуры с

гексагональным типом решетки, за исключением последнего образца. Данные ПЭМ согласуются с этим выводом. Присутствие в полученных образцах тиомочевинных фрагментов подтверждается данными ИК спектроскопии. Синтезированные мезопористые кремнеземы имеют развитую пористую структуру. Отметим, что с увеличением в исходном растворе трифункционального силана  $S_{уд}$  уменьшается от 520  $m^2/g$  до 23  $m^2/g$ , в то время как содержание тиомочевинных групп возрастает от 0,4 ммоль/г до 1,52 ммоль/г.

Изучение сорбции ионов ртути(II) и серебра(I) из подкисленных водных растворов полученными образцами показало, что равновесие в таких системах устанавливается максимум за 1 час. Их статическая сорбционная емкость пропорциональна содержанию функциональных групп. Интересно, что с увеличением содержания тиомочевинных фрагментов наблюдается изменение формы изотермы. Кроме того, в случае образца, полученном при соотношении 10:2 (концентрация тиомочевинных групп больше 10  $mmol/m^2$ ), анализ изотермы сорбции ртути(II) приводит к выводу, что первоначально образующиеся в поверхностном слое комплексы состава 1:2 при возрастании равновесной концентрации металла в растворе трансформируются в комплексы состава 1:1. Отметим также, что участие в связывании ионов металла принимают как тионная, так и тиольная формы тиомочевинного фрагмента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЦНТП «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42).*

1. G.I. Nazarchuk, I.V. Melnyk, Yu.L. Zub, O.I. Makridina, A.I. Vezentsev. // *J. Colloid Interf. Sci.*, 2013, V. **389**, P. 115–120.

## ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С ЛИНЕЙНЫМИ, РАЗВЕТВЛЕННЫМИ И ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ У КРЕМНИЯ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

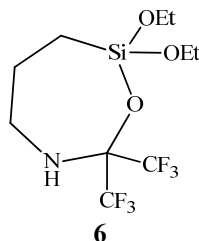
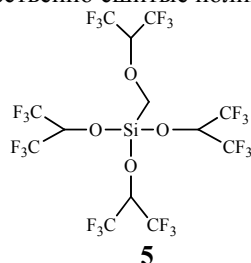
Ладилина Е.Ю.<sup>1</sup>, Любова Т.С.<sup>1</sup>, Кузнецова О.В.<sup>1</sup>, Глухова Т.А.<sup>1</sup>, Клапшин Ю.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

eladilina@gmail.com

Исследовано влияние условий гидролиза алкоксисиланов с линейными, разветвленными и циклическими фторированными заместителями на состав и свойства образующихся при этом олигомеров и полимеров. Гидролиз влагой воздуха алкоксисиланов  $R^F OCH_2Si(OR^F)_3$ , где  $R^F = CH_2CF_3$  (**1**),  $CH_2CF_2CF_3$  (**2**),  $CH_2CF_2CF_2CF_3$  (**3**),  $CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$  (**4**) без катализатора дает преимущественно сшитые полисилоксаны. Добавка 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) позволяет в тех же условиях получать лестничные полисилоксаны. Первоначально образующиеся олигомеры способны к дальнейшей конденсации. Существенную роль в упорядочении макромолекул играют межмолекулярные взаимодействия. Важное значение имеет взаимодействие с подложкой, о чем свидетельствует некоторое отличие свойств полимеров, полученных на полярных и неполярных материалах, а также отличие состава и строения продуктов гидролиза тех же композиций, но расчетным количеством воды. Гидролиз соединений **1-4** в присутствии АПТЭС в растворе дает олигомеры, не способные к дальнейшей конденсации, и имеющие больший индекс полидисперсности. Гидролиз влагой воздуха мономера с разветвленным заместителем, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропоксиметилтрис(1,1,1,3,3,3-гесафторизопропокси)силана (**5**), не требует катализатора и приводит к образованию сшитого полисилоксана. В тех же мягких условиях из композиций на основе нового мономера с циклическим разветвленным заместителем, 2,2-бис(трифторметил)-4,4-диэтокси-1-аза-3-окса-4-силациклогептана (**6**), образуются преимущественно сшитые полимеры.



Эти полисилоксаны также в значительной степени упорядочены за счет межмолекулярных взаимодействий: координируется атом азота АПТЭС, являющегося одним из компонентов композиции, на атоме кремния фторкремнийорганического мономера, о чем свидетельствует наличие соответствующих полос в ИК спектрах пленок полимеров. По данным РФА, все полисилоксаны имеют слоистую структуру, расстояния в которой определяются длиной заместителя у кремния, участвующего в межмолекулярном взаимодействии. Покртия на основе описываемых полисилоксанов не имеют полос

поглощения в УФ, видимой и ближней ИК области. Их показатель преломления зависит от плотности упаковки макромолекул и находится в диапазоне 1.46 – 1.30. Покрытия такого рода могут использоваться в качестве защитных и антиотражающих для различных устройств оптического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31103 мол\_а).

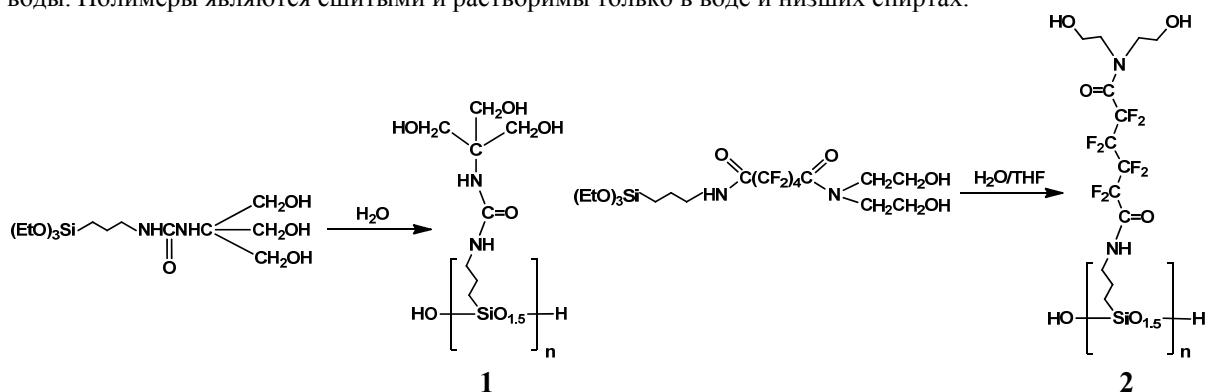
## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Ладилина Е.Ю.<sup>1</sup>, Любова Т.С.<sup>1</sup>, Клапшин Ю.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия  
eladilina@gmail.com

Синтезированы новые золь-гель мономеры, имеющие в своем составе п-донорную амидную группу, способную эффективно сольватировать комплексы переходных металлов, а также гидроксильные группы, обеспечивающие хорошую растворимость в воде как мономеров, так и полимеров на их основе. Полисилоксан **1** образуется при медленном гидролизе исходного алкоксисилана в воде без использования органического растворителя. Полисилоксан **2** выделяется в виде вязкой жидкости, нерастворимой в ТГФ, из раствора мономера при гидролизе его трехкратным мольным количеством воды. Полимеры являются сшитыми и растворимы только в воде и низших спиртах.



На примере бензоилтрифторацетонатного комплекса европия показано, что полимеры **1** и **2** эффективно сольватируют комплексы переходных металлов. При этом из координационной сферы металла вытесняются молекулы воды, благодаря чему становится возможной интенсивная катион-центрированная люминесценция водных суспензий этого комплекса на основе описанных полимеров.

Силоксановые частицы, допированные порфиразиновым красителем, малорастворимым в воде, способны взаимодействовать с биологическими жидкостями – сывороткой крови и сывороточным альбумином. В обоих случаях происходит усиление люминесценции водных суспензий порфиразина. Но для полимера **1** в большей степени это проявляется в растворе сывороточного альбумина, главного белка крови, а для фторсодержащего полимера **2** – в растворе сыворотки. Поскольку сыворотка помимо белков содержит липиды, можно предположить, что фторсодержащий полимер проявляет большую склонность к связыванию с липидами, чем с белками.

Несмотря на отсутствие ковалентного связывания с растворяемым комплексом или красителем, а также белковыми молекулами, полимеры могут быть использованы в биоимиджинге.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проекты 14-03-31130 мол\_а и 13-04-92612 КО\_а)

## УПРАВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТЬЮ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВАРЬИРОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНОГО ПРОЦЕССА

Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
katrin-vv@mail.ru

Последние два десятилетия ознаменовались ростом интереса исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктурированных оксидов металлов и неметаллов, которые представляют научный и практический интерес, как для получения дополнительной информации о фундаментальных свойствах

объектов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания материалов с качественно новыми характеристиками [1-3].

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности анодного тока на морфологию частиц гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом.

Электролиз проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере при разных плотностях анодного тока. Для определения дисперсного состава осадка использовали прибор Mastersizer 2000, Malvern [4].

В ходе проведенных исследований было установлено, что изменение удельной поверхности полученных осадков гидроксида алюминия, в зависимости от плотности тока имеет вид экспоненциальной нисходящей зависимости. При росте плотности анодного тока ( $j$ ) в 10 раз, удельная поверхность гидроксида уменьшается в 2,6 раза, что можно объяснить укрупнением частиц, за счет объединения первичных образований в агрегаты.

Зависимость медианы объемного распределения от плотности тока, имеет линейную зависимость: при росте  $j$  в 12 раз, медиана объемного распределения частиц увеличивается в 5,5 раз. Это можно объяснить интенсивностью роста агрегатов, с учетом фарадеевского повышения концентрации гидратированных полиионов Al (III) за единицу времени.

При росте  $j$  от 20 до 167 А/м<sup>2</sup> средний арифметический диаметр частиц гидроксида алюминия увеличивается незначительно (от 0,58 до 0,62 мкм); при дальнейшем увеличении плотности анодного тока наблюдается резкое увеличение диаметра частиц (до 0,75 мкм), что можно объяснить особенностями механизма ионизации алюминия: некоторые исследователи [2] полагают, что в процессе анодного растворения имеет место межкристаллитная коррозия, сопровождающаяся «выпадением» зерен металла из тела матрицы, с последующим их относительно медленным окислением в объеме раствора. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение о влиянии параметров электродной поляризации на размеры частиц гидроксида алюминия и возможности управления дисперсностью путем варьирования анодного тока.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

1. Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев *Успехи химии*, 2004, **73**, 974-998.
2. R.S. Alwitt *Oxides and oxide films*, 1976, **4**, 169-254.
3. А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, М.А. Цыганова *Ж. физ. химии*, 2010, **84**, 727-732.
4. ISO 13320-1:1999.

## ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия  
shevchenko@ihim.uran.ru*

Обладая уникальным набором химических и физико-химических свойств, а также высоким уровнем энергоемкости, порошки алюминия находят широкое применение в области пиро- и взрывотехники, порошковой металлургии, в различных вариантах высокотемпературного саморазвивающегося синтеза оксидных и композиционных материалов, в производстве высокоэнергетических горючих смесей и твердых топлив для ракетных двигателей, оптимизация параметров горения которых является очень важной и актуальной задачей.

Для наиболее полной реализации потенциальных возможностей порошкообразного алюминия в последние годы большое внимание уделяют разработке методов активации и оптимизации процессов их горения. На данный момент можно выделить следующие наиболее распространенные методы активации горения порошков алюминия: метод высокоэнергетического размола, дающий возможность получать наноразмерные порошки алюминия с линейными размерами частиц менее 10–20 nm; метод покрытия частиц металла фторполимерами, например, тефлоном; метод добавок более активных металлов и металлоидов, например, магния, бария, лантаноидов, бора и углерода, которые вводят в качестве компонентов сплавов или механических смесей; метод, основанный на капсулировании частиц порошка алюминия d-металлами. Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки. Нами исследовано влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на горение порошка алюминия марки АСД-4 при нагревании в воздушной среде.

В качестве активаторов испытан ряд неорганических добавок:  $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ,  $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31} \cdot nH_2O$ ,  $H_2V_{12-x}B_xO_{31} \cdot nH_2O$ ,  $M_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ,  $M_2V_{12-x}Mo_xO_{31} \cdot nH_2O$ ,  $M_2V_{12-x}B_xO_{31} \cdot nH_2O$  (М – щелочной элемент), которые вводили путем пропитки порошка металла ванадийсодержащими гидрогелями.

Результаты проведенных исследований продемонстрировали высокую эффективность предложенного метода активации горения микроразмерных порошков алюминия, позволили выявить условия активации, обеспечивающие смещение процесса в низкотемпературную область и полноту его сгорания при нагревании на воздухе. Экспериментальным путем было установлено, что пропитка порошка алюминия марки АСД-4 ванадийсодержащими гидрогелями обеспечивает максимальный контакт между компонентами смеси, исключает возможность изменения морфологии частиц металла и, даже приводит к улучшению реологических свойств материала. Методом рентгенофазового анализа, с использованием синхротронного источника излучения, установлено образование в момент плавления соединения  $\text{AlVO}_4$ , обеспечивающего высокие скорости переноса окислителя к металлической поверхности частиц. Эти факторы и обуславливают значительное повышение степени полноты сгорания и смещения процесса в область низких температур.

## НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГРПО ДЛЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Ханнанов А.А.<sup>1</sup>, Кутырева М.П.<sup>1</sup>, Улахович Н.А.<sup>1</sup>, Габдрахманов Д.Р.<sup>2</sup>, Захарова Л.Я.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
E-mail: [arthann@gmail.com](mailto:arthann@gmail.com)

Эффект самоорганизации или самосборки полимеров имеет большой практический интерес при получении материалов, обладающих различной составом, формой, структурой и свойствами. Полимерные агрегаты могут применяться в виде сотовых моделей структур, биосенсоров, инкапсулирующих агентов для доставки лекарств и эффективных шаблонов для контролируемого строительства функциональных материалов. Гиперразветвленные полиэфиополиолы (ГРПО) - перспективные платформы для доставки биологических субстратов и лекарственных препаратов, так как обладают низкой токсичностью и биоразлагаемостью. Однако ограниченная растворимость ГРПО в воде не позволяет использовать их в качестве носителей.

С целью солюбилизации ГРПО и их адаптации к биологическим системам при транспортировке целевых соединений разработаны и изучены бинарные системы ГРПО/ПАВ. В качестве второго компонента бинарной системы выбраны неионогенные ПАВ Brij-35, Triton X-100 и Tween-20, применяемые в биологических системах. Доказано, что независимо от генерации и концентрации ГРПО, с ростом концентрации ПАВ происходит полная солюбилизация гиперразветвленного полимера.

Обнаружено что в присутствии ГРПО, независимо от генерации, поверхностное натяжение ниже раствора ПАВ. Природа полимера оказывает существенное влияние на морфологию совместных агрегатов. В системах BH20/ Brij-35 ( $C_{\text{Brij-35}}=1 \times 10^{-6}$  М)  $D_h$  агрегатов равен 47 нм, тогда как у систем BH30/Brij-35 и BH40/Brij-35 размер агрегатов составляет  $\approx 320$  нм (рис. 1).

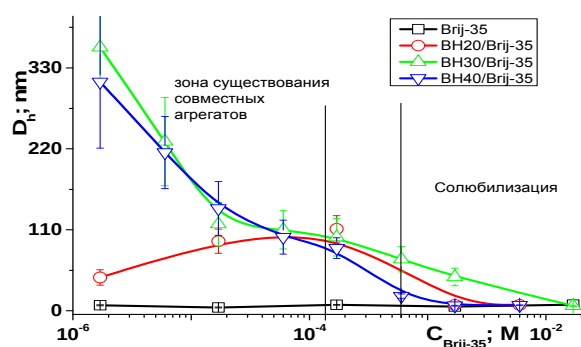


Рис.1 Зависимость гидродинамического диаметра агрегатов в бинарной системе  $\text{BH}_x/\text{Brij-35}$  от концентрации ПАВ ( $c(\text{BH20})=3.97 \times 10^{-4}$  М;  $c(\text{BH30})=4 \times 10^{-4}$  М;  $c(\text{BH40})=3 \times 10^{-4}$  М)

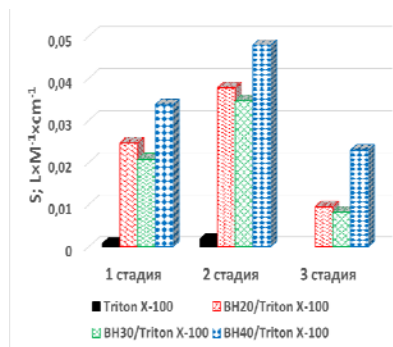


Рис. 2. Постатийное сравнение солюбилизационной емкости Orange-OT в бинарной системе  $\text{BH}_x/\text{ТХ-100}$

Солюбилизационная способность бинарных систем ГРПО/ПАВ оценена на примере модельного красителя Orange-OT. Проведено сопоставление солюбилизационной емкости чистого раствора ПАВ и его бинарных систем. Так в системе  $\text{BH}_x/\text{Triton X-100}$  солюбилизационная емкость бинарных систем практически в пятьдесят раз больше чистого раствора ПАВ и проходит в три стадии (рис. 2).

Солюбилизационная емкость бинарных систем ГРПО/ПАВ напрямую зависит от роли которую занимает молекула гиперразветвленного полимера, при создании сложной мицеллы.



# НОВЫЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ АЛКОКСИСИЛАН С РАЗВЕТВЛЕННЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С НИЗКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Любова Т.С.<sup>1</sup>, Ладилина Е.Ю.<sup>1</sup>, Клапшин Ю.П.<sup>2</sup>, Сидоренко К.В.<sup>3</sup>

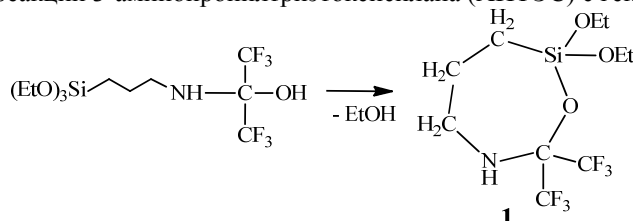
<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

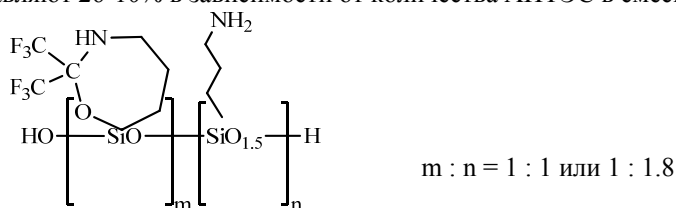
<sup>3</sup>Научно-исследовательский физико-технический институт, Н.Новгород, Россия

eladilina@gmail.com

Новый фторсодержащий алкоксисилан с разветвленным циклическим заместителем – 2,2-бис(трифторметил)-4,4-диэтокси-1-аза-3-окса-4-силациклогептан (**1**) – получен внутримолекулярной конденсацией продукта реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана с гексафторацетоном:



Соединение **1** содержит три алкокси-группы: две этокси и третью – образующую цикл. Поэтому в зависимости от условий гидролиза могут образоваться различные продукты. Под действием влаги воздуха из алкоксисилана **1** без добавок или в присутствии до 10% мол. АПТЭС образуются растворимые циклосилоксаны. При гидролизе в растворе в присутствии избытка воды – сшитые нерастворимые полисилоксаны. Под действием влаги воздуха из смеси с АПТЭС, взятым в количестве не менее 1 моль на моль алкоксисилана **1** – прозрачные твердые пленки, образованные преимущественно сшитыми полисилоксанами. Золь-фракции составляют 26-10% в зависимости от количества АПТЭС в смеси.



Полимеры не имеют полос поглощения в области 400 – 2900 нм, являются низкоэнергетическими, обладают высокой твердостью по карандашу (до 9Н). Полученный материал имеет достаточно низкие значения показателя преломления: 1.31 – 1.32. Несмотря на то, что относительное содержание фтора в полимере невелико, циклическое строение заместителя и наличие двух трифторметильных групп в нем способствуют неплотной упаковке макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31103 мол\_а).

## ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Петрова И.В., Шилова О.А.

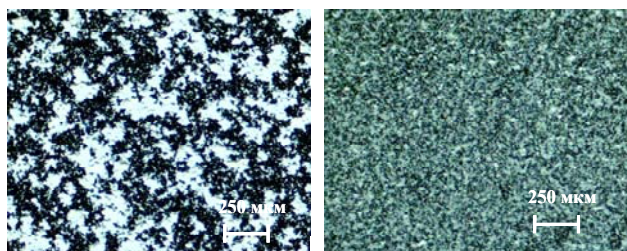
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Диоксид титана в форме анатаза представляет большой интерес в качестве вещества, способного придавать поверхностям супергидрофильные свойства и способность к самоочищению. Одним из методов получения покрытий на основе  $\text{TiO}_2$  является золь-гель технология. Однако в этом случае не всегда удается достичь требуемых толщины, плотности и необходимого фазового состава покрытия. Альтернативным методом получения пленок диоксида титана может быть метод электрофоретического осаждения (ЭФО). Разработка электрофоретических методов осаждения на различные поверхности технически ценных материалов, исходя из порошков, имеет давнюю историю [1], но по-прежнему актуальна. В качестве дисперсионной среды для суспензий могут применяться различные среды – водные растворы и органические растворители. Новым приемом является проведение электрофореза из суспензий на основе золь [2]. Однако это направление исследований является практически не изученным.

Данная работа посвящена разработке способа ЭФО слоев диоксида титана с хорошей адгезией к

кремниевой подложке. Осуществлен эмпирический подбор состава дисперсионной среды и электролита-стабилизатора, а также режимов и длительности осаждения для получения  $\text{TiO}_2$  покрытий. Для приготовления суспензии использовались порошки диоксида титана двух кристаллических модификаций (анатаз и рутил) с размером зерна  $\sim 10$  нм и ацетилацетон или спирты – бутиловый и изопропиловый. Длительность процесса ЭФО варьировалась от 1 до 4 минут.



**А** **Б**  
Рис. Оптические изображения поверхности покрытий  $\text{TiO}_2$ , полученных методом ЭФО. Количество анатаза в 100 мл изопропанола варьируется от 200 мг (А) до 300 мг (Б). Длительность осаждения – 4 мин.

проработку технологического процесса формирования титановых покрытий методом ЭФО. В докладе также будут представлены результаты следующего этапа работы по получению и исследованию покрытий  $\text{TiO}_2$ , нанесенных методом ЭФО непосредственно из золей.

Установлено существенное влияние на морфологию поверхности концентрации порошка в суспензии (рис.), а также природы растворителя. Покрытие, осажденное из суспензии на основе бутанола-1 – более плотное, чем при использовании изопропанола. С помощью гониометра были измерены краевые углы смачивания поверхности. Покрытия, сформированные методом ЭФО на основе порошков диоксида титана, оказались супергидрофильными (контактный угол смачивания равен 4–5 градусов).

Полученные данные позволили осуществить предварительную экспериментальную

1. Г.И. Журавлев, А.И. Августинник, В.С. Вигдергауз // *ЖПХ*, 1963, **36** (8), 1650.
2. О.А. Shilova, S.V. Hashkovsky, T.V. Khamova, K.E. Pugachev // *Glass Phys. Chem.*, 2011, **37** (5), 545–548.

#### СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПО ДАННЫМ МУРР

Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Шилова О.А.<sup>1</sup>, Копица Г.П.<sup>1,2</sup>, Angelov B.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

<sup>3</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, Prague, Czech Republic  
olgashilova@bk.ru

Самое большое число исследований по золь-гель технологии посвящено изучению процессов структурообразования в кремнезолях на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). Гораздо более сложные реакции происходят в кремнезолях при введении в них многозарядных ионов металлов, особенно если в золь-гель системах находится не один, а несколько таких ионов. В результате реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС формируется ультратонкая кремнеземная сетка (матрица) «хозяин», а неорганические вещества являются прекурсорами для модификаторов сетки (катионов металлов или неметаллов) «гость». В тоже время особенности структурообразования таких многокомпонентных золь-гель систем менее исследованы, несмотря на то, что именно за счет модифицирования кремнезольей удается придать композиционным материалам (покрытиям, пленкам, монолитам, порошкам), образующимся в результате золь-гель синтеза, необходимые технически ценные свойства.

Структурные особенности золей, гелей и ксерогелей исследуются с привлечением методов вискозиметрии, ядерного магнитного резонанса, просвечивающей электронной микроскопии. В начале 80-х годов было установлено, что золь-гель системы на разных стадиях их формирования обладают свойствами, присущими фрактальным объектам, и их структурообразование можно описывать, используя концепцию фрактальной геометрии. В настоящее время этот подход для характеристики структуры продуктов золь-гель синтеза получает все большее распространение. Среди методов, используемых для исследования фрактальных структур, наиболее информативными и точными являются неразрушающие методы измерения в обратном (импульсном) пространстве, основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей и нейтронов.

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) была исследована мезоструктура ксерогелей, полученных в результате сушки при комнатной температуре гелей, синтезированных на основе кремнезольей ТЭОС, как в отсутствии, так и в присутствии модифицирующих неорганических веществ –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Кроме того, исследовалась мезоструктура продуктов,

получаемых в результате высокотемпературной обработки таких ксерогелей при температурах 250, 500 и 1000°C. Измерения МУРР проводились в диапазоне переданных импульсов  $6 \cdot 10^{-2} < q < 11 \text{ нм}^{-1}$ .

Из экспериментальных сечений рассеяния получен вид коррелятора плотности амплитуды рассеяния, определены характерные радиусы рассеивающих неоднородностей и удельные поверхности, а также прослежена их эволюция на разных стадиях термической обработки. На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии неорганических добавок на структурообразование кремнегелей в процессе их термической обработки.

*Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 24.*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЭРОСИЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Шилова О.А.<sup>1</sup>, Красильникова Л.Н.<sup>1</sup>, Ладилина Е.Ю.<sup>2</sup>, Любова Т.С.<sup>2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

[olgashilova@bk.ru](mailto:olgashilova@bk.ru)

Гидрофобные и супергидрофобные покрытия обладают рядом уникальных функциональных свойств – водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии, к неорганическим и органическим загрязнениям, биологической устойчивостью. Известные в настоящее время защитные гидрофобные покрытия обладают теми или иными недостатками: низкой прозрачностью в видимой области спектра, высокой температурой стеклования, низкой адгезией к поверхности металлов, стеклу, полупроводникам и т.д. Существенным недостатком известных гидрофобных покрытий на стеклах является их слабая стойкость при дождевании в течение 2-7 часов. Поэтому разработка принципиально новых подходов для создания покрытий, которые были бы лишены вышеперечисленных недостатков, является весьма важной и актуальной задачей. На данный момент на основе анализа литературных данных перспективным методом получения гидрофобных и супергидрофобных покрытий можно признать золь-гель технологию, позволяющую создавать воспроизводимую, контролируемую и упорядоченную структуру таких покрытий [1–5].

В настоящей работе для создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий предлагается подход, связанный с введением в кремнезоль аэросилов различной природы: марки А-300, гидрофобного марки R-972, а также двух аэросилов с модифицированной поверхностью. Модификация производилась специально полученными фторорганоксисиланами с линейным и разветвленным гидроксилсодержащим заместителями. Для формирования покрытий синтезировали кремнезоли на основе метилтриэтоксисилана, в которые вводились перечисленные выше аэросилы в виде спиртовой суспензии. Покрытия из таких золь наносились на стеклянные подложки методом распыления с помощью аэрографа и затем сушились при 100°C на воздухе. Для количественной характеристики гидрофильности/гидрофобности полученных образцов покрытий определяли величины углов смачивания методом «сидящей капли». Кроме того, исследовали морфологию поверхности покрытий методом атомно-силовой микроскопии.

На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии природы аэросилов на морфологию поверхности и гидрофобность формируемых покрытий.

*Работа выполнена при поддержке программы Отделения химии и наук о материалах РАН (ОХНМ - 02) и РФФИ (грант 14-03-31103 мол\_а).*

1. N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, C.C. Perry. *Langmuir*, 2003, **19**, 5626–5631.
2. H.M. Shang, Y. Wang, D. Li, K. Takahashi, Y.N. Xia. *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 3587-3591.
3. J. Basu Bharathibai, V. Hariprakash, S.T. Aruna. *J. Sol-Gel Technol.*, 2010, **56**, 278-286.
4. O. Hitoshi, K. Takafumi, S. Tetsuo. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **36**, 560-566.
5. A.M. Satish et. al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **63**, 580-586.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭНЕРГОНАКОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Иванова А.Г., Загребельный О.А., Шилова О.А., Кручинина И.Ю.

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

[agp-13@inbox.ru](mailto:agp-13@inbox.ru)

Одним из важнейших направлений энергосберегающих технологий является создание и усовершенствование энергонакопительных систем с высокими мощностными и энергетическими характеристиками. В настоящее время наибольший интерес вызывают технологии и материалы,

способные заменить традиционные энергонакопительные системы. В связи с этим актуальными являются исследования по разработке компонентов (электроды, электролиты) для водородных топливных элементов (ТЭ), а также для псевдоконденсаторов, существенный вклад в емкость которых вносят фарадеевские реакции.

Емкость, электропроводность, каталитическая активность – важные электрофизические характеристики компонентов энергонакопительных систем и ТЭ, напрямую зависящие от способа и условий синтеза. Золь-гель синтез расширяет возможности технологов по получению высокопористых, гомогенных и гибридных тонкопленочных материалов, необходимых для использования в электродах и электролитах этих устройств [1-4].

Целью настоящего исследования является получение наноматериалов с использованием золь-гель технологии для конструирования ряда основных элементов портативных водородных ТЭ и псевдоконденсаторов. Это – электроды на основе оксидов переходных металлов (W, Mn, V, Ni и др.), участвующие в образовании высокой емкости псевдоконденсатора за счет протекания обратимых реакций окисления/восстановления, а также обладающие каталитической активностью, что способствует их применению в ТЭ. Для обеспечения работы как ТЭ, так и суперконденсаторов необходимы технологически и конструктивно совместимые с этими электродами электролит-гибридные органо-неорганические мембраны с ионной проводимостью более  $10^{-3}$  См/см, обладающие механической прочностью, химической стойкостью и газонепроницаемостью.

В докладе будут представлены результаты исследования новых материалов электродов псевдоконденсаторов на основе оксидов вольфрама и марганца, емкость оксидного слоя которых достигла 200 Ф/г. Будет представлена информация о свойствах новых электролит-мембранных органо-неорганических нанокомпозитов на основе модифицированного протонпроводящего полисульфона, которые обнаружили температурную устойчивость вплоть до 150°C. Использование разработанных материалов положительно сказалось на энергетических характеристиках водородно-воздушных твердополимерных ТЭ.

1. Пат. № 2505481 РФ. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) / О.А. Шилова, И.Н. Цветкова / заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. – 11 с.
2. Ya.B. Danilevich, V.A. Zhabrev, V.D. Goncharov, I.Yu. Kruchinina, B.N. Mironov, I.N. Tsvetkova, T.V. Khamova, O.A. Shilova. *Glass Phys. Chem.* 2009, **35** (5), 491–503.
3. O.A. Shilova, V.V. Shilov, N.D. Koshel, E.V. Kozlova. *Glass Phys. Chem.* 2004, **30** (1), 98–100.
4. А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, А.А. Цигас, О.А. Шилова. *Физ. хим. стекла*, 2012, **38** (6), 433-439.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЕТОНОВ, НАПОЛНЕННЫХ ВОЛОКНИСТЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Кочкина Н.Е., Калабин Е.А.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nek@isc-ras.ru*

Одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных свойств строительных материалов является введение в их состав наноразмерных добавок. Несмотря на то, что получение наноматериалов сопряжено, как правило, со значительными затратами, их применение в технологиях строительных композитов, обещает быть экономически и технологически выгодным. Это обусловлено тем, что введение наноразмерных наполнителей в состав бетонов, цементов и т.д. даже в малых количествах позволяет существенно улучшить их структуру и эксплуатационные характеристики.

Нами разрабатывается биотемплантный способ синтеза волокнистых тугоплавких оксидов металлов, предполагающий использование нелинейных волновых воздействий на начальной стадии процесса. Показано, что неорганические материалы, полученные по данному методу, отличаются улучшенными структурными и физико-химическими свойствами.

Настоящая работа является первым этапом цикла работ, направленных на получение строительных материалов с улучшенными характеристиками, путем введения в их состав наноразмерных частиц тугоплавких оксидов металлов.

В частности, предлагаются составы жаропрочных бетонов на основе цемента, силиката натрия и волокнистых частиц оксидов алюминия и оксидов циркония, а также механохимические волновые технологии их приготовления, реализуемые с помощью принципиально новой энергосберегающей и высокоэффективной волновой бетономешалки. По предварительным оценкам, введение волокнистых тугоплавких оксидов металлов в состав бетона позволяет значительно увеличить его термостабильность, прочность на сжатие и изгиб, улучшить эластические свойства.

Разрабатываются также составы самоочищающихся бетонов, применяемых для облицовки фасадов зданий, эффективность которых может быть усилена путем их наполнения наноразмерными частицами волокнистого оксида титана.

Предварительно исследованы составы бетонов для химической и смежных отраслей индустрии, обладающие повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Разрабатываемые составы содержат в качестве функциональных добавок композиции волокнистых тугоплавких оксидов металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Грант РФФИ 12-08-00737-а.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО БИОТЕМПЛАТНЫМ СПОСОБОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Кочкина Н.Е., Макаров В.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*nek@isc-ras.ru*

Биотемплатный метод получения пористых наноструктурных тугоплавких оксидов металлов многофункционального назначения является наиболее простым и перспективным. Биотемплаты, такие как целлюлоза, джут и т.д. представляют собой дешевые, экологически безопасные материалы, которые могут быть получены из ежегодно возобновляемого сырья. Формируемые по данному способу неорганические структуры повторяют особенности организации биоорганических шаблонов и обладают высокоразвитыми системой пор и удельной поверхностью.

В настоящей работе образцы волокнистого оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) синтезировали биотемплатным методом с помощью папковой целлюлозы и хлопчатобумажной ткани. На первой стадии процесса биоматериалы пропитывали раствором соли-прекурсора как традиционным способом, так и при наложении нелинейных резонансных волн. Далее материалы сушили и подвергали прокаливанию в целях удаления органической фазы. Полученные таким образом образцы  $Al_2O_3$  анализировали рентгенофазовым методом, а также с помощью оптической и трансмиссионной микроскопии, порометрии.

Установлено, что использование волновых воздействий на стадии пропитки позволяет сократить ее время на порядок вследствие увеличения скорости диффузии прекурсора к внешней и внутренней поверхности пористого биотемплата. При этом количество пропитывающего раствора прекурсора, удерживаемого целлюлозной матрицей капиллярными и адсорбционными силами, повышается.

Оценка морфологии сформированных после отжига волокон  $Al_2O_3$  методом ТЭМ показала, что все исследованные материалы обладают пористой текстурой, образованной агрегированными частицами. Анализ результатов ТЕМ, а также рентгенофазового исследования образцов  $Al_2O_3$  выявил, что использование волновых воздействий на стадии пропитки приводит к существенному снижению размеров первичных кристаллитов.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота установлено, что структура моноволокон  $Al_2O_3$  (температура отжига  $900^\circ C$ ) включает поры со средним диаметром 18 и 7 нм для образцов, полученных обычным иммерсионным способом и с помощью волновых воздействий соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования нелинейных волновых воздействий в резонансном режиме при получении тугоплавких оксидов металлов биотемплатным методом, обусловленную как сокращением времени проведения процесса, так и возможностью направлено изменять свойства формируемых материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Грант РФФИ 12-08-00737-а.*

## СИНТЕЗ, ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА

Марченко И.Н., Киенская К.И., Кузовкова А.А.

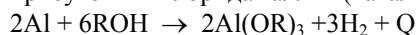
*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*vvv@isc-ras.ru*

Гидрозоли бемита – оксогидроксида алюминия ( $AlO(OH)$ ) представляют интерес для многих отраслей промышленности, в частности, для создания высокоэффективных катализаторов, каталитически активных мембран, а также для получения различных косметических и медицинских композиций. Цель данной работы заключалась в отработке методик синтеза гидрозолей бемита из различного сырья, установлении их основных характеристик, а также получении различных композиций на их основе.



Прекурсором для синтеза гидрозолей бемита служили ряд алкоксидов (изопропилат, втор-бутоксид и изоамилат алюминия), а также неорганическая соль – нитрат алюминия. Все алкоксиды были синтезированы из алюминиевой стружки и соответствующих спиртов, согласно уравнению реакции в присутствии хлорида галлия (катализатор) и иода (активатор поверхности металла):



Гидролиз полученных алкоксидов и нитрата алюминия проводили в кислой среде в присутствии азотной кислоты [1]. В результате получали прозрачные опалесцирующие золи, устойчивые в течение полугода и более. Основные коллоидно-химические характеристики полученных гидрозолей представлены в таблице.

| Прекурсор (соединения Al) | pH      | C, % масс. | ζ, мВ | *Cк (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> ммоль/л | Cк (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ммоль/л | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | РФА   | R, нм |
|---------------------------|---------|------------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|
| Изопропоксид              | 3,5-4,2 | 4,5-5,5    | 45    | 350                                         | 20                                          | 175                                 | бемит | 90    |
| Вторбутоксид              | 3,5-4,2 | 5,8-7,5    | 45    | 420                                         | 27                                          | 188                                 |       | 83    |
| Изоамилат                 | 3,5-4,5 | 3,0-3,5    | 40    | 400                                         | 25                                          | 180                                 |       | 75    |
| Нитрат                    | 2,7-3,0 | 1,2-2,0    | 30-35 | 320                                         | 16                                          | 151                                 |       | 55    |

\* - пороги коагуляции в присутствии соответствующих электролитов

Наиболее перспективным прекурсором можно считать втор-бутоксид алюминия, т.к. гидрозоли, полученные из него, наиболее концентрированы, устойчивы к электролитам и после сушки обладают максимальной удельной поверхностью.

Синтезированные гидрозоли бемита проявляли антибактериальную активность по отношению к ряду микроорганизмов, что открывает возможности для их применения в косметических композициях. Помимо этого, гидрозоли, введенные в состав цементных блоков, на 18% повышали их прочность. И, наконец, пропитка гидрозолями бемита существенно повышала качество подложки из α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при получении каталитически-активных мембран.

1. В.В. Назаров, О.Б. Павлова-Вережкина. *Коллоидный журнал*, 1998, **60**, 797-807.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

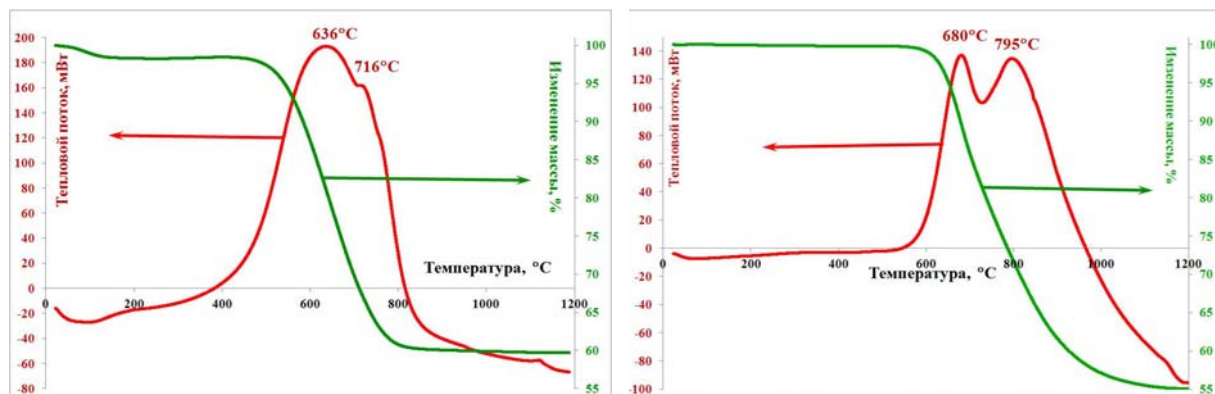
Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Папынов Е.К.<sup>2</sup>, Шичалин О.О.<sup>2</sup>, Авраменко В.А.<sup>2</sup>,  
Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ep\_simonenko@mail.ru

Карбидокремниевая керамика находит широчайшее применение в различных областях науки и техники благодаря уникальным свойствам SiC – высокой температуре деструкции, наибольшей среди тугоплавких карбидов окислительной устойчивости, хорошим термомеханическим характеристикам. Наноструктурированная пористая SiC-керамика перспективна в качестве теплозащитных, химически и эрозионностойких материалов, носителей с развитой поверхностью катализаторов гетерогенного катализа, материалов химической сенсорики, карбидокремниевых фильтров для фильтрации потоков раскаленных газов и расплавов, а также в технологиях атомной энергетики, в химической и нефтехимической промышленности.



Данные совмещенного ДСК/ТГ-анализа для высокодисперсных стартовых систем SiO<sub>2</sub>-C, полученных золь-гель методом



В рамках работы путем контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана (катализатор – муравьиная кислота) в присутствии фенолформальдегидной смолы, выступающей источником углерода, получены прозрачные кремний-углеродсодержащие органогеи, которые после сушки и карбонизации ксеролегией образовывали высокодисперсные стартовые системы  $\text{SiO}_2\text{-C}$ . Показано, что компоненты этих систем распределены друг в друге наиболее равномерно. С применением искрового плазменного спекания и одновременно протекающего карботермического синтеза получены наноструктурированные образцы карбидокремниевой керамики, исследованы их элементный и фазовый состав, микроструктура, удельная площадь поверхности и механические свойства в зависимости от использованных технологических параметров.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_а, 14-03-00983 А и гранта Президента РФ МК-1435.2013.3.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НА СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ

Михайлов В.И.<sup>1</sup>, Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>, Сталюгин В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

mikhaylov-vi@chemi.komisc.ru

В работе получены мезопористые алюмооксидные пленки с различным содержанием оксида железа с использованием гидрозолей соответствующих оксидов и поливинилового спирта (ПВС) в качестве пленкообразующего полимера. Проведено исследование микроструктуры, фазового состава, текстурных характеристик, оптических и каталитических свойств полученных материалов.

Показано, что толщина полученных пленок, определенная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), составляет 6-9 мкм, что соответствует оптимальной толщине ультрафильтрационного слоя керамической мембраны.

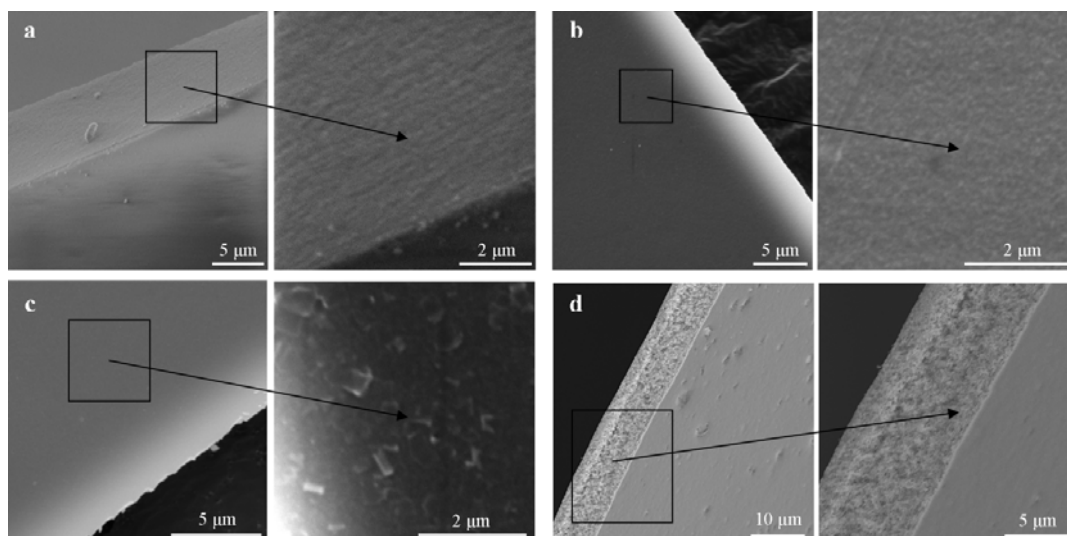


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ мезопористых пленок: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2\%Fe}_2\text{O}_3$ , б)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10\%Fe}_2\text{O}_3$ , в)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\%Fe}_2\text{O}_3$ , г)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Установлено, что использование ПВС при получении пленок приводит в конечном счете не только к образованию мезопор с узким распределением по размеру, но и способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию. Отмечено, что с увеличением массовой доли оксида железа в алюмооксидной пленке происходит увеличение размера пор, уменьшение удельной поверхности и усиление каталитических свойств в реакции разложения пероксида водорода.

Таким образом, полученные материалы перспективно использовать в качестве фильтрационных слоев керамических мембран. Благодаря возможности регулирования текстурных характеристик и каталитических свойств алюмооксидных пленок путем введения наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , появляется возможность не только регулировать размер разделяемых частиц в мембранном процессе, но и очищать поток от органических соединений вследствие каталитической активности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского Отделения РАН (интеграционный проект № 12\_С\_3\_1019).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Михайлов В.И.<sup>1</sup>, Масленникова Т.П.<sup>2</sup>, Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

system14@rambler.ru

В литературе достаточно редко встречаются работы по гидротермальному синтезу смешанных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и касаются они в большей степени изучения сорбционных свойств. Статей же по гидротермальному синтезу смешанных оксидов алюминия и железа с использованием в качестве прекурсоров солей нет.

В данной работе проведено исследование фазового состава, текстурных характеристик и морфологии порошков, полученных гидротермальной обработкой отдельных и совместных водных растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  и солей гидроксидов алюминия и железа (III).

Показано, что варьирование природы прекурсора (растворы солей / гидрозоли) и соотношения  $[\text{Al}^{3+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  позволяет контролировать морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики и дисперсность продукта гидротермального синтеза. При гидротермальной обработке растворов солей увеличение соотношения  $[\text{Al}^{3+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  приводит к увеличению дисперсности частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и изменению их морфологии от капсулярной к цилиндрической (рис. 1, а, б).

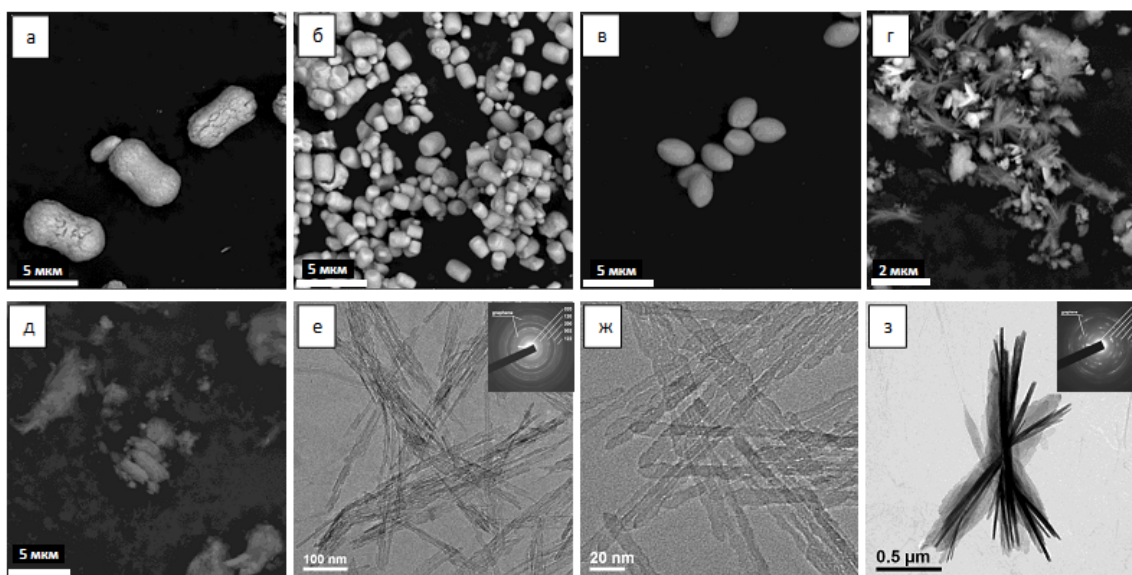


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (а-д) и ПЭМ (е-з) продуктов гидротермального синтеза: а, б) – с использованием растворов солей; в-з) – с использованием гидрозолей

При использовании солей с соотношением  $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] < 1$  образуются микроразмерные частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эллипсоидной формы (рис. 1, в). Продукт гидротермальной обработки золя с  $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1$  (рис. 1, г) состоит из частиц  $\text{AlOOH}$  в форме пучков (агрегатов пластин, рис. 1, з) и агломератов, содержащих фазу  $\beta\text{-FeOOH}$ . Гидротермальная обработка золя гидроксида алюминия приводит к получению мелкодисперсного порошка (рис. 1, г), содержащего частицы  $\gamma\text{-AlOOH}$  в форме нитевидных кристаллов диаметром 5-10 нм и длиной порядка 300 нм (рис. 1, е, ж).

Работа выполнена при поддержке УрО РАН (интеграционный проект 12-С-3-1019).

## ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛЮМОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ТВЕРДОФАЗНЫЕ СТРУКТУРЫ: ФРАКТАЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ

Гончаренко Е.А., Шаяхметов У.Ш., Баимова М.А., Халиков Р.М.

Бакирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: rauf\_khalikov@mail.ru

Уникальные свойства алюмофосфатов в настоящее время используются недостаточно в технологии функциональных наноматериалов, т.к. неполно проанализированы физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных дисперсных системах с участием фосфатных связующих.

Алюмофосфатные наносвязки – это дисперсные системы, в формировании которых участвуют растворитель (вода), растворенные частицы (от мономеров до макромолекул) и некоторое количество дисперсной фазы, выделившейся из раствора в процессе конденсации (полимеризации). В результате водородных, донорно-акцепторных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий, коллоидные частицы алюмофосфатных наноагрегатов образуют микрогели.

Цель настоящей работы – исследование процессов трансформации дисперсных систем алюмофосфатов в твердофазные наноструктуры в рамках фрактальной концепции.

Технология конструирования нанокерамики на основе фосфатных композитов включает в качестве начальной стадии смешивание жидких связующих с порошковым компонентом (оксидами металлов). Алюмофосфатные наносвязующие выполняют роль «жидкости затворения», а формирование твердотелой наноструктуры обусловлено процессами кислотно-основного взаимодействия, полимеризацией и конденсацией, а также физико-химическими реакциями с микрочастицами наполнителей. Повышенная вязкость и адгезия к различным материалам обусловлено формированием в композициях агрегированных полимеров, в которых взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфатными группами ведут к образованию кластерных наноструктур.

При достаточно высокой концентрации олигомерных структур в фосфатной нанокомпозиции наступает мицеллообразование – переход системы в коллоидное состояние. При этом начинается агрегация длинноцепочечных электролитов в заряженные частицы – мицеллы (содержащие до 50–100 олигомеров), причем с увеличением ионной силы раствора молекулярная масса растет.

При коагуляции золь образуются наноагрегаты, фрактальная размерность которых зависит от типа коагуляции. Для фрактальных кластеров, образующихся в условиях медленной коагуляции, фрактальная размерность оказывается выше, чем для агрегатов, формирующихся в условиях быстрой коагуляции. Алюмофосфатные клеи-связки являются *фрактальными* системами, содержащими в равновесии с мономерами полимерные по катиону или аниону частицы, наноассоциаты макромолекул.

Таким образом, алюмофосфатные композиты являются микрогетерогенными фрактальными структурами, включающие наряду с олигомерами, макромолекулярные наночастицы и микрочастицы наполнителей. Использование парадигмы фракталов для описания структуры аморфно-кристаллических материалов, в том числе золь-гель систем считается перспективным. Огнеупорные изделия на базе фосфатных композиций привлекают потребителей своими уникальными характеристиками: сохраняют прочность нагрете до 1700°C и не требуют высокотемпературного обжига.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ С ПРОИЗВОДНЫМИ АЗОЛОВ ПРИ 308K

Раджабов У.Р.<sup>1</sup>, Ёрмамадова С.Г.<sup>2</sup>, Рахимова Р.Н.<sup>1</sup>, Козихонов А.У.<sup>1</sup>

Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино,  
г. Душанбе, Таджикистан

<sup>2</sup>Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан  
e-mail: [umarali55@mail.ru](mailto:umarali55@mail.ru)

Накопленный большой фактический материал показывает, что координационные соединения биометаллов, а также соединения калия, натрия, кальция и магния являются биологически активными веществами. К таким веществам относятся и соединения меди, которые в организме выполняют функцию накопления, хранения и транспорта молекулярного кислорода, а также для синтеза ряда веществ в организме. Например, содержание меди в различных органах и тканей организма следующее (У.е.): аорте-97, мозгу-370, сердце-350, почках-270, печени-680, мышцах-85, яичниках-130, поджелудочной железе-150, предстательной железе-110, коже-120. Исследования последних лет показало, что соединения меди(II) с производными имидазола проявляют важные фармакологические свойства. Например, координационные соединения меди(II) с дибазолом и албендазолом в живых организмах играет особую антисептическую, антибактериальную и антигрибковую роль. Отмеченная выше информация указывает, что исследование поведения ионов меди в растворах является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнена с целью исследования процесса комплексообразования в системе Си (0) – Си (II)-имидазол-вода при ионной силе 1,0 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ) и температуре 308 K, методом оксидометрии.

Исследование процесса комплексообразования согласно теории метода оксидометрии предусматривает снятие кривых зависимостей окислительного потенциала от одного из следующих концентрационных переменных при постоянстве всех остальных: pH,  $p_{\text{Co}}$ ,  $p_{\text{HIm}}$ . На кривые зависимости  $\varphi$  – pH наблюдается формирование нескольких прямолинейных участков с угловыми коэффициентами равными 0,  $-\frac{2}{9}$ ,  $-\frac{1}{9}$ ,  $-\frac{3}{29}$ ,  $-\frac{2}{9}$ ,  $-\frac{1}{9}$ , что указывают на последовательное присоединение одного, двух и более

лигандов к центральному иону комплексообразователю. При чем численные значения угловых коэффициентов определяет число присоединяемых лигандов. Здесь следует иметь в виду, что значения  $\Theta = RT/F \cdot 2,303 = 61 \text{ мВ}$ . Поскольку в реакции переноса участвуют два электрона то вклад одного лиганда на уменьшение окислительного потенциала равно  $30,5 \text{ мВ}$ . Дальнейшее уменьшение окислительного потенциала при pH больше 7,0 можно связать с образованием малорастворимых гидролизных форм соединений меди (II).

Для определения ядерности и координируемых число азота в комплексных частицах были сняты экспериментальные зависимости окислительного потенциала от обратного логарифма концентрации азота и металла комплексообразователя.

На кривых зависимостей окислительного потенциала от концентрационных переменных практически во всех областях pH наблюдается сосуществование нескольких частиц, по этому на прямолинейных участках, особенно в случае зависимости,  $\varphi - \text{pC}_{\text{Cu(II)}}$  были выделены участки с четким угловым коэффициентом. Это связано с протеканием процесса образования полимерных форм гидроксо соединений меди(II).

Таким образом на основании совместного анализа зависимостей  $\varphi - \text{pH}$ ,  $\varphi - \text{pC}_{\text{Cu(II)}}$  и  $\varphi - \text{pC}_{\text{HIm}}$  можно заключить, что в системе  $\text{Cu(0)} - \text{Cu(II)} - \text{азол} - \text{H}_2\text{O}$  предположительно образуется ряд моно- и биядерных координационных соединений состава:  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuL}^{2+}$ ,  $\text{CuL}_2^{2+}$ ,  $\text{CuL}_3^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OH})^{2+}_2$ .

## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Коцарева К.В., Трусова Е.А.

*Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
kotsareva.k@gmail.com*

Большой интерес исследователей и разработчиков новых материалов вызывают ультрадисперсные порошки оксидов кобальта и никеля, а также композитов на их основе. Это обусловлено необходимостью их использования в производстве широкого спектра инновационных материалов для топливных элементов, солнечных батарей, газовых сенсоров, электрохромных устройств, катализаторов нефтехимической промышленности, запоминающих элементов и др. [1, 2]. В последнее десятилетие «мокрые» методы получения ультрадисперсных полупродуктов признаны наиболее экономичными, технологически легко реализуемыми и экологически приемлемыми [3]. Однако реализация данных методов затрудняется в связи с их высокой чувствительностью к малейшим изменениям состава реакционной смеси и режима термообработки.

В представленной работе сообщается о синтезе модифицированным золь-гель методом ультрадисперсных порошков оксидов Co и Ni. Хлорид и оксалат кобальта, нитрат и ацетат никеля были использованы в качестве источников металлов, ацетилацетон – в качестве комплексообразователя, а гексаметиленetetрамин, N,N-диметилоктиламин и тетраэтиламмоний гидроксид - в качестве стабилизаторов золя. Термообработку полученных гелей проводили при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, используя различные графики повышения температуры. Для исследования фазового состава и морфологии полученных порошков были использованы рентгеновская дифракция, адсорбция-десорбция  $\text{N}_2$  и просвечивающая электронная микроскопия.

Показано влияние качественного и количественного состава реакционной массы (концентрация растворов исходных солей, природа стабилизатора золя, роль комплексообразователя и молярное отношение стабилизатор/металл), а также режима термообработки геля на фазовый состав и дисперсность полученных порошков.

Установлены оптимальные параметры синтезов ультрадисперсных порошков оксидов Co и Ni. Показано, что разработанный подход позволяет целенаправленно проводить синтезы ультрадисперсных оксидов с заданным размером частиц, варьируя его в пределах 10-100 нм.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты №№ 13-03-00350\_a, 14-02-00517\_a, и 14-03-31007 мол\_a.*

1. Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin and H. Xu. *Nanotechnology*, 2003, **14**, 458–461.
2. J. Wollensteina, M. Burgmairb, G. Pleschera, T. Sulimab, J. Hildenbranda, H. Bottnera, I. Eisele. *Sensors and Actuators B*, 2003, **93**, 442–448.
3. Е.А. Трусова, И.В. Загайнов, К.В. Вохминцев. *Перспективные материалы*, 2011, **13**, 164-172.

## DISPERSITY DETERMINATION OF NANODIAMONDS. NEW APPLICATION OF DSC

Avramenko N.V., Korobov M.V., Ivanova N.I., Parfenova A.M., Senyavin V.M., Beljaeva L.A.

*Department of Chemistry Moscow State University, Moscow, Russia*

*natali@td.chem.msu.ru*

The major problem in producing of monodispersed diamond colloids lies in the necessity of deagglomeration of detonation soot and/or of removing of clusters formed by already isolated core particles in dry powders. Detonation nanodiamond (DND) is a suitable source material to produce a unique samples consisting of almost uniform diamond nanocrystals ( $d=3-5$  nm). In the absence of dispersity control at various stages of preparation the reproducibility of properties of existing nanodiamond materials is poor.

We introduce Differential Scanning Calorimetry (DSC), to gain additional insight into the properties of nanodiamond (ND) and as a new tool capable to distinguish state of aggregation in dry and wetted ND materials and to follow changes in this state under different types of treatment. The original idea was to determine the size of the nanoparticles of water confined in DND gel samples using Gibbs-Thomson equation. Nanosized water occupies the voids occurred within a porous structure formed by diamond nanocrystals. The size of the voids relates to the size of ND crystals and varies with dispersity. Though the shape of the voids within the material could not be determined property the directly measured DSC parameter,  $\Delta T$ , itself has a unique sensitivity towards disintegration process in ND.

It could be reasonably assumed that different surface chemistry of ND particles, rather than dispersity is the decisive factor for changes in  $\Delta T$ . However, it was demonstrated that identical DSC traces could be obtained for the same ND material using benzene or hexane instead of water. The effective diameters  $D$  calculated by Gibbs-Thomson equation were the same for the three solvents. Considering that polar  $H_2O$  and aromatic  $C_6H_6$  give the same values it is expected that solvent-surface interactions are not that important. Covering of the ND material with different surface groups did not change  $\Delta T$ .

Samples with identical X-ray diffraction patterns and High Resolution Transmission Electron Microscopy images gave visibly different DSC traces. Strong correlation was found between Dynamic Light Scattering data for colloids and DSC parameters for gels and powders of the same material. The advantages of a suggested DSC analytical procedure are excellent reproducibility and small amount of sample necessary for making measurements. No preliminary treatment of the sample or additional treatment of experimental data is necessary. ND samples with maximum achievable  $\Delta T = 20$  K was produced.

Based on DSC data we improved dispersity of existing ND materials and isolated samples with the best possible DSC parameters. These were true monodispersed easily dispersible fractions of ND particles with the diameters *ca.* 3 nm.

The DSC method could be of general use to monitor dispersity of powders of carbon nanomaterials (CVD diamonds, fullerenes, nanotubes, nanohorns). If weakly interacting nanoparticles do not form crystal lattices they inevitably combine into reproducible porous structures. Fullerene  $C_{60}$  e.g. forms crystal lattice and doesn't form any porous network.  $C_{60}$  clusters precipitated from  $C_{60}$  aqueous dispersions however make up such an arrangement. The latter was effectively characterized by DSC parameter. DSC traces are useful for predicting properties of corresponding dispersions.

*This research was supported by RFBR (grant 12-03-00653).*

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ В ЭМУЛЬСИЯХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Нуштаева А.В., Шумкина А.А.

*Пензенский строительный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия*

*[nushtaeva.alla@yandex.ru](mailto:nushtaeva.alla@yandex.ru)*

При стабилизации эмульсий твердыми частицами последние адсорбируются на поверхности вода-масло, образуя прочный межфазный слой, представляющий собой двухмерный золь. Одним из факторов стабилизации таких эмульсий является переход двухмерного золя на поверхности капель в двухмерный гель. Иногда образуется трехмерная сетка-структура, захватывающая межфазные слои и пронизывающая всю дисперсионную среду.

В силу структурообразования в межфазных слоях и в дисперсионной среде эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, обладают особыми свойствами. Во-первых, они чрезвычайно устойчивы в отношении коалесценции в течение длительного времени; во-вторых, проявляют необычное реологическое поведение, которое связано с жесткостью и упругостью адсорбционных слоев частиц [1, 2]. Причем высокая устойчивость напрямую связана со структурно-механическими свойствами эмульсий. Значения реологических параметров золь коллоидного кремнезема, модифицированного гексилмином, – модулей упругости и эластичности, структурной вязкости, предельного динамического напряжения

сдвига – увеличивались при возрастании степени гидрофобности коллоидных частиц [2, 3]. В эмульсиях, стабилизированных гексиламин-модифицированным кремнеземом, это приводило к увеличению толщины эмульсионных пленок и к формированию эмульсий, чрезвычайно устойчивых как агрегативно, так и кинетически. Такие системы не выделяли ни воду, ни масло в течение нескольких месяцев.

1. Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2004, **275**, 659-664.
2. Nushtaeva A.V., Shumkina A.V. *Colloid J.*, 2013, **75**, № 3, 326-332.
3. Нуштаева А.В., Шумкина А.А., Волкова Н.В. *Известия ПГПУ им. В.Г.Белинского*, 2012, № 29, сер. Естественные науки, 358-362.

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛЕЙ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Крutiкова О.А., Озерин А.С.

*Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия*  
*asozerin@mail.ru*

В настоящее время большое количество исследований посвящено проблеме взаимодействию металлсодержащих наночастиц с полимерной матрицей [1]. Существует несколько подходов к получению полимерных нано-композиций, из которых наибольшее распространение нашел золь-гель метод. [3] Исследования в области стабилизация металлсодержащих наночастиц полимерными макромолекулами показывают, что макромолекулы не только стабилизируют дисперсные системы, но и принимают непосредственное участие в их формировании, контролируя размер и форму растущих наночастиц. [4] При использовании в качестве стабилизаторов водных растворов полиэлектролитов образованию наночастиц из неорганических прекурсоров обычно предшествует стадия образования поликомплекса «полиэлектролит-ион металла». Исследование процессов равновесия при образовании данного комплекса позволит оценить влияние факторов (рН, концентрация, молекулярная масса и степень ионизации полиэлектролита) на процессы формирования и роста неорганических частиц. В качестве объекта исследования были выбраны золи галогенидов серебра. Такой выбор обоснован не только простотой их получения [5], но и широким спектром областей применения галогенидов серебра как прекурсоров в процессах синтеза композиционных материалов [6-8]. Методами потенциометрического и кондуктометрического титрования изучены закономерности взаимодействия макромолекул полиэлектролита с ионами серебра, определены предельные составы и рассчитаны константы диссоциации образующихся комплексов. Добавление к металл-полимерным комплексам иодида калия приводит к формированию частиц йодида серебра и образованию полимер-коллоидного комплекса. Методом статического светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния определены геометрические параметры (размер и форма) синтезируемых частиц.

1. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*, М.: Химия, 2000, 672 с.
2. Г.Б. Сергеев. *Успехи химии*, 2001, **10 (70)**, 916-933.
3. I.A. Novakov, Ph.S. Radchenko, A.S. Ozerin, E.V. Rybakova, S.S. Radchenko. *Colloid & Polymer Science*, 2011, **289 (11)**, 1197-1203.
4. А.А. Литманович, И.М. Паписов. *Высокомолек. соед. сер. Б*, 1997, **39 (2)**, 323-326.
5. Е.В. Полякова, А.А. Литманович, И.М. Паписов. *Высокомолек. соед.*, 1991, **33 (10)**, 725-728.
6. K. Stoyanova, Ts. Petrova, N. Pangelova, M. Kovatchev. *Optical and Quantum Electronics*, 1984, **16**, 517-524.
7. G. F. Novikov. *Semiconductors*, 2011, **45 (2)**, 162-168.
8. L. Balogh. *Nano Letters*, 2001, **1 (1)**, 18-24.

## ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Хохлова Ю.В., Кочкина Н.Е.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
*var@isc-ras.ru*

Существующие способы получения наноразмерных частиц тугоплавких оксидов металлов весьма многообразны. В последнее время особое внимание уделяется биомиметрическим приемам их получения. Среди множества объектов органической природы, которые потенциально могут быть



использованы в качестве основы для конструирования пространственно - организованных ансамблей наночастиц тугоплавких оксидов, большой интерес представляют целлюлозные волокна со сложной иерархической капиллярно-пористой системой и материалы на их основе.

Нами предложен способ получения волокноподобных тугоплавких оксидов металлов, заключающийся в пропитке растворами солей-прекурсоров целлюлозных волокон, интенсифицированной наложением импульсно-волновых воздействий, сушке образцов и в их последующей термообработке. Методом ТЕМ показано, что применение данного способа позволяет формировать керамические волокна, обладающие развитой фрактальной нанопористой структурой.

Количественной характеристикой морфологии подобных систем является фрактальная размерность ( $D$ ), анализ которой дает возможность детально оценивать закономерности синтеза волокнистых тугоплавких оксидов металлов. Кроме того, значение  $D$  взаимосвязано с физико-химическими и механическими свойствами изучаемых материалов.

Для адекватного количественного описания морфологии поверхности синтезированных образцов была разработана методика определения размеров пор на основе теории фрактальной геометрии. Для этого полученные при разных масштабах увеличения цифровые изображения поверхностей образцов обрабатывались с помощью математического пакета MATLAB 7. Определение значения  $D$  пористой поверхности выполняли по следующему алгоритму:

- бинаризация изображения и построение на нем равномерной сетки;
- выделение границ пор;
- графическое представление зависимости числа ячеек сетки, в которых находятся точки границ пор, от шага сетки в двойных логарифмических координатах;
- аппроксимация полученных данных линейной зависимостью с помощью метода наименьших квадратов;
- нахождение  $D$  как тангенса угла наклона аппроксимирующей прямой.

Выявлено, что использование механических воздействий в ходе синтеза позволяет получать волокнистые тугоплавкие оксиды металлов, структура которых имеет большее значение  $D$ , что указывает, в итоге, на более высокую степень сорбции солей-прекурсоров внутренней иерархической поверхностью целлюлозных темплатов. Показано, что варьирование режимов термолиза прекурсоров является фактором, позволяющим управлять процессом образования оксидов металлов с заданными фрактальными характеристиками структуры. Материалы с большим значением  $D$ , обладают лучшими сорбционными свойствами и теплоизоляционными качествами.

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РАЗМЕРА ПОР**

Аглиуллин М.Р., Талипова Р.Р.

*ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия  
MaratRadikovich@mail.ru*

В литературе подробно описаны многочисленные примеры синтеза мезопористых мезофазных алюмосиликатов [1], основанных на соосаждении неорганического компонента алюминия и кремния с поверхностно-активным веществом (ПАВ). Предполагалось, что они будут использоваться для каталитических превращений крупных молекул органических соединений. Однако оказалось, что такие материалы не устойчивы в условиях каталитических реакций кроме того их синтез из-за использования ПАВ довольно дорог. Альтернативным способом получения мезопористых алюмосиликатов лишенным указанных недостатков является золь-гель синтез, основанный на применении алкоксидов кремния и алюминия [2]. Способ позволяет регулировать пористую структуру алюмосиликатов в широких интервалах и обеспечивает однородное распределение катионов  $Al^{3+}$  в кремнеземной матрице. К его недостаткам следует отнести - дороговизну алкоксидов и их высокую пожароопасность.

Настоящее сообщение посвящено разработке способа золь-гель синтеза алюмосиликатов [3] с использованием доступных смесей олигоэтоксисилоксанов (ЭТС-40) и спиртового раствора нитрата алюминия.

Полученные алюмосиликаты охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ЯМР спектроскопии в твердом теле на ядрах  $^{27}Al$  и  $^{29}Si$ , низкотемпературной адсорбции азота и термопрограммированной десорбции аммиака.

Каталитические свойства полученных мезопористых алюмосиликатов исследовали в реакции олигомеризации октена-1. Реакцию проводили в непрерывно вращающихся автоклавах при нагревании. Массовое содержание катализатора в расчете на олефин составляет 10-30%.

Установлено, что изменение pH, соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  на стадии гидролиза, и последующий обработки геля раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  позволяет синтезировать мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор (от 2 до 5 нм). При этом удельную поверхность изменять от 101 до 684 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор от 0,12 до 0,95 см<sup>3</sup>/г, диаметр пор от 0.17 до 100 нм и суммарная кислотность по аммиаку от 226 до 705 мкмоль/г.

Обнаружено, что конверсия октена в изученных условиях ( $T=150-200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3-5\text{ ч}$ ) достигает 100%, селективность образования димеров – 40÷55%, тримеров – 25÷35%, тетрамеров – 5÷15%. Продуктами олигомеризации октена-1 в присутствии мезопористых алюмосиликатных катализаторов являются олигомеры со степенью олигомеризации  $n=2-4$ .

1. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 2380.
2. C. J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990, 908.
3. В.А. Веклов, Б.И. Кутепов, Р.Р. Талипова и др. *Патент* 2422361, RU, 2009.

### ЭЛАСТИЧНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛЕСКВИОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Неёлова О.В.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия  
o.neelova2011@yandex.ru

Для получения термостойких эластичных покрытий, обладающих высокой адгезией к различным конструкционным материалам, используемым в производстве изделий электронной техники (кремний, алюминий, медь, стекло, поликор и др.), в качестве основы композиции целесообразно использовать раствор кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения в толуоле или его смеси с метилэтилкетонем. Блок-сополимер состоит из жестких фенилсилесквиоксановых  $[\text{PhSiO}_{3/2}]_m$  и эластичных диметилсилоксановых  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  звеньев с концевыми гидроксильными группами и выпускается отечественной промышленностью под названием «Лестосил СМ» (ТУ 38.031.006-90).

Методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов (ДТА и ТГА) показано, что температура начала термоокислительной деструкции полимера составляет 380<sup>0</sup>С, а 5 %-ная потеря массы наблюдается при 400<sup>0</sup>С.

Содержание ионных примесей в блок-сополимере не контролируется, поэтому его предварительно очищали методом переосаждения из толуольного раствора этиловым спиртом. Содержание ионогенных примесей в очищенном полимере (ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ) не превышает  $5 \cdot 10^{-5} \%$ . Очищенный продукт растворяли в толуоле или в смеси толуола с метилэтилкетонем в соотношении 1:1.

Благодаря наличию концевых гидроксильных групп блок-сополимер «Лестосил СМ» способен отверждаться при комнатной температуре по реакции поликонденсации под воздействием полифункциональных кремнийорганических соединений: органоацилокси- и аминоалкоксисиланов, кремнийорганических оксидов и амидов, а также оловоорганических соединений в присутствии сшивающих агентов. Основными критериями при выборе отверждающей системы для блок-сополимера «Лестосил СМ» были: получение стабильной однокомпонентной композиции со сроком хранения не менее 3 месяцев, высокие адгезионные и электроизоляционные свойства покрытия, полученного по режиму отверждения при температуре не более +70<sup>0</sup>С в течение 4-5 ч. и отсутствие коррозии на активных элементах. В работе были исследованы следующие отверждающие системы: 1% раствор ацетилацетоната алюминия  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Al}$  в триэтоксисилане  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , винилтрис(ацетоксимо)силан  $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$ , метилтриацетоксисилан  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ , 10%-ный раствор оловоорганического соединения в триэтоксисилане и этилсиликате-32, метакрилатметилтриэтоксисилан  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 10-20% растворы полидиметилборцирконсилоксана (БЦС) в триэтоксисилане, а также их различные сочетания. Показано, что указанным критериям соответствует только отверждающая система, состоящая из раствора полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане в сочетании с метакрилатметилтриэтоксисиланом. Все другие исследованные отвердители не позволяют получить однородные, прозрачные, эластичные и прочные покрытия с высокими адгезионными и электроизоляционными свойствами и отсутствием коррозии. Толщину покрытия (50-150 мкм) можно варьировать, изменяя концентрацию компонентов состава. Разработанная композиция используется в производстве ряда изделий микроэлектроники.

## СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ И $\text{Ti-Mg}$ -ХРИЗОТИЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
*maslennikova.tp@isrcas.ru*

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам наночастицы на основе диоксида титана потенциально могут быть использованы в качестве материала для приготовления высококачественных красок, в производстве керамики, стекла, в электронике, фотокатализе и т.д. Опыт применения нанотрубок хризотила ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) в качестве матрицы для наслаивания титаносодержащих структур на поверхность трубок показал, что при этом образуются титаноксидные нанослои химически связанные с поверхностью нанотрубок [1]. Такие модифицированные наночастицы имеют физико-химические свойства отличные от исходного трубчатого материала.

В связи с этим было проведено исследование условий образования различных нанокристаллических модификаций  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti-Mg}$ -гидросиликатов в гидротермальных условиях при повышенных температурах и давлениях для создания новых материалов на основе титаносодержащих соединений.

В процессе синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti-Mg}$ -хризотилов в гидротермальных условиях исследовано влияние исходных компонентов, содержащих титан ( $\text{H}_2\text{TiCl}_6$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiF}_4$ ) и концентрации минерализаторов различного состава в гидротермальных средах на образование наночастиц и нанотрубок. В результате синтезирована разновидность нанотрубчатого гидросиликата магния –  $\text{Ti-Mg}$ -хризотила с частичным замещением ионов  $\text{Mg}$  и  $\text{Si}$  на ионы  $\text{Ti}$  его структуры, установлены зависимости внедрения титана от состава титаносодержащего прекурсора и концентрации минерализаторов в гидротермальной среде. Выявлены параметры синтеза, приводящие к формированию преимущественно частиц трубчатой морфологии. При использовании в качестве титаносодержащего компонента тетрафторида титана преимущественным продуктом гидротермальной реакции является наночастицы трубчатой морфологии. В результате получены слоистые гидросиликаты  $(\text{Ti,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила нанотрубчатого строения различной морфологии и размеров: длиной 100–400 нм, наружным диаметрами 20–40 нм и внутренним – 5–9 нм. При варьировании температуры, давления и содержания гидротермального раствора определены условия синтеза нанотрубок  $\text{Ti-Mg}$ -хризотила.

Добавление в гидротермальный раствор помимо оксидов магния и кремния оксида титана в виде геля ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), полученного с помощью золь-гель синтеза, при температуре реакции 300–350 °С и давлении 70 МПа позволяет одновременно получать в образцах смесь нанотрубок магниевого хризотила, а также наночастиц и нанотрубок на основе диоксида титана.

Полученные нанотрубки магниевого хризотила, содержащего в своей структуре титан и наночастицы на основе диоксида титана потенциально могут быть использованы в различных областях науки и техники.

2. Бодалёв И. С., Малков А. А., Корыткова Э. Н., Масленникова Т. П., Малыгин А. А. *ЖЛХ*, 2014, **87**, 168–176.

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ И ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОРМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА (ГЕЙЛАНДИТ-КЛИНОПТИЛОЛИТОВОГО ТУФА)

Спиридонов А.М.<sup>1</sup>, Корякина В.В.<sup>2</sup>, Аргунова А.Г.<sup>2</sup>, Никифоров Л.А.<sup>1</sup>, Соколова М.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

*spalmik@mail.ru*

Одной из важнейших характеристик цеолитов, диктующих выбор сферы его применения, является удельная поверхность, обусловленная развитой системой пор и каналов [1]. С целью расширения областей их потенциального применения используются различные методы воздействия, среди которых находятся катионный обмен и декатионирование [2,3].

Нами были получены формы с различными степенями катионного замещения и декатионирования, для определения состава которых использовали химический, фотометрический, атомно-абсорбционный анализы. Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARLX'Tra фирмы ThermoFisher Scientific. По данным РСА фазовый состав природного цеолита и его катиономодифицированных форм остается практически неизменным; незначительное смещение отражений, изменение их интенсивности, а также небольшое изменение параметров элементарной ячейки говорит о влиянии природы катиона на характер его взаимодействия с алюмосиликатным каркасом. РСА декатионированных различными способами форм показывает деградацию цеолитового каркаса с одновременным ростом доли рентгеноаморфной фазы.

Оценку удельной поверхности предварительно тренированных при 400 °С модифицированных образцов осуществляли на приборе «Сорбтометр-М» по сравнительному пятиточечному методу Брунауэра-Эммета-Тейлера (БЭТ) путем измерения объема адсорбируемого при 77 К азота. Удельная поверхность катиономодифицированных форм клиноптилолита возрастает почти в 2 раза в зависимости от природы обменного катиона. Для декатионированных форм удельная поверхность увеличивается в среднем в 40-60 раз.

ЯМР-исследования проводили на спектрометре Avance III (Bruker) 400 МГц. Были получены MAS-спектры на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ . Анализ спектров декатионированных форм показал, что вынос атомов алюминия из цеолитного каркаса происходит преимущественно с позиций  $\text{Si}(2\text{Al})$  с его замещением на гидроксильные группы. При этом доля атомов кремния в позиции  $\text{Si}(0\text{Al})$  растет. Вынос катионов и алюминия вызывает увеличение порового пространства цеолитной решетки, что объясняет рост адсорбционных свойств цеолита. ЯМР-исследования подтверждают факт аморфизации цеолита, усиливающийся с ростом степени декатионирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Научно-образовательный фонд поддержки молодых ученых Республики Саха (Якутия)» 20130201075*

2. Cakicioglu-Ozkan Fehime, Ulku Semra // Adsorption Science & Technology. 2003. V. 21. №4. P. 309-317.
2. Yorukoglu Abdulkерim // Physicochem. probl. miner. process. – 2012. – V. 48(2). – P.591-598.
3. Li L.Y., Chen M., Grace J.R., Tazaki K., Shiraki K., Asada R., Watanabe H. // Water Air Soil Polut. – 2007. – V. 180. – P. 11-27.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КЕРАМИКИ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ В НАНОСИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$

Калинина М.В., Морозова Л.В., Егорова Т.Л., Хламов И.И., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А., Шилова О.А.  
 Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
 e-mail: tikhonov\_p-a@mail.ru

Пористые материалы – особый класс материалов, эксплуатационные характеристики которых определяются объемом порового пространства и геометрией пор. Их области применения весьма обширны – это катализаторы, фильтры, мембраны с частичной проницаемостью, электроды суперконденсаторов, топливные и электролитные элементы. Среди большого перечня пористых материалов особое место занимает керамика благодаря высокой коррозионной, химической стойкости, термостойкости, низкой теплопроводности, что делает возможным продолжительную эксплуатацию пористых керамических элементов в условиях воздействия химически-агрессивных сред и повышенных температур без деградации свойств.

В системе  $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  для получения пористого электродного материала была выбрана композиция состава:  $(\text{ZrO}_2)_{0,6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,4}$ , синтезированная по золь-гель технологии. В качестве исходных реагентов использовали азотнокислые растворы солей циркония и индия (~0,2 М) и водный раствор аммиака (~1 М). Оптимальные условия проведения процесса синтеза (скорость гелирования, pH среды, температура) разработаны на основе данных потенциометрического титрования растворов нитратов циркония, индия а также их смесей в заданном стехиометрическом соотношении. Гелеобразный осадок для снижения степени агломерации подвергали криохимической обработке. Синтезированный порошок исследовали методом ДТА. Установлено, что в интервале температур 100-350°C происходят процессы дегидратации, удаление оксидов азота, разложение гидроксидов и образование рентгеноаморфного вещества, при 400°C начинается процесс кристаллизации и образуется порошок-прекурсор. При 700°C по данным РФА образуется двухфазный продукт: кубические твердые растворы на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  - типа флюорита и структуры на основе объемноцентрированной решетки. Средний размер зерен данных фаз составляет от 52 до 57 нм. Поровую структуру получали путем добавления к порошку-прекурсору порообразователей: концентрированного раствора поливинилового спирта, легко выгорающего при спекании и оксида кремния, выполняющего также роль спекающей добавки. Оксид кремния вымывается из спеченной керамики кислотным или щелочным раствором. Допирование образца системы  $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  оксидом кремния позволило снизить температуру спекания на воздухе с 1300°C до 1250 °С, что важно для получения прочной керамики с оптимальной наноразмерностью. Открытая пористость полученной керамики - 40-50%. Методом ртутной порометрии установлено, что распределение пор по размерам в спеченных образцах носит бимодальный характер, размер пор варьируется от 10 нм до 500 нм и керамика является преимущественно мезопористой.

Синтезированный наноструктурированный керамический композит благодаря высокой удельной поверхности, пористости (50%) и удельной электропроводности (до 40 См/см) может быть использован в качестве пористой матрицы для изготовления бикерамических электродов суперконденсаторов.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ТОНКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ  
МОП (МЕТАЛЛ-ОКСИД-ПОЛУПРОВОДНИК) – СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Тихонов П.А., Морозова Л.В., Егорова Т.Л., Хламов И.И., Шилова О.А.

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

*e-mail: [tikhonov\\_p-a@mail.ru](mailto:tikhonov_p-a@mail.ru)*

Высокий уровень современной техногенной нагрузки на окружающую среду приводит к необходимости применения систем контроля, обеспечивающих газовую и пожарную безопасность промышленных предприятий, транспорта и объектов ЖКХ. Во всем мире существует целый ряд проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю качества продуктов питания, сфере медицинского обслуживания, решение которых связано с созданием керамических и пленочных газовых сенсоров на основе оксидов тугоплавких металлов. Для получения тонких пленок на основе оксидов циркония и редкоземельных элементов (Tb, Ce, Y) использовали методы молекулярного напыления и пиролиза аэрозольного напыления. В качестве реагентов-прекурсоров использовали 1-2М растворы азотнокислых солей циркония, редкоземельных элементов и их смесей в нужном концентрационном соотношении. Выбранные подложки для нанесения на них оксидных пленок многократно погружали в раствор с прекурсором, причем толщина получаемых композиционных пленок зависит не от длительности нахождения подложки в растворе, а от числа повторяющихся циклов опускания их в раствор-прекурсор. Для формирования наноразмерных слоев сконструирован роботизированный блок-комплекс, содержащий компьютер, контроллер и манипулятор, установленный на стойке с возможностью программируемого вращения вокруг вертикальной оси, обрабатываемый образец. С помощью экспериментальных исследований электропроводности полученных тонких слоев в различных газовых средах выявлено, что наноразмерные пленки составов  $(ZrO_2)_{0,3}(CeO_2)_{0,7}$  и  $(TbOx)_{0,5}(YO_{1,5})_{0,5}$  обладают чувствительностью к средам с пониженным  $PO_2$  ( $PO_2 = 10^3$  Па).

На основе данных тонких пленок получен МОП (металл-оксид-полупроводник) - сенсор. Электрофизические исследования и толщина полученных пленок были исследованы также с помощью вольтфарадных (HP4285A прецизионный LCR измеритель) и эллипсометрических (эллипсометр ЛЭФ-3М) измерений. Полученные с помощью эллипсометрии толщины тонких пленок изменяются от 70нм до 100нм. На основании вольтфарадных характеристик, полученных при исследовании МОП-сенсоров с различными тонкими пленками (на основе  $CeO_2$ ,  $TbO_x$ ,  $Y_2O_3$ ) в среде озона выявлено, что только пленочные сенсоры на основе  $CeO_2$  обладают чувствительностью к озону.

Обнаружено, что полученные наноразмерные, оксидные пленки обладают высокими быстродействием – 5-6 сек. и чувствительностью, они перспективны в качестве резистивных сенсоров для регистрации сред с пониженным и повышенным содержанием кислорода.

**РАСЧЁТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ  
ПОРИСТОГО АДсорбЕНТА**

Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия*

*[tselishch@yandex.ru](mailto:tselishch@yandex.ru)*

Одной из особенностей мезопористых адсорбентов на основе оксидов кремния, алюминия, титана и металлоксидных соединений, полученных темплатным золь-гель методом с гидротермальной обработкой, является высокоорганизованная структура материала, образуемая дисперсными компонентами и характеризующаяся узким распределением пор по размерам. Значительное влияние на изменение первоначально-образуемой пористой структуры и дальнейшее её формирование на завершающих стадиях образования подобных материалов – сушке и начальных этапах высокотемпературной обработки оказывают капиллярные силы и капиллярное давление, действующие в жидких прослойках между дисперсными частицами и в порах материалов. Завершающие стадии образования адсорбентов характеризуются уменьшением объёмной составляющей жидкой фазы, изменением величин составляющих капиллярных сил и давления, приводящих к изменению формы и объёма пор, и, как следствие, к изменению пористой структуры получаемого материала.

Непосредственное измерение капиллярных сил и капиллярного давления в жидких прослойках сопряжено со значительными трудностями вследствие их малых величин, поэтому для исследования этих параметров применено расчётное моделирование, основанное на данных экспериментальных измерений капиллярных сил. По результатам расчётных исследований получено, что определяющее

влияние на капиллярные силы и капиллярное давление оказывают размеры ( $D_p$ ), форма частиц и пор, тип «контакта» частиц, величина зазора между ними ( $h$ ) и стенками пор. Меньшее влияние оказывают смачиваемость частиц и пор жидкостью ( $\theta$ ) и поверхностное натяжения жидкости на границе раздела фаз. Полученные зависимости капиллярных сил  $F_k$  и её составляющей  $F_{k2}$ , определяющейся капиллярным давлением в жидкой прослойке из воды, приведены на рисунке 1, где  $\beta$  - угол частицы-конуса.

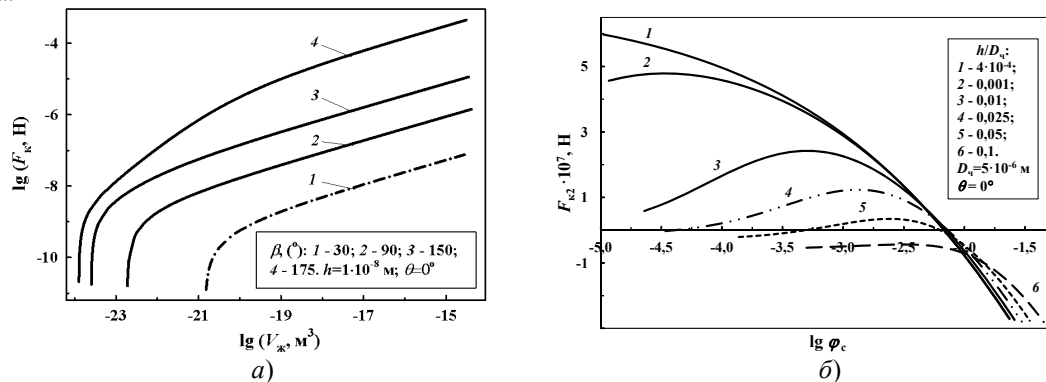


Рисунок 1 – Зависимость капиллярных сил от объёма жидкой прослойки при «контакте» частиц «конус-конус» (а) и «сфера-сфера» (б).

Таким образом, предложена расчётная модель для исследования капиллярных сил, влияющих на структурообразование частиц адсорбентов и пористых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 14-03-00957\_а, 13-03-96111\_р\_урал\_а.

## ТЕКСТУРНЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

[tselishch@yandex.ru](mailto:tselishch@yandex.ru)

Одними из особенностей мезопористых материалов являются высокоразвитая поверхность, значительный объём и упорядоченная структура пор, соразмерная молекулам. Внедрение в мезопористую матрицу оксидов металлов придаёт ей дополнительные специфические свойства: каталитические, полупроводниковые, магнитные. При этом изменение размеров частиц оксидов металлов может сопровождаться качественным изменением их свойств, например, снижение дисперсности частиц оксидов железа из микро- в наноразмерную область приводит к изменению его магнитных свойств – появлению супермагнетизма. Отмеченные характеристики материалов делают перспективным их использование в различных отраслях промышленности и в разработке материалов и устройств нового поколения.

Целью работы являлось исследование влияния содержания оксида железа в мезопористой матрице на основе диоксида кремния на текстурные и микроструктурные свойства мезопористого металлосиликатного материала.

Мезопористый материал на основе оксидов кремния и железа получали темплатным золь-гель методом с гидротермальной обработкой при внедрении оксида железа в силикатную матрицу методом соконденсации. Полученный металлосиликат с частицами  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявлял магнитные свойства, что подтверждалось измерениями на магнетометре Cryogenic CFS-9T-CVTI (ИМЕТ УрО РАН). Результаты измерений удельной площади поверхности ( $S_{БЭТ}$ ,  $S_{ЭКВ}$ ), объёма и среднего размера пор ( $V_o$  и  $D_{cp}$ ,  $V_d$  и  $D_{d,cp}$ ), определённые на сорбтометре ASAP 2020, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстурные параметры мезопористых материалов на основе SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Образец | Соотношение оксидов, моль xFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ySiO <sub>2</sub> | Параметры пористой структуры |               |                               | Параметры микропористой структуры* |                 |                               |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------|
|         |                                                                               | $V_o$ , см <sup>3</sup> /г   | $D_{cp}$ , нм | $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_d$ , см <sup>3</sup> /г         | $D_{d,cp}$ , нм | $S_{ЭКВ}$ , м <sup>2</sup> /г |
| 1       | 0,2 / 1                                                                       | 1,13                         | 9,66          | 468                           | 0,14                               | 1,79            | 303                           |
| 2       | 0,3 / 1                                                                       | 0,97                         | 6,26          | 621                           | 0,16                               | 1,77            | 367                           |
| 3       | 0,4 / 1                                                                       | 0,78                         | 4,67          | 664                           | 0,17                               | 1,80            | 382                           |
| 4       | 0,5 / 1                                                                       | 0,74                         | 6,62          | 449                           | 0,12                               | 1,71            | 283                           |

\* Параметры микропор определены по методу Дубинина-Астахова.



По результатам исследований получено, что увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 0,4 моль сопровождается улучшением пористой структуры – ростом удельной поверхности, уменьшением размеров пор и небольшим снижением их объема, незначительными изменениями микропористых свойств. Образцы характеризуются бимодальным распределением пор по размерам, определённым методом ВН по изотермам десорбции и двойным перекрывающимся гистерезисом на изотермах адсорбции-десорбции с выраженной областью капиллярной конденсации адсорбтива в области мезопор. Дальнейший рост количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , от 0,5 моль и более, приводит к ухудшению текстурных характеристик мезопористых металлосиликатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 14-03-00957\_а, 14-03-00581\_а.*

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОТВЕРЖДЕННОГО ОКИСЛЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОЧКОВ ТРГ

Дмитриев А.В.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия,  
admitriev@csu.ru

При отверждении каменноугольного пека в ходе старения происходит укрупнение крупных плоских молекул за счет присоединения мелких, температура ускоряет этот процесс [1]. Для изготовления заготовок конструкционного графита по патенту [2] пек при нагреве отверждается кислородом воздуха на поверхности листочков терморасширенного графита (ТРГ), затем размалывается и используется как прессовочный порошок. При размоле и прессовании заготовок листочки графита со слоями каменноугольного пека сжимаются и спекаются при обжиге с образованием слоистого материала [3]. В зависимости от температуры отверждения получают коксоподобный (1), самоспекающийся прочный (2) и легкоистирающийся (3\* и 3) материалы. Температура отверждения шихты материалов 1, 2, 3\* и 3 составляет 225<sup>0</sup>С, 250<sup>0</sup>С, 350<sup>0</sup>С и 450<sup>0</sup>С соответственно. Прочный самоспекающийся материал 2 относится к частично графитируемым материалам с межплоскостным расстоянием 3.34 нм, при более низкой и более высокой температурах обработки шихты получают графитируемые материалы 1, 3\* и 3. Микроструктура материала 1 соответствует переходу при коксовании через стадию размягчения, поверхность пор гладкая (рис. 1). Материал 3 не размягчается при коксовании, в нем структурные элементы из листочков ТРГ с слоями пекового кокса на поверхности не спекаются (рис.2).

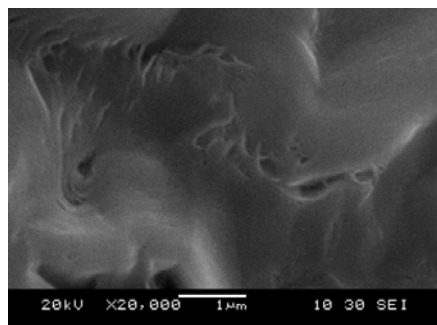


Рис.1. Поверхности крупных пор материала 1, x20000

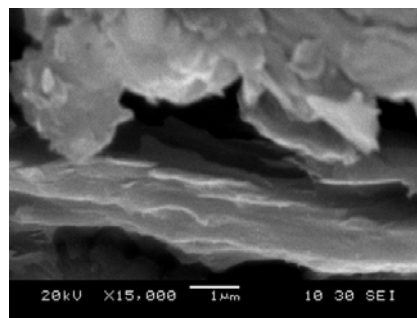


Рис.2. Поверхности частиц материала 3, x1500

Материал 2 не имеет пор, как материал 1, и отличается прочностью и отсутствием газопроницаемости. Отверждение при подготовке шихты для материала 2 вызвано переходом слоев молекул пека в виде золя в гель, при коксовании слои пека размягчаются и спекаются, но сохраняется неплотная упаковка слоев типа ксерогеля и это вызывает частичную графитируемость. При возрастании температуры окисления шихты для материалов 3\* и 3 гель уплотняется в твердом состоянии без образования структурных дефектов и микропор. Эти материалы коксуются без размягчения и спекания, они не плотные, графитируемые, и легко истираются.

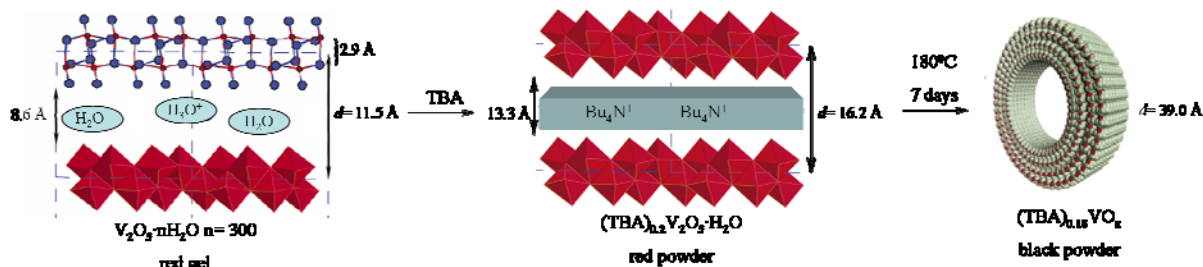
1. Гуляк Д.В. *Вест. Донбасс. акад. стр-ва и арх-ры (укр)*, 2011, **87**, 116 - 121.
2. Дмитриев А.В. Патент 2134656 РФ, *Б.И.*, 1999, №8, 314.
3. Дмитриев А.В. *ХТТ*, 2013, № 6, 54 - 58.

## PHTHALOCYANINES DECORATION OF NANOSTRUCTURED VANADIUM OXIDE

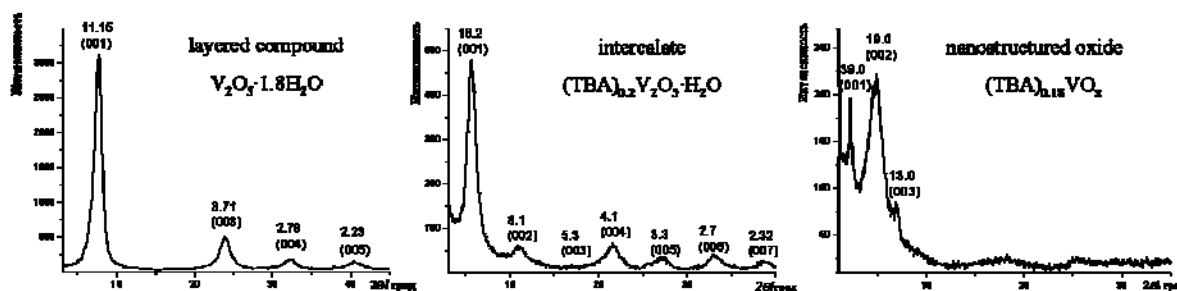
Zabrodina G.S., Ketkov S.Yu., Makarov S.G., Kalakutskaya L.V.

Russian Academy of Sciences, Institute of Organometallic Chemistry, Nizhnii Novgorod, Russia  
kudgs@mail.ru

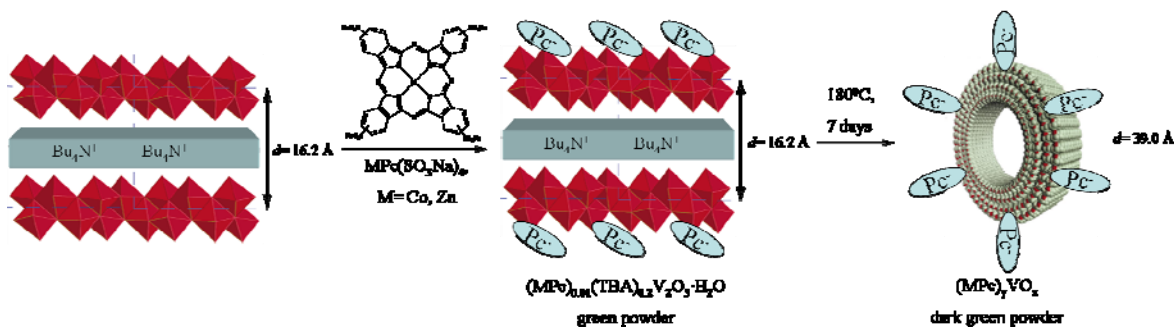
New hybrid nanostructured materials based on metal phthalocyanines and vanadium oxide have attracted extensive attention because of interest in electrochemical devices (solar cells, modified electrodes, optical sensors) and heterogeneous catalysts. Vanadium pentoxide exhibits remarkable electronic, electrochemical and catalytic properties associated with intervalence electron transfer and ion transport. Vanadium oxide nanostructures were synthesized in this work via a hydrothermal treatment of  $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  intercalates, where TBA – tetrabutylammonium cations, as templates.



X-ray diffraction:



Hydrothermal treatment of  $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  intercalates lead to a great increase of the interlayer distance ( $d$ ) and a decrease of interaction between vanadium oxide layers, resulting in the rolling of the V-O layers to tubular morphology. Phthalocyanine decoration of vanadium pentoxide is possible by electrostatic interaction between negatively charged phthalocyanines and the cations, intercalated into vanadium pentoxide. Hydrothermal synthesis of these intercalates lead to nanostructured vanadium oxides, modified with metal phthalocyanines. The new materials were characterized by X-ray diffraction, TGA, IR-spectroscopy, SEM- and TEM-microscopy. These organic-inorganic nanostructured systems  $(\text{MPC})\text{VO}_x$  attract great interest because the new hybrid materials possess highly developed surfaces, thermal stability and catalytic activity towards toxic aromatic compounds and mercaptans.



This work was carried out under financial support of RFBR (project № 14-03-31101mol\_a).

## МОРФОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Войт Е.И., Железнов В.В., Сушков Ю.В., Сарин С.А.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

[evoit@ich.dvo.ru](mailto:evoit@ich.dvo.ru)

Разработка подходов к созданию организованных наноструктур с необходимыми функциональными свойствами - актуальная задача современного материаловедения. Получение микроразмерных структур с развитой наноструктурированной поверхностью позволяет дополнительно расширить область применения композитов.

Новые композитные материалы на основе  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  получены темплатным золь-гель методом на углеродном волокне. Синтез проведен постепенным гидролизом растворов  $TiCl_4$ ,  $Ti_2(SO_4)$  или смеси этих растворов с растворами  $ZrOCl_2$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ , соответственно. Условия гидролиза подобраны так, чтобы осаждение оксидов происходило преимущественно на поверхности волокнистого углеродного темплата. Удаление углеродного темплата проведено мягкой температурной обработки ( $\sim 500-550^\circ C$ ) в атмосфере воздуха. Так как исходное углеродное волокно содержит  $\sim 0.01\%$  кремния, проводя предварительную обработку углеродного волокна бифторидом аммония, можно снизить содержание кремния в образце в 30 раз.

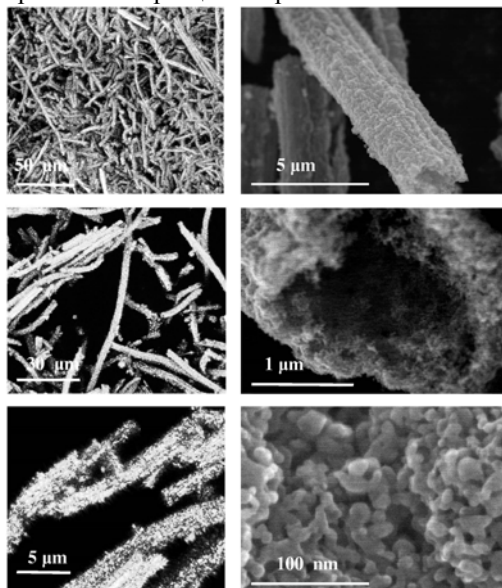


Рис. Микрофотографии композита  $93.8ZrO_2/5.2TiO_2/1.0SiO_2$

Методами, электронной сканирующей микроскопии, малоуглового рассеивания и колебательной спектроскопии изучена зависимость морфологии и структуры композитов от условий синтеза: соотношения и типа прекурсоров, температуры отжига. Полученные оксидные композиты состоят из микротрубок длиной от 10 до 300 мкм с диаметром от 1 до 3 мкм (рис.). Микротрубки наноструктурированы и имеют разветвленное пористое строение, размер наночастиц (НЧ), формирующих микротрубки, варьируется от 10 до 30 нм. Установлено, что до содержания  $5.2\%$   $ZrO_2$  в композите цирконий выступает стабилизатором анатазной решетки и способен сдерживать рост НЧ. При дальнейшем увеличении содержания  $ZrO_2$  происходит резкое увеличение размеров НЧ и при содержании  $6.7\%$   $ZrO_2$  в структуре композита наряду с искаженной анатазной решеткой наблюдается появление орторомбической фазы  $ZrTiO_4$ , доля которой возрастает с дальнейшим ростом содержания  $ZrO_2$ . Увеличение количества стабилизирующих добавок  $SiO_2$  сокращает размер НЧ и сдерживает их рост.

Предложенный метод темплатного синтеза позволяет получить композиты состоящие из оксидных наноструктурированных микроразмерных трубок, подбор и варьирование соотношения компонентов при синтезе дают возможность изменять микроорганизацию поверхности микротрубок и структуру композитов.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ УРЕАЗЫ НА ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦАХ

Погорилый Р.П., Зуб Ю.Л.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

[pogorilyi\\_r@ukr.net](mailto:pogorilyi_r@ukr.net)

По сравнению с обычными химическими катализаторами ферменты являются более привлекательными, поскольку обладают высокой активностью и селективностью. Однако высокая стоимость биокатализаторов, низкая их стабильность, отсутствие возможности повторного применения весьма ограничивает круг их использования в промышленности. Эффективным способом преодоления этих ограничений является иммобилизация ферментов на подложке. В литературе описано много способов иммобилизации ферментов на различных носителях, однако очень редко проводится их сравнение. В настоящем сообщении дана сравнительная характеристика способов иммобилизации такого фермента как уреазы на гибридных полисилоксановых носителях.

Первоначально золь-гель методом были получены полисилоксановые гидрогели с включенной уреазой, где степень связывания составляла 79–88%, а сохранение активности 56–84%. В дальнейшем было показано, что степень иммобилизации и сохранение активности уреазы, закрепленной на полисилоксановых ксерогелях методом адсорбции, определяется характером пористой структурой матрицы и природой функциональных групп. Превращение гидрогелей в упомянутые ксерогели путем вакуумной сушки обуславливало снижение активности уреазы почти на 2 порядка или даже полную её потерю. Ковалентная иммобилизация уреазы на полисилоксановых матрицах осуществлялась с помощью таких сшивающих реагентов как глутаровый альдегид и реактив Еллмана. Привитая ковалентно к поверхности поли(3-меркаптопропил)-силоксановой матрицы уреазы сохраняла свою активность на высоком уровне (67-84%) и была активна на протяжении 300 сут (снижение активности составляло менее 10%) [1]. Уреаза, встроенная в упомянутый носитель при протекании реакции гидролитической поликонденсации, имела – по сравнению с другими способами – самый высокий уровень связывания (88%) и сохранения активности (55%). Фермент, иммобилизованный этим способом, сохранял свою активность на уровне 30% на протяжении 170 суток. Также была изучена иммобилизация уреазы способом адсорбции на мезопористых кремнеземах типа SBA-15, модифицированных аминными и тиольными группами. Показано, что природа функциональных групп на поверхности носителя существенно влияет на кинетику адсорбции, степень связывания и сохранение активности фермента. Наконец, рассмотрена иммобилизация уреазы на поверхности наночастиц магнетита, содержащих функциональные полисилоксановые слои. Показано, что такие магнитоуправляемые частицы хорошо адсорбируют уреазу (до 2-3 г/г), при этом уровень сохранения активности достигает 84% [2].

1. Р.П. Погорилый, В.П. Гончарик, Л.И. Кожара, Ю.Л. Зуб. *Прикл. биохимия и микробиология*, 2008, **44**, 621-625.
2. R.P. Pogorilyi, I.V. Melnyk, Y.L. Zub, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2013, **68**, 447-454.

## ГИДРОЛИЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПРЕКУРСОРОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Кузьмина Н.П.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
irinamartnova87@gmail.com

Актуальные задачи современного материаловедения зачастую требуют разработки новых или модернизации известных методов получения функциональных покрытий. В настоящее время одним из наиболее популярных и перспективных является метод химического осаждения из раствора металл-органического прекурсора (Metal Organic Chemical Solution Deposition, MOCSO). Суть метода состоит в получении устойчивого раствора метал-органического прекурсора (МОП), его нанесении на поверхность подложки с последующей температурной обработкой до образования оксида:

**МОП<sub>(раствор)</sub> – МОП<sub>(пленка)</sub> – функциональное покрытие (оксидная пленка)**

Важную роль играет МОП, поскольку именно он определяет элементный состав пленки, основные технологические параметры осаждения и отжига, качество конечного продукта. В этом методе растворы МОП должны быть устойчивыми в широком диапазоне концентраций и вязкости, образовывать однородные пленки МОП, термообработка которых приводит к формированию высококачественных оксидных покрытий.

В данной работе предложен подход к синтезу новых МОП, основанный на сочетании приемов золь-гель метода и координационной химии. Карбоксилаты металлов успешно используются в «растворных» методах получения оксидных покрытий. Для модифицирования свойств мы предлагаем вводить в растворы карбоксилатов амины Q (Q = 2-этаноламины, N,N'-этиленамины), которые сочетают в себе свойства золь-стабилизаторов и N,N или N,O-донорных лигандов. Предложенный подход опробован в системах  $[M(\text{Carb})_3 - Q - \text{Solv}]$  (M = La, Ce, Y, Lu, Al; HCarb = уксусная, пропионовая, пивалевая кислоты; Q = моноэтаноламин, диэтилентриамин; Solv = алифатические спирты). Установлено, что в зависимости от комплексообразующей способности Q, термодинамической устойчивости карбоксилатов происходит образование разнолигандных комплексов  $[M(\text{Carb})_3(Q)_x]$  или гидроксо соединений  $[M(\text{OH})_{3-x}(\text{Carb})_x(Q)_y]$ . Сравнение термической устойчивости самих карбоксилатов, их разнолигандных комплексов с Q и разнолигандных гидроксокомплексов показало, что температура превращения в оксиды последних значительно ниже (на 150-180°C), чем  $[M(\text{Carb})_3]$  и  $[M(\text{Carb})_3(Q)_x]$ .

Новые МОП на основе  $[M(\text{OH})_{3-x}(\text{Carb})_x(Q)_y]$  использовали для получения оксидных покрытий на металлических лентах: биаксиально текстурированных  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-0.5x}$  и гладких нанокристаллических/аморфных пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Предложенный подход позволил получить как биаксиально текстурированные, так и гладкие ( $< 1$  нм) нанокристаллические/аморфные оксидные покрытия, с последующим осаждением на них конечной ВТСР архитектуры ( $J_c > 400$  А/см). Качество полученных образцов соответствует мировым стандартам. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (No 14-03-00950 и 14-03-31885).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Якимов С.А.<sup>1</sup>, Найденко Е.В.<sup>1</sup>, Власова Е.А.<sup>1</sup>, Макарова А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[katyakxn@mail.ru](mailto:katyakxn@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
[asm@isuct.ru](mailto:asm@isuct.ru)

Ежегодное увеличение объемов производства растительных масел, и продуктов их переработки, высокие требования к их качеству, диктуют необходимость совершенствования технологии очистки масел. Среди недорогих природных сорбентов для очистки растительных масел широкое применение находят различные глины и цеолиты [1-4]. Однако удельная площадь поверхности таких сорбентов невелика и составляет 500-550 м<sup>2</sup>/г.

Металлоорганические каркасные соединения (МОКС) обладают намного большей удельной площадью поверхности (2500-5900 м<sup>2</sup>/г), а также однородным распределением по размеру пор, низкой плотностью. Кроме того, возможна модификация как органических, так и неорганических частей каркаса [5,6].

В настоящей работе обсуждается новый способ синтеза титансодержащего металлоорганического каркасного соединения (Ti-МОКС). Строение полученного соединения подтверждено данными ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Изучена возможность применения данного соединения в качестве сорбента для очистки нерафинированных растительных масел - подсолнечного, оливкового и льняного. Показано, что Ti-МОКС улучшает физико-химические свойства нерафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла свободных жирных кислот и перекисных соединений. Установлено, что Ti-МОКС проявляет значительно большую сорбционную активность по сравнению с традиционными природными адсорбентами.

Предложено использовать Ti-МОКС может в качестве сорбента для очистки растительных масел.

1. О.Н. Захаров, В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, Ж.В. Разина. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2009, **52**, 2, 87-90.
2. О.Н. Захаров, А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2008, **51**, 7, 65-69.
3. F. Akhtar, Q. Liu, N. Hedin, L. Bergström. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7664-7673.
4. S. M. Shaheen, A. S. Derbalah, F. S. Moghanm. *Int. J. of Environ. Sci. Develop.*, 2012, **3**, 362-367.
5. M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Ferey. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 31, 10857-10859.
6. J. Lui, F. Zang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan, G. Zhu. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430-7432.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
[Chalipova@mail.ru](mailto:Chalipova@mail.ru)

Тонкие пленки на основе CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> нашли широкое применение в исследовательской индустрии как перспективные материалы для создания противоэлектродов электрохромных устройств и защитных покрытий солнечных батарей. Важнейшими характеристиками таких пленок являются оптическая прозрачность в видимой области спектра и дефектность поверхности по катиону церия. Среди предложенных в настоящее время способов синтеза данных покрытий наибольший интерес вызывает золь-гель технология [1, 2], не требующая использования дорогостоящего оборудования, создания вакуума и т.п. Именно поэтому цель настоящей работы – изучение влияния добавки SiO<sub>2</sub> в пленке CeO<sub>2</sub> и их толщины на оптические свойства и содержание Ce(III) в составе покрытий CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом.

Синтез пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  на стеклянных и кварцевых подложках с содержанием 0–100 мас.%  $\text{SiO}_2$  проводили из спиртовых пленкообразующих растворов (ПОР)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , по методике, предложенной нами ранее [1]. Оптическую плотность оксидных покрытий исследовали на сканирующем УФ-вида спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 220–1000 нм. Состав полученных покрытий изучали на дифрактометре XRD-6000 и микроанализаторе ShiftED 3000, морфологию поверхности – на растровом электронном микроскопе «НІТАСНІ-3000». Толщину и показатель преломления определяли на эллипсометре «SE400advanced». В ходе работы нами были получены однородные пленки  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  толщиной от 35 до 60 нм. Исследования показали, что все синтезируемые покрытия прозрачны в видимой области спектра ( $T > 90\%$ ). Увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в составе пленки до 80 мас.% приводит к возрастанию их прозрачности до  $\sim 100\%$ . Пропускающая способность покрытий снижается при увеличении их толщины, но не более чем на  $\sim 3\text{--}4\%$ , что связано с незначительным увеличением их показателя преломления. Например, однослойные покрытия 50 мас.%  $\text{CeO}_2\text{-}50\text{ мас.}\% \text{SiO}_2$  ( $d = 47 \pm 5$  нм) характеризуются значением показателя преломления  $n = 1,55$ , а четырехслойные ( $d = 165 \pm 5$  нм) имеют  $n = 1,65$ . В ходе работы установили, что морфология пленок не зависит от их толщины. Образцы представляют собой смесь оксидов церия(IV) и кремния(IV), где  $\text{CeO}_2$  кубической модификации структуры флюорита равномерно распределен в полимерном каркасе аморфной фазы  $\text{SiO}_2$ . Исследования показали, что с ростом содержания  $\text{SiO}_2$  отношение  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  форм в составе покрытия, определенное нами по интенсивности полос поглощения при  $\lambda = 242$  нм и 305 нм, связанных с концентрацией ионов  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$  соответственно, увеличивается от 0,95 до 1,5.

*Работа выполнена в ТГУ по госзаданию № 1432 Минобрнауки России.*

1. W.A.C. Berton, C.O. Avellaneda, L.O.S. Bulhoes. *Solar energy Materials and Solar Cells*, 2003, **80**, 443-449.
2. B. Zhu, Z. Luo, C. Xia. *Materials Reserch Bulletin*, 1999, **34**, 507-1512.
3. V.V. Kozik, O.S. Khalipova, S.A. Kuznetsova, V.K. Ivanov, Yu.D. Tret'yakov. *Doklady Chemistry*, 2012, **444**, 120-123.

#### СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Кондрашова Н.Б.<sup>1</sup>, Вальцифер В.А.<sup>1</sup>, Стрельников В.Н.<sup>1</sup>, Митрофанов В.Я.<sup>2</sup>, Упоров С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия*

<sup>2</sup>*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*  
*Kondrashova\_n\_b@mail.ru*

В настоящее время высокодисперсный кремнезём, допированный магнитными формами оксидов железа, рассматривается как перспективный материал для биомедицинских применений. Высокая стабильность и биосовместимость магнитных силикатов, а также возможность модифицирования поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  различными функциональными группами, благодаря присутствию реакционно-способных силанольных групп, позволяет регулировать электроповерхностные свойства материалов, их агрегативную устойчивость и пористую структуру.

Железо содержащие силикатные композиции  $0,05 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 1 \text{ SiO}_2$  были получены различными способами – соконденсацией оксидов железа и кремния в присутствии темплата (СТАВ) с последующей гидротермальной обработкой реакционной смеси, влажной импрегнацией  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в процессе темплатного гидротермального синтеза и постсинтетической модификацией силикатной матрицы  $\gamma$  – формой оксида железа (III). Провели сравнительную оценку полученных материалов - текстурно-структурных свойств, размера частиц, их агрегативной и термической устойчивости, а также магнитных характеристик.

По результатам исследования определено, что выбранные соотношения основных компонентов  $0,05 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 1 \text{ SiO}_2$  позволяют получить материалы с организованной структурой мезопор (MCM-41). Наиболее высокие текстурные показатели (удельная поверхность до  $1476 \text{ м}^2/\text{г}$ ) наблюдаются в образцах, полученных импрегнацией  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  как в процессе гидротермального темплатного синтеза, так и постсинтетической модификации силикатной основы.

Монодисперсные частицы, агрегативно-устойчивые, с узким распределением по размерам, диаметр которых определяется в нанометровом диапазоне, обнаружены в образце, полученном методом темплатной соконденсации оксидов в условиях гидротермальной выдержки. Этот же образец продемонстрировал устойчивость к воздействию высоких температур.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проекты 14-03-00581\_а, 14-03-96009\_р\_урал\_а; программа фундаментальных исследований УрО РАН – проект № 12-И-3-3033.*

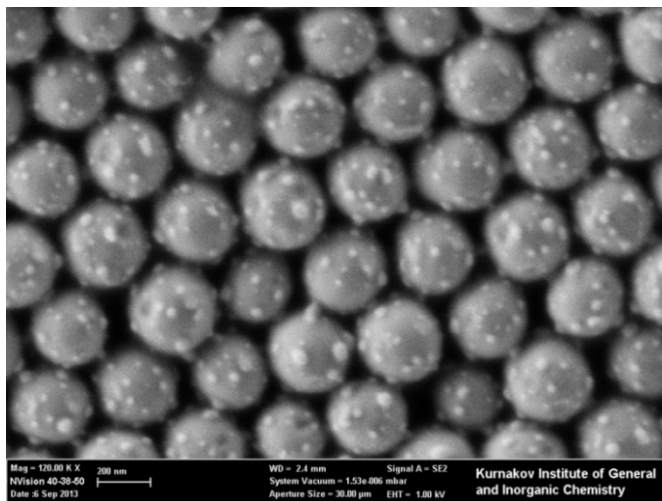


## ТИТАНАТЫ ВИСМУТА ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) В ПОРОШКАХ И НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Ивичева С.Н., Куцев С.В., Каргин Ю.Ф., Шворнева Л.И.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
ivicheva@mail.ru

Разработан метод направленного синтеза нанокристаллических оксидных порошков титанатов висмута разных кристаллических модификаций (со структурами силленита  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и слоистого титаната  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), объемных керамических материалов на их основе и упорядоченных трехмерных наноконкомпозитов состава опаловая матрица (ОМ) – титанат висмута. Предложенный метод основан на золь-гель и алкоксотехнологии с использованием многоатомных спиртов, позволяющий получить устойчивые высококонцентрированные золи (до 2М). Установлена взаимосвязь между условиями получения, химическим составом, кристаллической структурой, дисперсностью, морфологией и свойствами образующихся оксидных материалов, а также определено влияние размерного фактора на состав образующихся фаз путем ограничения фазообразования объемом пор упорядоченной опаловой матрицы. Выявлено влияние условий старения концентрированного золя и легирующих добавок (оксидов РЗЭ) на фазовый состав образующихся фаз в порошках и упорядоченных наноконкомпозитах. Показано, что формированию фазы со структурой пирохлора способствует размерный фактор – величина избыточной поверхностной энергии. Используя, предложенный метод удалось понизить температуру начала формирования целевого продукта в порошках для слоистого титаната  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  до



Электронная микрофотография упорядоченного композита на основе ОМ и титаната висмута со структурой пирохлора

500°C,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  – до 400°C, а дититаната  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора – до 500°C, и 3D- наноконкомпозитах на основе опаловых матриц (ОМ) ОМ/ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  – до 700°C, ОМ/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – до 600°C и значительно сократить время отжига. Причем, в упорядоченных наноконкомпозитах образование фазы дититаната висмута со структурой пирохлора становится доминирующей, независимо от соотношения  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (1:2 или 2:3), что очевидно связано с влиянием размерного фактора на качественный состав формирующихся фаз в поровом пространстве ОМ, поры которой играют роль нанореакторов процесса фазообразования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-02-00662-а, 12-02-00563-а.

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕАГРЕГИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, В СУСПЕНЗИИ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Калинина Е.Г.<sup>1</sup>, Меньщикова А.В.<sup>2</sup>, Сафронов А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия  
kalinina@iep.uran.ru

В настоящее время использование наноматериалов и нанотехнологий является приоритетным направлением для получения тонких плёнок твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Применение нанодисперсных порошков, активно развивающееся на современном этапе, позволяет существенно снизить температуру спекания и повысить удельную генерируемую мощность топливного элемента. Одним из важных преимуществ нанопорошков при создании ТОТЭ является возможность формирования тонких пленок твердых электролитов из стабильных коллоидных суспензий методом электрофоретического осаждения (ЭФО). В этой связи представляется перспективным использование

слабоагрегированных нанопорошков  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$  (YSZ), что позволит значительно упростить технологию получения стабильной суспензии для ЭФО.

Нанопорошок YSZ, был получен методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением импульсного  $CO_2$ -лазера. Частицы порошка имеют сферическую форму. Среднечисловой диаметр частиц составил 11 нм. Удельная поверхность YSZ была определена методом БЭТ и составила  $54.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Нанопорошок содержит одну кристаллическую фазу - твердый раствор на основе кубической формы  $ZrO_2$  с параметрами решетки:  $a = 5.144(\pm 0.001) \text{ \AA}$ , ОКР =  $42(\pm 2) \text{ нм}$ . Для получения исходной устойчивой суспензии нанопорошка YSZ использовали смешанную дисперсионную среду изопропанол (ос.ч.)/ацетилацетон (ч.д.а.) в соотношении 50/50 % об. В работе использовали два типа суспензий со средним размером агрегатов 108 нм и 66 нм, которые готовили ультразвуковой обработкой с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 мин и центрифугированием с помощью центрифуги Hermle Z383 на скорости 10000 об/мин в течение 3 мин. Показано, что комбинирование УЗО и центрифугирования позволяет получать узкие распределения частиц по размерам в суспензии. Получены закономерности формирования покрытий методом электрофоретического осаждения из двух типов суспензий YSZ с разной степенью деагрегирования и показано, что различий в структуре и морфологии не наблюдается. Установлено, что при ЭФО частиц на электроде из суспензий с разной степенью деагрегирования реализуется механизм электрохимической коагуляции. Коагуляционная природа осаждения частиц на электроде не означает, что нужно стремиться к агрегации частиц в суспензии, поскольку в этом случае коагуляция и седиментация наступят в объеме суспензии еще до того, как частицы подойдут к электроду. Поскольку независимо от степени начального деагрегирования на поверхности электрода формируется одинаковая коагуляционная структура, деагрегирование суспензии наночастиц YSZ не является необходимым технологическим этапом для получения однородного плотного покрытия твердого электролита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-08-01155/14.*

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ GaN ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ $Al_2O_3$

Кондратьева О.Н.<sup>1</sup>, Кецко В.А.<sup>1</sup>, Стогний А. И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси, Минск  
ketsko@igic.ras.ru

В докладе с термодинамической точки зрения рассматриваются возможные реакции, которые могут протекать на поверхности подложек GaN в процессе их планаризации методом ионно-лучевого распыления-осаждения. Известно, что подложки GaN, получаемые химическим осаждением из паров металлоорганических соединений или молекулярно-лучевой эпитаксией на поверхности кремния, карбида кремния или сапфира, из-за рассогласования кристаллографических параметров решеток, содержат дефекты в планарной плоскости в виде границ кристаллитов правильной или искаженной гексагональных форм, а также пустот в области сопряжения отдельных кристаллитов [1].

Авторами [1] методом ионно-лучевого распыления-осаждения была проведена процедура сглаживания рельефа поверхности GaN. Для этого на поверхность GaN был нанесен, а затем частично удален слой оксида алюминия. В результате этих операций количество дефектов на поверхности GaN значительно уменьшается. Таким образом, становится возможным получение пленок различных составов на подложках нитрида галлия без нарушения их сплошности.

Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия компонентов пленочных гетероструктур является важной частью исследования, поскольку в определенной мере позволяет прогнозировать и избежать протекания нежелательных реакций на межфазной границе. Для оценки возможных взаимодействий между нитридом галлия и оксидом алюминия в процессе кристаллизации пленочных структур был выполнен расчет изменения энергии Гиббса  $\Delta G^\circ_T$  в интервале 298÷1200 К. Результаты расчета представлены в таблице.

Изменение энергии Гиббса предполагаемых реакций в зависимости от температуры

| Реакция                                                                           | Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ_T$ , кДж |       |       |       |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
|                                                                                   | 298 К                                                       | 400 К | 600 К | 800 К | 1000 К | 1200 К |
| (1) $GaN + \frac{1}{2} Al_2O_3 \rightarrow AlN + \frac{1}{2} Ga_2O_3$             | 131,0                                                       | 131,0 | 130,1 | 128,7 | 126,9  | 125,0  |
| (2) $GaN + \frac{x}{2} Al_2O_3 \rightarrow Al_xGa_{(1-x)}N + \frac{x}{2} Ga_2O_3$ | 195,4                                                       | 212,0 | 244,5 | 277,0 | 309,5  | 341,9  |

Как следует из расчетных данных, изменение энергии Гиббса для предполагаемых реакций взаимодействия компонентов подложки и планаризирующего слоя характеризуется положительными значениями величин в интервале 298 ÷ 1200 К, что свидетельствует о невозможности взаимодействия

компонентов на межфазной границе. Следовательно, есть все основания полагать, что указанный подход позволит использовать нитрид галлия в качестве подложек для получения пленочных структур спинтроники функционирующих, в том числе, при повышенных температурах.

1. Беспалов А.В., Евдокимов А.А., Кецо В.А., Стогний А.И. Способ изготовления прозрачной омической контактной структуры  $\text{BeO}/\text{Au}/\text{BeO}/\text{p-GaN}$  // Патент РФ № 2009101266, Оpubл. 20.09.2010; Бюл.№26. - 8 с.: ил.

### СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}$ НА ПОДЛОЖКАХ Si С БУФЕРНЫМИ СЛОЯМИ $\text{SiO}_2$ И $\text{TiO}_2$

Смирнова М.А.<sup>1</sup>, Гераськин А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики Москва, Россия

В докладе представлены результаты синтеза и исследований магнитных полупроводниковых пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}$  на подложках Si с буферными слоями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Необходимость исследований связана с поиском гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур, для устройств магнитоэлектроники [1].

Как известно, порошкообразный твердый раствор состава  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  [1-2], характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой Кюри 430 К, а также величиной намагниченности насыщения  $M_S$ , превышающей  $M_S$  для феррита  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

В тоже время  $M_S$  закристаллизованной при 1173 К пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}$  на Si (свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой) составляет 16 % от намагниченности насыщения объемного материала. Низкие значения  $M_S$  пленки замещенного феррита обусловлены нежелательными процессами взаимодействия материала пленки и подложки на межфазной границе в условиях кристаллизации.

Анализ данных литературы [3] показал, что такого рода взаимодействия, возможно избежать используя барьерные слои  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . При этом наиболее высокими функциональными характеристиками обладает гетероструктура  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}/\text{Si}$  с барьерным слоем  $\text{SiO}_2$ .

Термодинамические расчёты энергии Гиббса  $\Delta G^\circ_T$  предполагаемых реакций взаимодействия между компонентами гетероструктуры свидетельствуют о возможности протекания реакций. При этом с точки зрения термодинамики, барьерный слой  $\text{TiO}_2$  является более эффективным по сравнению с  $\text{SiO}_2$ . В тоже время следует отметить, что при анализе пленочных структур методы термодинамических расчетов равновесий имеют определенные ограничения.

Для визуальной оценки стабильности межфазных границ были исследованы поперечные срезы исследуемых структур с помощью электронной микроскопии. Полученные РЭМ-изображения показывают, что процессы взаимодействия компонентов пленки и подложки на межфазной границе минимизированы в гетероструктуре  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}/\text{Si}$  с барьерным слоем  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, при создании пленочных структур с востребованными функциональными свойствами состояние межфазной границы имеет определяющее значение. Исследования магнитных свойств и РЭМ-изображения полученных образцов показали, что для гетероструктуры  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\text{д}}/\text{Si}$  наиболее оптимальным вариантом является использование в качестве барьерного слоя  $\text{SiO}_2$ .

1. Г.Д Нипан., А.И. Стогний, В.А Кецо. *Успехи химии*. 2012, **5**, 458–475.
2. А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов и др. *Кристаллография*. 2013. Т. **58**. № 3, 490–496.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ИТТРИЯ

Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

[solntsev@pran.ru](mailto:solntsev@pran.ru)

В настоящее время высокодисперсные активные к спеканию порошки получают различными химическими методами, в том числе с помощью золь-гель технологии. Модифицированный вариант золь-гель метода позволил совместить процесс введения добавки и синтеза порошков муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия и кремнеземсодержащего компонента («белой сажи» - БС). Золь водорастворимого полимера (в нашем случае это поливиниловый спирт) является средой, в

которой распределяются водные растворы неорганических солей и коллоидный раствор кремнеземсодержащего компонента [1,2].

Муллит получали из высушенных ксерогелей на основе кристаллогидратов алюминия – хлорида  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , сульфата  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и БС, прокаленных при 900<sup>0</sup>С и 1200<sup>0</sup>С с выдержкой 2 ч. Порошки синтезировали с учетом того, что более высокий выход муллита характерен для порошков на основе хлорида алюминия, а более высокая удельная поверхность – для порошков на основе сульфата алюминия. Нижняя граница температуры прокаливания соответствует активному образованию муллита, верхняя – началу активного роста кристаллов муллита и заметному снижению удельной поверхности порошков (для порошков на основе хлорида с 93 до 8 м<sup>2</sup>/г, на основе сульфата со 109 до 3.5 м<sup>2</sup>/г). Соединение иттрия вводили в виде кристаллогидрата хлорида иттрия  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  в количестве 1% в пересчете на оксид. Спекание золь-гель порошков изучали при 1500 и 1600<sup>0</sup>С с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Свойства муллитовой керамики\* представлены в таблице.

| Температура обжига керамики, <sup>0</sup> С | Температура синтеза порошков, <sup>0</sup> С | Огневая усадка, % | Средняя плотность г/см <sup>3</sup> | Водопоглощение, % | Прочность на изгиб, МПа |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1500                                        | 900                                          | 22.7/24.6         | 2.86/2.89                           | 0.6/0.5           | 139/156                 |
|                                             | 1200                                         | 11.1/11.2         | 2.79/2.15                           | 1.3/5.8           | 95/70                   |
| 1600                                        | 900                                          | 24.3/24.7         | 2.93/3.04                           | 0.3/0.2           | 179/183                 |
|                                             | 1200                                         | 15.8/13.6         | 2.86/2.52                           | 0.5/6.4           | 168/128                 |

\* вид исходного соединения алюминия: числитель- хлорид; знаменатель- сульфат

Установлено, что показатели основных свойств выше у керамики из порошков, синтезированных при 900<sup>0</sup>С (независимо от вида исходного соединения алюминия и температуры обжига керамики), что связано, главным образом, со снижением активности порошка муллита и крайней неоднородностью фазового состава керамики из порошков, полученных при 1200<sup>0</sup>С. В свою очередь повышение температуры обжига с 1500 до 1600<sup>0</sup>С приводит к повышению значений всех основных свойств, но наиболее существенно это изменение для керамики на основе порошков, синтезированных при 900<sup>0</sup>С, особенно, если в качестве исходной соли взят кристаллогидрат сульфата алюминия. Введение 1% добавки  $Y_2O_3$  способствует образованию алюмоиттриевого граната, уменьшению содержания фазы корунда до 0.5% и количества пор до 3%.

1. Н.Т. Андрианов. *Стекло и керамика*, 2003, **10**, 6-10.
2. С.С. Стрельникова. *Перспективные материалы. Специальный выпуск*, 2011, **11**, 336-341.

## СЕЛЕН- И СЕЛЕНИДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ С ФОТОДИТАЗИНОМ

Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*  
[svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)

Ряд ценных свойств порфиринов привлекают внимание исследователей: а) преимущественная локализация в быстро пролиферирующих тканях, включая опухолевые новообразования; б) флуоресценция в видимой области спектра; в) фотодинамический эффект; д) тропность порфиринов к опухолям. В настоящее время в ряду порфиринов повышенный интерес вызывает использование производных хлоринового ряда в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных новообразований. Одним из лучших ФС этого ряда является фотодитазин (ФД) - ди-N-метилглюкаминавая соль хлорина е<sub>6</sub>. Актуальным направлением исследований является совершенствование лекарственной формы с целью повышения селективности накопления ФД в опухоли и увеличения эффективности ФДТ. В перспективе создания новых высокоэффективных противоопухолевых препаратов для ФДТ были синтезированы и изучены комплексы на основе наночастиц селенида цинка (ZnSe) и нуль-валентного селена (Se<sup>0</sup>), стабилизированных ФД. ZnSe является одним из наиболее важных широкозонных полупроводников группы A<sup>II</sup>-B<sup>VI</sup>. Наночастицы Se<sup>0</sup> обладают комплексом уникальных биомедицинских свойств, главным из которых является высокая противоопухолевая активность. Синтез комплексов Se<sup>0</sup>/ФД осуществлялся в результате реакции между селенистой и аскорбиновой кислотой в присутствии ФД. Синтез комплексов ZnSe/ФД проводился гидротермальным методом при температуре 180<sup>0</sup>С в результате реакции между уксуснокислым цинком, селенидом натрия и водным гидразином с последующим введением ФД. Образование комплексов фиксировалось спектрофотометрически. Абсорбционный спектр водных растворов ФД имеет 5 полос поглощения, но наиболее информативной с точки зрения ФДТ является полоса при  $\lambda = 662$  нм, а также – при  $\lambda = 402$  нм (полоса Core). Следует отметить, что разница оптических плотностей свободного ФД и

ФД в комплексах ZnSe/ФД и Se<sup>0</sup>/ФД значительна, особенно в области полосы Core. В области  $\lambda = 662$  нм введение ZnSe в раствор ФД вызывает гиперхромный эффект, что существенно для ФДТ, а для комплекса Se<sup>0</sup>/ФД наблюдается гипсохромный сдвиг с максимумом при  $\lambda = 640 - 650$  нм, кроме того, появляется плечо при 662 нм, которое становится более выраженным при возрастании концентрации ФД, что также может оказаться важным для ФДТ. При сравнении спектров комплексов также обращает на себя внимание их различное поведение в диапазоне  $\lambda = 500 - 600$  нм: величина оптической плотности для комплекса Se<sup>0</sup>/ФД намного выше, чем для комплекса ZnSe/ФД, что можно объяснить различной кислотностью среды [1]. Полученные комплексы перспективны для создания на их основе фоточувствительных соединений для ФДТ в онкологии.

1. Т.Н. Кропачева, Г.В. Аминова., В.И. Корнев. *Вестник удмурдского университета. Физика. Химия*, 2011, вып.2, С. 51-59.

## МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СЛОЕМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИИ

Мельник И.В.<sup>1</sup>, Завоюра А.А.<sup>2</sup>, Запорожец О.А.<sup>2</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>1</sup>, Seisenbaeva G.A.<sup>3</sup>, Kessler V.G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Киевский Национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Biotechnology, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden  
[melnyk@isc.gov.ua](mailto:melnyk@isc.gov.ua), [in.melnyk@gmail.com](mailto:in.melnyk@gmail.com)

Важнейшим источником драгоценных и платиновых металлов является вторсырье: электронный лом, шлаки, шламы, клинкер и другие отходы. Вторичное сырье богаче по содержанию этих металлов, чем первичная руда, однако значительно сложнее и разнообразнее по химическому составу. Очевидна необходимость эффективного извлечения благородных металлов и металлов платинового семейства из вторичного сырья требует новых подходов в решении этой проблемы. Возможный путь решения проблемы количественного определения металлов платиновой группы и благородных металлов с последующим их выделением - это применение твердофазных экстрагентов. В этом случае существует возможность использования различных типов гетерофазных реакций, которые ведут к образованию в поверхностном слое твердофазных экстрагентов (ТФЭ) координационных соединений или ионных ассоциатов. Одной из проблем при применении ТФЭ является быстрое и полное извлечение сорбента из реакционной среды. Перспективных путей ее решения является привнесение в сорбент магнитных свойств. Таким требованиям отвечают магнитоуправляемые твердофазные экстрагенты.

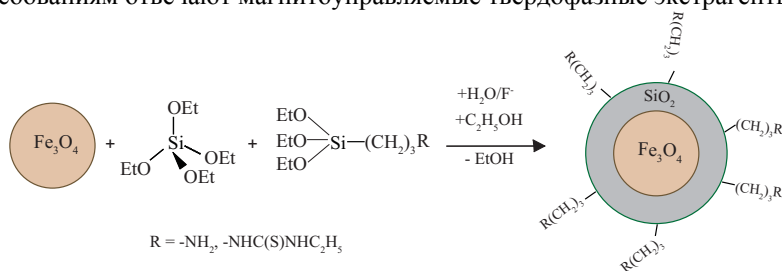


Схема одностадийного синтеза функционализированных магнитоуправляемых сорбентов

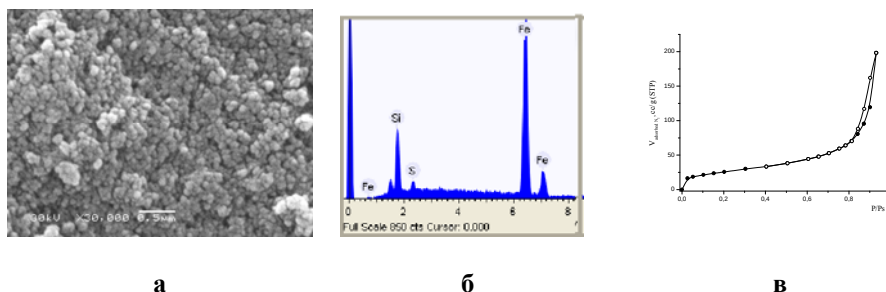


Рис. СЭМ (а), ЭДРС (б) и изотерма адсорбции-десорбции азота для образца с тиомочевинной функциональной группой

В данном сообщении рассматривается возможность одностадийного синтеза магнитоуправляемых сорбентов, содержащих в поверхностном слое аммонийные и тиомочевинные функциональные группы.

Из приведенной схемы видно, что эти группы ковалентно связаны гидролитически устойчивой связью Si-C с полисилоксановой оболочкой наночастиц магнетита. Строение и состав полученных сорбентов подтверждено данными СЭМ, ИК спектроскопии и адсорбционного метода. Размер частиц, рассчитанный из микрофотографий, полученных с помощью СЭМ (см. рис.), находится в пределах 80-120 нм, а их удельная поверхность составляет 75-140 м<sup>2</sup>/г. Эти частицы хорошо извлекают из подкисленных водных растворов ионы серебра(I) и палладия(II) и легко удаляются из реакционной среды магнитом.

Авторы благодарят International collaborative research grant №2012-6205 (The Swedish Research Council) и ГЦНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42).

## ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
[svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)

Известно, что нуль-валентный селен (Se<sup>0</sup>) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, главными из которых являются высокая противоопухолевая активность и пониженная токсичность. С целью создания новых высокоэффективных лекарственных средств, были синтезированы и изучены биогенные селенсодержащие наносистемы на основе биосовместимых полимерных стабилизаторов (ПСт) – поливинилпирролидона (ПВП с ММ  $M_w = (10-55) \times 10^3$ ) и поли - N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (ПТМАЭМ с  $M_w = (30-13000) \times 10^3$ ), а также полиэлектролитного комплекса (ПЭК) додецилсульфата натрия с катионным сополимером N-винилпирролидона и N,N,N,N-триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида с варьируемым соотношением заряженных субъединиц  $\gamma$ .

При варьировании массового соотношения селен:полимер  $\nu$  проведено сравнительное исследование кинетических, термодинамических и структурно-морфологических характеристик наноструктур (НС) (размеров, формы и плотности). Показано, что в водных растворах формируются стабильные в течение нескольких месяцев наносистемы, содержащие НС с различной плотностью и размерами в диапазоне 20-100 нм в зависимости от величины параметра  $\nu$ , природы, ММ и состава ПСт. Обнаружено, что в области насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена ( $\nu = 0.1$ ) образуются полимолекулярные плотные селен-полимерные НС сферической формы. Исследование процесса самоорганизации наносистем Se<sup>0</sup>/ПСт показало, что величина константы скорости  $k^*$  формирования НС определяется природой и составом ПСт, параметром  $\nu$  и не зависит от ММ полимера (при  $\nu = 0.1$   $k^* = (1.63-1.66) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для наносистемы Se<sup>0</sup>/ПВП;  $k^* = (0.35-0.37) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для наносистемы Se<sup>0</sup>/ПТМАЭМ). На основании спектральных данных и зависимости  $\rho H(\nu)$  для наносистем Se<sup>0</sup>/ПЭК установлено, что существует два диапазона значений  $\nu$ , в которых величины  $\rho H$  и спектральные характеристики существенно различаются.

Было обнаружено, что при  $\nu = 0.1$  второй вириальный коэффициент  $A_2^*$  водных растворов НС и их размерные характеристики не зависят от ММ ПСт. Последнее хорошо иллюстрируют данные динамического светорассеяния: для наносистемы Se<sup>0</sup>/ПВП при варьировании ММ ПВП в водном растворе формируются изолированные плотные сферические наноструктуры с радиусом ~ 51-55 нм.

Результаты исследования синтезированных наносистем могут быть востребованы при разработке новых соединений на основе гибридных селен-содержащих наноконкомпозитов для биомедицинских приложений (например, в качестве антисептических, противоопухолевых препаратов и препаратов, компенсирующих дефицит биогенных элементов в организме) с улучшенным комплексом свойств (повышенной растворимостью).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ ВОЛОКНАМИ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ульянова Т.М., Овсенко Л.В., Крутько Н.П., Титова Л.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
[ulya@igic.bas-net.by](mailto:ulya@igic.bas-net.by)

Развитие современной техники требует использования новых упрочненных термостойких и коррозионностойких керамических материалов. Одним из перспективных материалов является керамика состава: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – MgO. Для упрочнения керамики и повышения ее термостойкости используют дисперсные порошки и волокна.



Настоящее сообщение посвящено проблемам получения композиционного материала из гидрогеля оксида алюминия с добавкой волокон частично стабилизированного диоксида циркония, а также исследованию влияния состава и термохимических превращений на структуру и свойства керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ .

Трехкомпонентные композиции получали осаждением гидрогеля оксида алюминия из водного раствора хлорида алюминия раствором аммиака с одновременным введением в гель волокнистых дисперсий частично стабилизированного ( $\text{MgO}$ ) диоксида циркония (ЧСЦ). Волокна получали путем насыщения гидратцеллюлозных нитей водным раствором хлористых солей циркония и магния, их подвергали термолизу по специальному режиму нагревания, в результате были получены высоко активные волокна твердого раствора диоксида циркония с оксидом магния. Количество введенного в гидрогель оксидных волокнистых дисперсий изменялось от 5 до 20 мас. %. Сформованные из осадков образцы, сушили и отжигали на воздухе в диапазоне температур 100-1600 $^{\circ}\text{C}$  с интервалом 100 $^{\circ}\text{C}$ . Исследования структуры и фазовых переходов оксидов выполнялось с помощью рентгеновских методов анализа, удельную поверхность волокнистых дисперсий и образцов керамики определяли методом БЭТ, а морфологические исследования проводили на электронном микроскопе. Процессы дегидратации гидрогеля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и его композитов изучали с помощью термического анализа, химическая стойкость композиционной керамики оценивалась в кислых, нейтральных и щелочных растворах, физико-механические свойства образцов определяли стандартными методами.

Было установлено, что волокна диоксида циркония оказывают тормозящее влияние на процессы дегидратации гидрогеля оксида алюминия и кристаллизацию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В процессе формирования и нагревания осадков происходило взаимодействие между активной поверхностью волокон и высокодисперсными частицами гидрогеля оксида алюминия. В результате кристаллизация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  задерживалась до 700 $^{\circ}\text{C}$ , а фазовый состав волокнистых дисперсий соответствовал 80% тетрагональной и 20% моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$ . При нагревании композиционных осадков в области температур 800-1000 $^{\circ}\text{C}$  оксид алюминия находился в двух фазах:  $\gamma$  и  $\theta$ , которые при нагревании выше 1100 $^{\circ}\text{C}$  переходили в  $\alpha$ -корунд. Одновременно при указанной температуре твердый раствор  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  частично разлагался, выделяющийся оксид магния взаимодействовал с оксидом алюминия, образуя шпинельную прослойку на границе фаз: волокно – матрица. Вследствие чего, в композиционном материале образовывалась гетерогенная система, состоящая из каркаса иглоподобных частиц ЧСЦ  $\text{ZrO}_2$  и сферических частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с чередующимися прослойками наночастиц алюмомagneзиевой шпинели на поверхности волокнистых дисперсий. Сформированная микроструктура композиционной керамики повышала ее пластичность и термостойкость.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ В ВОЛОКНИСТЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
ulya@bas-net.by

В последние двадцать лет в области получения высокодисперсных веществ выделилось самостоятельное направление – синтез наноразмерных или наноструктурных материалов. Это связано с интенсивным развитием нанотехнологий, получением порошков нанометровых размеров, обладающих развитой поверхностью, высокой активностью и необычными физико-химическими свойствами. Одним из препятствий при получении материалов и изделий из высокодисперсных веществ является их способность к агломерации. В связи с этим, представляет интерес получение и изучение макрообъектов, состоящих из гомогенно распределенных наноразмерных единиц. Примером таких объектов могут служить иглоподобные волокнистые дисперсии, которые представляют собой протяженные объекты из монодисперсных наночастиц оксидов или карбидов металлов [1]. Формирование таких структур основано на явлении биомиметрии, когда сложная архитектура биологических объектов воспроизводится в неорганических материалах через самоорганизацию наночастиц оксидов алюминия, циркония и других металлов с использованием органических шаблонов. В представленном исследовании синтез оксидных наноструктурных волокон выполнялся с использованием гидратцеллюлозных нитей и материалов.

Проведенные исследования позволили установить механизм формирования неорганических волокнистых дисперсий. На начальной стадии происходит сорбция раствора солей полимерными волокнами, как их поверхностью, так и в объеме материала за счет капиллярных сил. В процессе термообработки происходят сложные химические процессы: удаление легко летучих компонентов, термолиз и разложение полимерной матрицы, гидролиз солей с образованием наноразмерных зерен гидроксидов, а затем - оксидов металлов, которые за счет высокой реакционной способности образуют между собой

контакты, формируя линейную цепочечную структуру, повторяющую форму исходного полимерного волокна [2]. Причем, при фиксированных условиях размер зерен каждого из компонентов сохраняет свою величину, а их распределение по объему макрообъекта носит гомогенный характер.

Разработанная технология позволяет синтезировать длинномерные и короткие наноструктурные поликристаллические волокна с высокой пористостью (до 95 %), характеризующиеся развитой удельной поверхностью и мезопористостью. Поскольку неорганические волокнистые дисперсии обладают субструктурой из наноразмерных зерен, то из них можно получать порошки, обладающие высокой реакционной активностью. Они могут служить упрочняющими элементами, активными наполнителями и модификаторами в сочетании с керамическими и полимерными матрицами, а также в качестве исходных порошков для получения пористой и плотной керамики. Их использование позволяет снижать температуру спекания и создавать композиционные материалы с особой структурой. Благодаря их высокой реакционной способности можно с применением классической керамической технологии, получать керамические материалы с высокими эксплуатационными характеристиками.

1. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. *Волокнистые высокотемпературные керамические материалы*. Мн.: «Навука і тэхніка», 1991.
1. Ulyanova T.M., Titova L.V., Krut'ko N.P. in book *High Temperature Ceramic Matrix Composite*, Wiley-VCH, Germany, 2001, 22-28.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ

Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*  
*loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

В последние десятилетия значительно вырос интерес исследователей к получению новых органо-неорганических материалов на основе слоистых силикатов. Отчетливо проявляется тенденция к разработке широкого спектра новых наноструктур, получаемых путем формирования различных наноансамблей, в том числе и супрамолекулярных образований с оригинальными структурами.

Органомодифицированные глины (органоглины) являются высокоэффективными компонентами полимер - неорганических композитов, загустителями и гелирующими компонентами в красках, смазках и лаках, реологическими добавками в бурительных растворах. Перспективными областями для использования модифицированных систем на основе слоистых силикатов можно рассматривать фармакологию и охрану окружающей среды.

Общепринятым способом получения органоглин является интеркаляция органического компонента в межслоевой промежуток природной или синтетической глины посредством ионного обмена. Возможно получение органоглин, характеризующихся наличием ковалентной связи органического компонента со структурой глины внутри межслоевого пространства, которые можно получить при дополнительной обработке традиционной органоглины, либо прямым одностадийным синтезом. К недостаткам указанных способов относятся использование дорогостоящих органических компонентов, проведение реакций в токсичных средах (метанол, толуол).

В докладе представлены результаты одностадийного синтеза органомодифицированного слоистого силиката магния методом термообработки с оборотом жидкой фазы («reflux»). В качестве исходных веществ использовали свежеприготовленный гидроксид магния и золь диоксида кремния, полученный методом ионного обмена метасиликата натрия на ионообменной смоле КУ-2. Мольные соотношения исходных компонентов:  $1 \text{ MgO} : 1,33 \text{ SiO}_2$  и  $1 \text{ MgO} : 1,33 \text{ SiO}_2 : x \text{ R}$  (где R – гексадецилтриметиламмоний бромид  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  (ГДТМАБ), величину  $x$  варьировали в интервале  $0,01 \div 0,10$ ). Синтезы всех образцов проводили при нагревании ( $100^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ) и постоянном перемешивании в течении 34 – 48 часов.

Изучение образцов методами гравиметрического анализа и ИК спектроскопии свидетельствует об образовании органомодифицированного продукта, обладающего свойством гидрофобности, обусловленной присутствием ГДТМАБ. Увеличение количества ГДТМАБ, вводимого в состав образца, приводит к усилению гидрофобности органомодифицированного продукта.

На основании результатов РФА установлена горизонтальная бислойная ориентация катионов гексадецилтриметиламмония в межслоевом пространстве органомодифицированного слоистого силиката магния, синтезированного при мольных соотношениях компонентов:  $1 \text{ MgO} : 1,33 \text{ SiO}_2 : x \text{ R}$  (где R – ГДТМАБ) ( $x = 0,01 \div 0,10$ ).

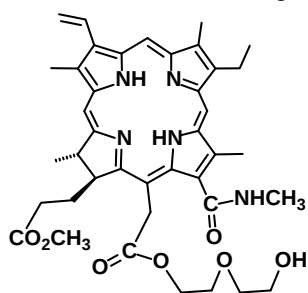
Предложена схема формирования структуры слоистого силиката магния в присутствии ГДТМА, выполняющего функцию темплата.

## МОДИФИКАЦИЯ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ ПРОИЗВОДНЫМ ХЛОРИНА $e_6$ С ФРАГМЕНТОМ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Лоухина И.В., Бугаева А.Ю., Старцева О.М., Белых Д.В.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия  
loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Перспективными направлениями в использовании производных соединений хлоринов  $e_6$  является создание материалов для современных светодиодов [1] и фотокатализа [2]. Использование порфиринов в процессах фотовосстановления воды до водорода вызывает интерес как отечественных, так и зарубежных исследователей. Одной из проблем, требующих решения в обозначенных областях, является нанесение и закрепление на носителе мономолекулярного слоя порфирина. Подходящими носителями органических и биоорганических молекул выступают слоистые силикаты. Реакция ионного обмена межслоевых катионов традиционно используется для введения органических компонентов в межслоевое



пространство природных и синтетических смектитов. Недостатком природных слоистых силикатов является наличие в них примесей, что нежелательно при использовании их в таких областях, как катализ и фармакология. В качестве альтернативы природному сырью выступают синтетические аналоги.

Синтез слоистого силиката в присутствии органических компонентов обеспечивает получение за одну стадию силиката заданного состава с находящимися в межслоевом пространстве молекулами темплата. В литературе описан синтез гекторитовой структуры в присутствии растворимых в воде солей порфиринов и металлопорфиринов [3], но

отсутствуют сведения по использованию в качестве темплатов нерастворимых в воде порфиринов

В докладе представлены результаты синтеза слоистого силиката магния в присутствии хлорина  $e_6$  13-N-метиламид-15-диэтиленгликолевого-17-метилового эфира (см. рисунок) методом термообработки с оборотом жидкой фазы («reflux»). Исходными веществами в синтезах выступали свежеприготовленный гидроксид магния, золь диоксида кремния, полученный методом ионного обмена метасиликата натрия на ионообменной смоле КУ-2 и хлорин  $e_6$  13-N-метиламид-15-диэтиленгликолевый-17-метильный эфир. На основании результатов рентгенофазового анализа, ИК - спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии установлено влияние условий введения хлорина  $e_6$  в реакционную смесь на свойства и структуру продуктов синтеза.

1. М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова. *Органические светоизлучающие диоды (OLED)*, Нижний Новгород: Деком, 2011, 364.
1. В. Бальцани, Ф. Скандола, П.П. Инфелта. *Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа*, М: Мир, 1986, 632.
3. К.А. Carrado, P. Thiagarajan, R.E. Winans, R.E. Botto *Inorganic Chemistry*, 1991, **30**,794-799.

## НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА КАК ТЕМПЛАТ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЗАПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЁМОВ

Воронова М.И., Захаров А.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
miv@isc-ras.ru

Темплатный синтез силикатов, проведенный методом золь-гель химии, позволяет получать неорганические материалы с упорядоченной структурной организацией. При этом регулирование морфологии синтезируемого материала достигается посредством изменения темплата. Для этой цели часто используют мицеллярные и жидкокристаллические структуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) или блок-сополимеров. Использование в качестве темплата нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) имеет неоспоримые преимущества в силу ее доступности, нетоксичности и биосовместимости. НКЦ имеет анизотропную стержнеобразную форму и большой поверхностный заряд (приобретенный в результате гидролиза), которые вызывают образование жидкокристаллической фазы в водных дисперсиях при относительно низких концентрациях (3-6% масс). Жидкокристаллические свойства НКЦ сильно зависят от исходной целлюлозы, условий гидролиза и ионной силы раствора.

В данной работе исследовали получение пленок и аэрогелей кремнезема при использовании в качестве темплата НКЦ. НКЦ получали методом контролируемого гидролиза с серной кислотой из целлюлозы растительного происхождения и бактериальной целлюлозы, полученной в различных условиях биосинтеза. В качестве источника кремнезема использовали тетраэтоксисилан. Пористая структура полученных композитов НКЦ/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> после удаления целлюлозы была изучена методом

низкотемпературной адсорбции азота (Nova Series 1200e Quantachrome Instruments, США). Полученные образцы  $\text{SiO}_2$  являются мезопористыми, площадь поверхности по БЭТ составила  $500\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0,4\text{--}0,6\text{ см}^3/\text{г}$ . Распределение пор по размерам, полученное методом ВЖН, дает значение  $3,5\text{--}4\text{ нм}$ .

Данные получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

### СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА АЛКОКСИДНОЙ СМЕСИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ТИТАНА И КРЕМНИЯ

Иванец А.И.<sup>1</sup>, Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Комаров В.С.<sup>1</sup>, Мельник И.В.<sup>2</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, РБ

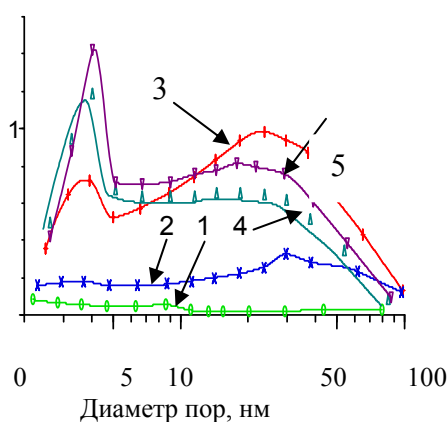
[kouzn@igic.bas-net.by](mailto:kouzn@igic.bas-net.by), [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев, Украина

[inna\\_melnyk@mail.ru](mailto:inna_melnyk@mail.ru)

С использованием золь – гель-метода получены однородные и бездефектные титанокремниевооксидные мембраны на макропористой кварцевой подложке, отличающиеся по своим адсорбционным свойствам от титанооксидных и полисилоксановых мембран. Путем кислотного согидролиза и конденсации ТЭОС и изопропоксида титана в этаноле изготовлен гомогенный титанокремниевооксидный золь с различным молярным соотношением  $0,8:0,2 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,2:0,8$ . Для создания подложки использован кварцевый порошок, спрессованный в виде небольших цилиндров и спеченный при температуре  $1123\text{ К}$ . Получение кремнеземных мембран осуществлено путем прямого контакта подложки и мембранообразующего золя. Золь – гель-переход реализован в стандартных условиях в течение 1 сут.

Объем пор  $(dV/d\log D) \times 10^2$ ,  
 $\text{см}^3/\text{г} \times \text{нм}$



Мембранные композиты охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Обнаружено, что изотермы сорбции азота титанокремниевооксидными мембранами так же, как и их объемными аналогами, относятся к типу IV, присущему мезопористым адсорбентам.

Титанокремниевооксидные мембранные композиты образованы сочетанием химически разнородных фаз с четкими границами раздела между ними. На рисунке приведено логарифмическое распределение мезопор по размерам, доказывающее бимодальную структуру мембранных композитов, полученных трех-, пяти- и десятикратной пропиткой (кривые 3-5) кварца смесью алкоксидов четырехвалентных титана и кремния с молярным соотношением  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0,4:0,6$ . Первые максимумы на кривых соответствуют диапазону  $3,5\text{--}4,0\text{ нм}$ , вторые –  $25\text{--}30\text{ нм}$ . Объем пор диаметром  $3,5\text{--}4,0\text{ нм}$  увеличивается с ростом числа пропиток. Константа  $C$  при десятикратной пропитке возрастает в 7,6 раз. Расчеты методом БЭТ показывают увеличение удельной поверхности мембранного композита в

11 раз (от  $0,47$  до  $5,17\text{ м}^2/\text{г}$ ). С ростом числа пропиток растет степень заполнения поверхности  $\theta \rightarrow 1$ , возрастает средняя толщина мембраны на поверхности субстрата, сначала преимущественно осаждаемой на вогнутых участках поверхности с постепенным их заполнением при  $\theta \rightarrow 1$ . Кварцевая подложка оказывает влияние на формирование пористой структуры мембран, предотвращая сжатие осаждаемого мембранного слоя на стадии сушки. Увеличение площади контакта и адгезии мембраны и подложки способствует повышению объема мезопор и возрастанию площади поверхности мембран.

### СИНТЕЗ И АДсорбционные свойства мезопористого кремнезема аэрогельного типа

Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, РБ

[kouzn@igic.bas-net.by](mailto:kouzn@igic.bas-net.by), [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)

В работе исследовано комбинированное влияние добавок глицерина и экстракционной обработки этанолом на изменение текстуры и адсорбционных свойств кремнезема, полученного осаждением из

жидкого стекла при значениях pH среды 9, 8 и 5. Адсорбционные и текстурные свойства образцов оценены из изотерм низкотемпературной (77К) физической адсорбции-десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP 2020 MP* (Micromeritics, США). Показано, что введение глицерина, рост значения pH и обработка этанолом повышают устойчивость кремнеземного геля к усадке. При увеличении количества глицерина до 2,0 моль и значений pH с 5 до 9 единиц доказано однородное распределение мезопор кремнезема, испытывающего меньшее сжатие структуры во время сушки, чем исходный гель без глицерина. Если поры однородны по размеру, то разница в скоростях испарения жидкости при сушке будет минимальной, а усадочные напряжения низкими.

Адсорбированный объем ( $V \times 10^2$ ), см<sup>3</sup>/г (н.у.)

Адсорбированный объем ( $V \times 10^2$ ), см<sup>3</sup>/г (н.у.)

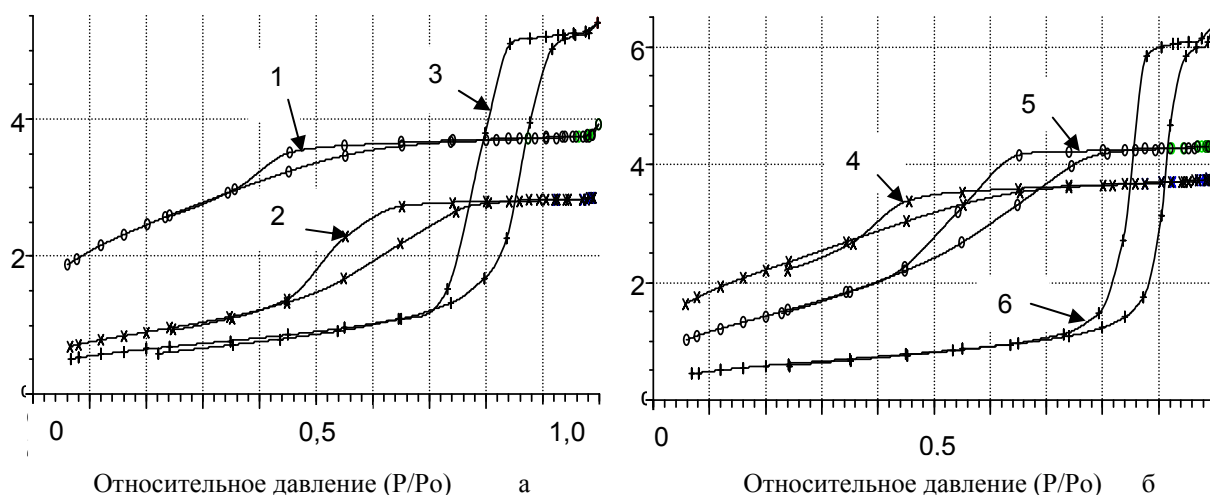


Рис. Изменение формы капиллярно-конденсационного гистерезиса и типа изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами кремнезема, полученными при экстракционной обработке этанолом жидкого гидрогеля в отсутствие глицерина (а) и с 1,0 моль (б) глицерина, в зависимости от значения pH осаждения: pH 5 – 1, 4; pH 8 – 2, 5; pH 9 – 3, 6.

Установлено, что в результате обработки этанолом средний адсорбционный диаметр пор образцов кремнезема, осажденного и высушенного в присутствии глицерина при 293 и 373 К, изменяется от 2,0-4,6 нм при pH 5, до 3,0-8,7 нм при pH 8 и 5,3-21,6 нм при pH 9. Адсорбционный гистерезис указывает на наличие в структуре главным образом бутылкообразных мезопор при pH 5, мезопор гибридной формы при pH 8 и цилиндрических мезопор при pH 9.

## ПОИСК НОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭПР

Минин В.В.<sup>1</sup>, Михайлова А.В.<sup>2</sup>, Щербакова Я.И.<sup>2</sup>, Саввин С.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия  
minin@igic.ras.ru

Работа ведется в области сорбционно-спектроскопических методов анализа, эффективность которых за последние десятилетия подтверждена работами многих научных групп ГЕОХИ, ИОНХ, МГУ и ряда других химико-аналитических центров. Достоинство такого подхода – это сочетание в одной операции концентрирования и собственно определения веществ, что существенно повышает чувствительность и избирательность методов анализа и определения веществ. В этой связи представляется целесообразным проведение исследований, разработки и создания новых поколений аналитических наносистем на базе гидрофильных сильнонабухающих полимерных гидрогелей (ГГ) – сополимеров полиакриламида и акрилата калия, относящихся к классу суперсорбентов, удерживающих большие количества воды и растворенных в ней веществ в виде геля [1]. При высыхании гидрогеля вода полностью удаляется, а имеющиеся вещества удерживаются в твердой фазе полимера.

Наиболее распространенный метод определения ионов металлов в данном варианте – это спектрометрия. ЭПР-спектроскопия эффективна при изучении процесса комплексообразования парамагнитных ионов широкого круга металлов. Особенно это заметно в случае сочетания в одной системе: гидрогели в качестве матрицы и метода ЭПР для собственно определения элементов. Методом ЭПР-спектроскопии нами изучено комплексообразование и концентрирование ионов меди(II), марганца(II) и ванадия(IV) гидрогелем. Использование в качестве оборудования полностью компьютеризованного спектрометра ЭПР CMS 8400 фирмы "ADANI" (РБ), в котором реализован цифровой способ регистрации спектра, открывает перспективу для успешной реализации поставленной задачи. В связи со спецификой физической сущности метода, учитывали факторы, влияющие на чувствительность и воспроизводимость результатов измерений. Такими факторами являются: мощность СВЧ-излучения, величина амплитуды модуляции, коэффициент заполнения резонатора, время сканирования спектра, количество сканов, улучшающих соотношение сигнал/шум и др. В качестве критерия интенсивности спектра принята опция "концентрация" в окне параметров, появляющаяся на экране монитора в конце регистрации спектра. На примере модельных растворов изучено комплексообразование и возможность количественного определения марганца(II) в ГГ. Готовили серию растворов в объеме 30 мл  $MnCl_2 \cdot 6H_2O$  с концентрациями (мкг/мл): 0; 1.83; 3.66; 7.33; 9.15. После концентрирования в 0.3 г ГГ брали на анализ высушенный ГГ и концентрации на навеску 93.0 мг составляли, соответственно, (в мкг): 17.03; 34.04; 68.17 и 85.10. Уравнение градуировочного графика в нашем случае имеет вид:  $y=0.033+0.038x$ ;  $R=0.993$  при амплитуде модуляции 2500 mG или  $y=0.032+0.071x$ ;  $R=0.994$  при амплитуде модуляции 4500 mG.

2. Я.И. Щербакова, Н.Н. Ефимов, А.В. Михайлова, С.Б. Саввин, В.В. Минин. *Журн. неорган. химии*, 2013, **58**, 936–939.

### ПОЛИМЕРНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНА $[B_3H_8]^-$

Копытин А.В.<sup>1</sup>, Политов Ю.А.<sup>1</sup>, Быков А.Ю.<sup>1</sup>, Жижин К.Ю.<sup>1</sup>, Жуков А.Ф.<sup>2</sup>, Ильин Е.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное учреждение науки Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С.Курнакова РАН

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального  
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»  
[ionix@igic.ras.ru](mailto:ionix@igic.ras.ru)

Разработаны новые мембраны на основе супрамолекулярных полимерных систем для потенциометрических сенсоров – ионоселективных электродов, обратимых к аниону  $[B_3H_8]^-$ . Мембраны были приготовлены на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром. В качестве электродактивного компонента использовался ионофор -  $[(C_{10}H_{21})_4N]B_3H_8$  (октагидротриборат тетрадециламмония).

В докладе обсуждаются как методики получения мембран различных составов, так и способы синтеза ионофора путем ионообменной экстракции. Исследованы мембраны различных составов с содержанием ионофора в пластификаторе в интервале концентраций  $10^{-2} - 10^{-3}$  М. Содержание ПВХ в мембране составляло (28 – 31) % (вес).

Наилучшими параметрами обладают мембраны с содержанием ионофора  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Такие мембраны отличаются устойчивым потенциалом ( $\pm 2$  мВ в сутки). При увеличении содержания ионофора в полимерной композиции ухудшается предел обнаружения электродов, избирательных к октагидротриборату анионам. В то же время с уменьшением содержания ионофора увеличивается сопротивление мембраны и, как следствие, ухудшается стабильность и воспроизводимость потенциала.

Определены основные электроаналитические параметры разработанных потенциометрических сенсоров, такие как предел обнаружения ( $pX = 6$ ), область линейного отклика (не хуже  $pX = 1 - 5,5$ ), угловой наклон электродной характеристики ( $S = 57 \pm 1,5$  мВ).

Измерены коэффициенты селективности (табл.1) по отношению к некоторым неорганическим анионам. Установлено положение аниона  $[B_3H_8]^-$  в ряду селективности в ряду Гофмейстера по отношению к *клозо* – боратным анионам:

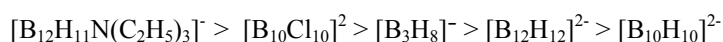


Таблица 1.

| Анион     | $As^-$      | $Cl^-$              | $Br^-$              | $NO_3^-$            | $ReO_4^-$           | $SO_4^{2-}$ |
|-----------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| $K_{сел}$ | $< 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $6,2 \cdot 10^{-2}$ | $< 10^{-5}$ |



## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ИОННОЙ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИФИКАТОР И ИОНОФОР С ФОСФОРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

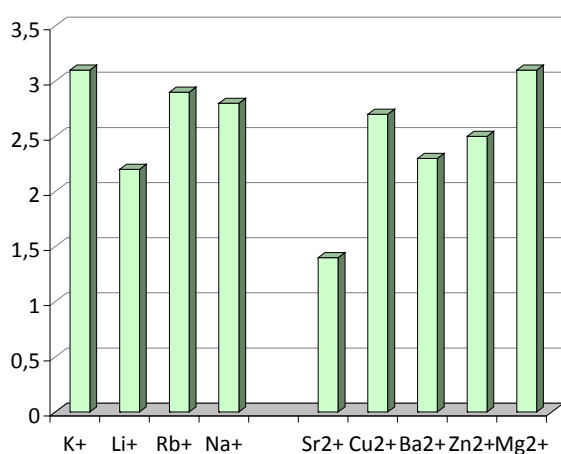
Копытин А.В.<sup>1</sup>, Привалов В.И.<sup>1</sup>, Жуков А.Ф.<sup>2</sup>, Политов Ю.А.<sup>1</sup>, Ильин Е.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»

[ionix@igic.ras.ru](mailto:ionix@igic.ras.ru)

Исследованы супрамолекулярные полимерные системы на основе поливинилхлорида (ПВХ), содержащие пластификатор и ионофор, в состав которых включены фосфорильные группы. В качестве пластификатора ПВХ использовали трис(2 – этилгексил)фосфат (I), а в качестве ионофора 1,3-бис(дитолилфосфин) ксилол (II), обладающий высокой избирательностью к катионам кальция. В мембране состава ПВХ – пластификатор I методом ЯМР – <sup>31</sup>P установлено образование комплексов кальция с I, при этом исследуемая мембрана обладала Ca<sup>2+</sup> – электродной функцией в интервале концентраций  $pX = 1 - 3$  с угловым коэффициентом “S”, близким к теоретическому для двухзарядных ионов – 29,8 мв.



После контакта раствора ионофора II в хлороформе с водным 0,1 М раствором Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в органической фазе методом ЯМР – <sup>31</sup>P зафиксировано образование комплекса катиона Ca<sup>2+</sup> с ионофором II.

Мембраны состава ПВХ – ионофор II – о-нитрофенилоктиловый эфир, обладают электродным откликом в диапазоне 10<sup>-1</sup> – 5·10<sup>-5</sup> г-ион/л Ca<sup>2+</sup> и следовательно оба соединения использованные в качестве ионофоров являются переносчиками катионов кальция.

В супрамолекулярных полимерных системах состава пластификатор I – ионофор II – ПВХ методом ЯМР – <sup>31</sup>P обнаружено образование смешанного комплекса кальция, содержащего пластификатор I и ионофор II.

Установлено, что трехкомпонентная супрамолекулярная мембранная система

пластификатор I – ионофор II – ПВХ, обладает способностью избирательно переносить катионы кальция в присутствии катионов других металлов.

Путем исследования полимерных композиций разного состава определен оптимальный, с точки зрения селективности и предела обнаружения :состав мембраны Ca<sup>2+</sup> – селективного сенсора – 30% ПВХ – 70% жидкий ионит. Последний представлял собой раствор 5х10<sup>-3</sup>М ионофора II и 10<sup>-3</sup>М липофильной добавки в пластификаторе I. В качестве которой использовали тетра (4-хлор- фенил) борат калия. Параметры селективности (- lgK<sub>сел</sub>) такой мембраны представлены на рисунке.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК С СИЛИКАТНЫМИ МАТРИЦАМИ

Заскокина Л.О.<sup>1</sup>, Осипова В.В.<sup>1</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
[olegovna.lyubov@mail.ru](mailto:olegovna.lyubov@mail.ru)

При использовании золь-гель метода можно получать наночастицы, пористые структуры с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор, нанопокртытия, волоконные и монолитные структуры [1]. Особое внимание уделяется начальным стадиям золь-гель процесса – изучению реакций гидролиза кремнийорганических соединений, поликонденсации и способам формирования высокопористых матриц диоксида кремния небольшого размера [2].

Синтез силикатной матрицы происходил при смешении расчетных количеств прекурсора-фенилтриэтоксисилана/винилтриметоксисилана, воды, спирта и соляной кислоты (при контроле pH 2÷3). Образование геля проходило при перемешивании и нагреве в две стадии: гидролиз, при котором водная фаза переходила в гель через 4 часа, и конденсация в твердую непрерывную сетку через 46-49 часов, в зависимости от температуры. Лиотропная жидкокристаллическая (ЖК) фаза была получена по методике,

описанной в работе [3] на основе неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и воды. В зависимости от типа ПАВ ЖК система имела различную текстуру, идентификация которой осуществлялась по данным поляризационно-оптической микроскопии.

Полученные силикатные матрицы вводились в ЖК систему, при этом они встраивались между мицеллярными агрегатами ПАВ.

Композитные пленки были получены методом spin coating. Данный метод позволяет контролировать толщину пленки.

Нами получены пленки на стеклах, в которых происходит равномерное и упорядоченное расположение силиката. Следует особо подчеркнуть роль ориентации мезофаз, как необходимого этапа организации жидкокристаллического темплата. Ориентация мезофаз позволяет перейти от надмолекулярной организации в доменах образца к упорядочению во всем объеме, что особо важно для практического создания новых функциональных материалов при использовании их в молекулярной электронике и лазерной оптике.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31405 мол\_а.*

1. Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. *Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, 208 с.
2. Е.Н. Подденежный., А.А. Бойко. *Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла*, 2002. – 210 с.
3. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Д.Е. Дановский, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2007, 5, 30-35.

## СИНТЕЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ НАНОЛИТРОВОГО ОБЪЕМА В ГЕЛЕ

Титаева Е.К., Портнов В.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия  
zhe\_1604@mail.ru*

Нитевидные кристаллы — это монокристаллы в форме иголок и волокон, имеющие диаметр от нескольких нанометров, до нескольких сот микрометров и большое отношение длины к диаметру, обычно более 100.

Наиболее важные направления в применении нитевидных кристаллов — реализация их высоких прочностных свойств в композиционных материалах, а также использование их высокой тепловой и абразивной стойкости[1].

В данной работе получены нитевидные кристаллы в каплях геля между предметным и покровным стеклами. Гель в работе использовался метасиликатный, приготовленный по стандартной методике, описанной в [2]. Гель с помощью кнопочного распылителя наносился на стеклянную подложку, далее эта система из множества мелких капель накрывалась покровным стеклом. Изображение фиксировалось в виде серии отдельных изображений с использованием микроскопа AXIO LAB.A1 (Carl Zeiss). Длительность съемки в зависимости от условий составляла от одной до нескольких десятков минут. Опыты проводились в помещении, при этом температура и влажность специально не контролировались. Относительно небольшая длительность процессов при малых объемах системы позволяет исследовать кинетические закономерности диффузионных и термических процессов зарождения, формоизменения кристаллов, а также кинетику испарения растворителя.

1. Г.В. Бережкова. *Нитевидные кристаллы*, М.:Мир, 1969.
2. Г. Гениш. *Выращивание кристаллов в гелях*, М.: Мир, 1973.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ТИПА OFF

Сергеев А.Г.<sup>1</sup>, Горшунова К.К.<sup>2</sup>, Травкина О.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Россия  
[simchanka@mail.ru](mailto:simchanka@mail.ru)

Широкие возможности разработки новых высокоэффективных катализаторов и адсорбентов для различных процессов нефтепереработки и нефтехимии появились в последние годы в связи с освоением синтеза среднекремнеземных цеолитов. Интерес к этим семействам цеолитов обусловлен их уникальными адсорбционными и каталитическими свойствами. Благодаря высокому содержанию кремния эти цеолиты отличаются высокой термической и термопаровой стабильностью,

гидрофобностью, высокой селективностью к превращению углеводородов нормального и слаборазветвленного строения. Их применение наиболее перспективно в процессах крекинга, селективного гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования, ароматизации при переработке массового высокопарафинистого сырья. Особенно важна роль цеолита типа OFF в различных катион – декатионированных формах для изомеризации низших олефинов и парафинов в более высокомолекулярные углеводороды. Однако при использовании цеолита типа OFF в качестве адсорбента или катализатора размеры кристаллов могут влиять на свойства цеолита.

Целью данных исследований является изучение влияния условий кристаллизации порошкообразного цеолита типа OFF на размеры кристаллов полученного продукта.

Основными кристаллообразующими компонентами структуры цеолита типа OFF являются оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ , где R — органический катион. Для получения реакционной смеси при синтезе цеолита типа OFF использовали следующие исходные реагенты: алюминат натрия, силиказоль, гидроксиды натрия и калия, а в качестве структуроопределяющего агента (темплата) - соль или гидроксид тетраметиламмония.

В рамках данной работы было изучено влияние температуры кристаллизации цеолита типа OFF от  $98^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  в следующем диапазоне состава реакционной смеси:  $(0,78-1,6)\text{R}_2\text{O} * (3,7-4,7)\text{Na}_2\text{O} * (5,5-6,1)\text{K}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * (26,0-28,0)\text{SiO}_2 * (444,0-448,0)\text{H}_2\text{O}$  на размеры его кристаллов. Распределение частиц по размерам исследовали методом лазерной дифракции.

Обнаружено, что при  $98^\circ\text{C}$  формируется цеолит с очень узким распределением кристаллов по размерам (2,0 - 4,0 мкм). При увеличении температуры до  $150^\circ\text{C}$  образуется цеолит с гораздо более широким распределением (2,0 – 45,0).

Известно, что в случае старения реакционной смеси при комнатной температуре уменьшаются размеры получаемых кристаллов. Установлено, что в случае кристаллизации цеолита типа OFF при  $150^\circ\text{C}$  с предварительной низкотемпературной выдержкой ( $25-30^\circ\text{C}$ ) образуется продукт с более узким распределением кристаллов по размерам (2,0 – 15,0), чем при ее отсутствии.

Во всех случаях по данным рентгенофазового анализа и ИК – спектроскопии продукт представлял собой порошкообразный цеолит типа OFF высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%.

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ В ГИБРИДНУЮ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКУЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦУ МЕТИЛОТРОФНЫЕ ДРОЖЖИ КАК ОСНОВА БИОСЕНСОРА

Каманина О.А., Рогова Т.В., Понаморева О.Н.

ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет, Тула, Россия

Имобилизованные живые клетки микроорганизмов широко используются в различных биотехнологических процессах, в аналитических приборах при формировании биорецепторных элементов биосенсоров. В последнее десятилетие стремительно развивается метод иммобилизации биоматериалов, прежде всего ферментов, в кремнийорганические золь-гель матрицы. Благодаря своим свойствам эти матрицы могут применяться для иммобилизации целых клеток при создании гетерогенных биокатализаторов.

Целью работы являлось создание стабильных гетерогенных биокатализаторов путем инкапсулирования метилотрофных дрожжей *Pichia angusta* ВКМ У-2559 в золь-гель матрицы на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), метилтриэтоксисилана (МТЭС) и полиэтиленгликоля. В работе исследовали влияние концентрации гидрофобной добавки МТЭС на свойства гетерогенных биокатализаторов, которые определяются структурой и свойствами золь-гель матрицы, и физиолого-биохимическое поведение иммобилизованных микроорганизмов. Для исследования свойств иммобилизованного биоматериала использована биосенсорная установка амперометрического типа, интегрированная с персональным компьютером. В качестве аналитического сигнала, характеризующего иммобилизованный биокатализатор, использовали дыхательную активность метилотрофных дрожжей в присутствии этилового спирта. Сравнительный анализ характеристик биосенсоров на основе созданных гетерогенных биокатализаторов с разным содержанием гидрофобной добавки показал, что увеличение доли МТЭС в составе матрицы до 85% повышает окислительную способность бактерий, что влечет за собой увеличение коэффициента чувствительности ( $185 \pm 6 \text{ нА} \cdot \text{дм}^3 / \text{мин} \cdot \text{моль}$ ) и уменьшение предела обнаружения ( $0,001 \text{ мкмоль} / \text{дм}^3$ ). Долговременная стабильность для составила до 26 суток, а относительное стандартное отклонение - 2%. Дрожжи *P. angusta*, иммобилизованные на модифицированной бензохиноном нитроцеллюлозной мембране, ранее были использованы в качестве рецепторного элемента биосенсора, при этом чувствительность по отношению к этанолу составила  $1,36 \text{ нА} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ , а нижняя граница определяемых концентраций  $0,05 \text{ ммоль} / \text{дм}^3$  [1]. Таким образом, иммобилизация метилотрофных дрожжей в кремнийорганические золь-гель матрицы позволила

получить рецепторные элементы биосенсоров, характеризующиеся повышенной чувствительностью по сравнению с другими методами иммобилизации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ и гранта РФФИ соглашение № 13-03-97514/13.

1. Китова А.Е., Пономарева О.Н., Алферов В.А., Кузмичев А.В., Ежков А.А., Арсеньев Д.В., Решетилов А.Н. // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2004. № 4. С. 11-13

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЫ ПРИ УЧАСТИИ КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Бурмистрова Т.В.<sup>1</sup>, Каманина О.А.<sup>1</sup>, Мачулин А.В.<sup>2</sup>, Пономарева О.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет, Тула, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, г.Пушкино, Россия  
tatyana.burmistrova.94@mail.ru

Многие инновационные достижения, в том числе в области биоматериалов, инициированы живой природой. Одним из важнейших составляющих клеточной стенки диатомовых водорослей является кремнезем, создающий как бы стеклянный защитный панцирь. Это послужило примером для получения гибридных бионеорганических структур путем иммобилизации живых клеток в кремниевые матрицы золь-гель методом. Инкапсулированные в кремниевые матрицы клетки являются перспективными биоматериалами для создания биосенсоров, биореакторов, имплантатов [1]. Бимодальные кремнийорганические золь-гель матрицы, которые обеспечивают эффективную защиту от механического, теплового и биологического воздействия, при этом способствуют сохранению биологической активности биоматериала, поэтому они являются перспективными каркасами для разработки биоматрикса на основе микроорганизмов.

В работе исследовали формирование золь-гель матрицы на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), метилтриэтоксисилана (МТЭС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в условиях щелочного катализа, в присутствии палочковидных дрожжевых клеток *Cryptococcus curvatus* ВКМ У-3288 методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. При соотношении силановых прекурсоров 85% об. МТЭС и 15% об. ТЭОС происходит рост вокруг каждой клетки плотной капсулы, которая состоит из шариков различного диаметра (менее 1 мкм) (рис.1).

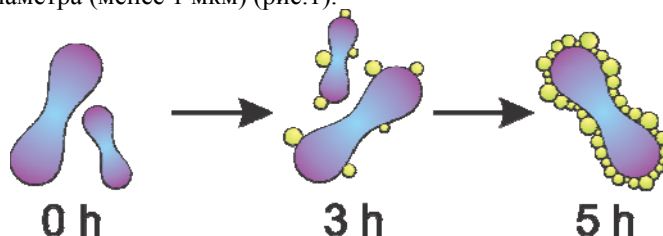


Рис.1.Схема образования кремнийорганической капсулы вокруг палочковидных дрожжевых клеток *Cryptococcus curvatus* ВКМ У-3288

С помощью оптической фазово-контрастной микроскопии исследована динамика процесса формирования капсул. Капсулы полностью формируются в течение 5 часов и достигают толщины ~ 1мкм.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, заявка № МК-330.2014.4

1. Ch. Depagne, C. Roux, T. Coradin. How to design cell-based biosensors using the sol-gel process // Anal Bioanal Chem, 2011, V. 400, P.965–976.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕРИЙ-ФОСФАТНЫХ ГЕЛЕЙ

Шекунова Т.О.

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

[tasiok@mail.ru](mailto:tasiok@mail.ru)

Высокодисперсные материалы на основе кислых фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда кислых фосфатов РЗЭ остаются соединения

церия. В частности, несмотря на то, что давно известным фактом является образование гелей при контакте фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой, информация о составе и структуре этих гелей, а также о закономерностях их кристаллизации практически полностью отсутствует.

Целью настоящей работы является получение церийсодержащих фосфорнокислых гелей, изучение их структуры и процессов кристаллизации.

Синтез исходных церийсодержащих фосфатных гелей проводили по оригинальной методике, включавшей в себя растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды. Для удаления избытка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  свежеполученные гели очищали диализом относительно дистиллированной воды. Исследование закономерностей кристаллизации гелей было проведено в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки ( $120\text{--}220^\circ\text{C}$  в течение 10-120 мин) или термического отжига ( $200\text{--}1200^\circ\text{C}$ ). Для анализа твердофазных продуктов использовали методы термического (ТА) и рентгенофазового (РФА) анализа, растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, а также импедансной спектроскопии. Анализ валентного состояния церия проводили методом XANES-спектроскопии.

Рентгеновская дифракция исходных и очищенных образцов гелей показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области  $7,5^\circ(2\Theta)$ , что может свидетельствовать о существовании в них ближнего порядка с характеристическим расстоянием  $\sim 1,2$  нм. В продуктах ГТМВ обработки очищенных гелей в дистиллированной воде при температуре  $100\text{--}180^\circ\text{C}$  происходит образование  $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (структура рабдофана). Повышение температуры и продолжительности обработки приводит к формированию  $\text{CePO}_4$  (монацит). По данным РЭМ очищенные гели и продукты их ГТМВ обработки содержат волокна диаметром  $\sim 20$  нм и длиной до 2 мкм.

В результате гидротермально-микроволновой обработки гелей в среде фосфорной кислоты при температуре ( $155\text{--}220^\circ\text{C}$ ) в течение 10-120 минут были получены порошки фазы  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ , состоящие из пластинчатых кристаллов и обладающие анизотропией общей проводимости. Термолиз фазы  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  происходит в несколько стадий. До температуры  $\sim 400^\circ\text{C}$  происходит последовательное удаление молекул воды, а при более высоких температурах регистрируется образование монацита и триполифосфата церия. При этом  $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$  формируется, по-видимому, через стадию образования пирофосфата церия.

Таким образом, нами предложен новый метод получения церий-фосфатных гелей. Показано, что маршрут кристаллизации гелей, элементный и фазовый состав образующихся при этом продуктов определяется составом реакционной среды и параметрами гидротермальной обработки и высокотемпературных отжигов.

## ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Юдин М.В., Перцев А.А., Бугрова Т.К., Вахрушев Е.Я.

ОАО «Высокотехнологический институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара», Москва, Россия  
[altfuel@bochvar.ru](mailto:altfuel@bochvar.ru), [pertsev@bochvar.ru](mailto:pertsev@bochvar.ru)

В большинстве ныне действующих ядерных реакторов в качестве топлива используются таблетки диоксида урана, помещенные в герметичную металлическую оболочку. При аварии с потерей теплоносителя в таких реакторах происходит разрушение активной зоны и выброс радиоактивных продуктов деления в окружающую среду с катастрофическими последствиями (авария на АЭС Три Майл Айленд, США, 1979 г., Чернобыльская катастрофа, 1986 г., авария на АЭС Фукусима, 2011 г.).

Эти недостатки заставляют включать в конструкцию реакторных установок все больше различных систем безопасности с их многократным дублированием, что приводит к огромному их удорожанию, не гарантируя при этом полной безопасности.

Выходом из сложившейся ситуации является создание реактора с реальной внутренне присущей безопасностью, т.е. безопасностью, при которой исключается выход продуктов деления в любых тяжелых авариях. Такими реакторами являются реакторы, использующие в качестве топлива микросферические частицы из оксида делящегося элемента (так называемые керны) с защитным керамическим многослойным покрытием.

В ОАО «ВНИИНМ» проводятся работы по отработке технологии изготовления кернов ядерного топлива из оксидов урана на основе одного из вариантов золь-гель метода – так называемого метода внутреннего гелирования. Суть метода состоит в том, что готовится раствор нитрата уранила с уротропином – «рабочий раствор». Уран с уротропином образует гелеобразный осадок, однако при температуре около  $5^\circ\text{C}$  этот процесс протекает медленно (раствор можно хранить 1-2 часа), но при нагреве до температуры

около 80 °С гель образуется за несколько секунд. Поток охлажденного рабочего раствора с помощью вибратора разбивается на капли требуемого размера, которые направляются в горячую несмешивающуюся с водой жидкость – тетрахлорэтилен, где происходит гелирование капель – они превращаются в моноразмерные гель-сферы, которые затем на сетчатом фильтре отделяются от тетрахлорэтилена, промываются, сушатся, прокаливаются и спекаются.

Для проведения исследований во ВНИИНМ создан комплекс уникального оборудования, размещенного в цепочке герметичных перчаточных боксов, что дает возможность выполнять работы с радиоактивными материалами безопасным образом. Разработанное оборудование позволяет с высоким выходом годного получать керны ядерного топлива требуемого размера в интервале от 200 до 600 мкм, с высокой сферичностью (в партии среднее отношение максимального диаметра зерна к минимальному составляет 1,02-1,03) и с требуемой плотностью - не менее 96 % от теоретической.

На установке проведен комплекс исследований по оптимизации процесса изготовления кернов из диоксида урана. При этом варьировались значения основных параметров – состав рабочего раствора, температура гелирования, время старения гель-сфер, длительность промывки и удельный расход промывного раствора, режимы сушки и прокалки. На основе проведенных исследований был выбран ряд оптимизированных параметров процесса. Использование этих параметров позволяет снизить затраты энергии, уменьшить продолжительность операций, избавиться от растрескивания кернов.

### **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ**

Чиркова В.Ю., Стась И.Е.

*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия*

Направленное регулирование размера и формы наночастиц различной природы является актуальной задачей. При получении таких частиц методом химической конденсации из водных растворов это становится возможным в результате облучения реакционной смеси электромагнитным полем (ЭМП) радиочастотного диапазона. ЭМП, в первую очередь, влияет на структурную организацию водной среды, что проявляется в изменении ее объемных (электропроводность, pH, окислительно-восстановительный потенциал) и поверхностных свойств. Упрочнение надмолекулярной организации воды не может не сказаться на характере взаимодействия ее молекул с растворенными в ней веществами и частицами дисперсной фазы. Электромагнитному воздействию были подвергнуты золи AgI, частицы которых были заряжены отрицательно, а также золи Al(OH)<sub>3</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub> с положительным зарядом частиц. Для первых двух золей в результате полевого воздействия наблюдалось значительное увеличение светопропускания, что, согласно уравнению Рэлея, свидетельствует об уменьшении размера частиц. Средний размер частиц AgI, рассчитанный по результатам турбидиметрических измерений по уравнению Геллера, в облученных золях составлял 74 нм, в то время как в необлученных он был равен 91 нм. Микрофотографии осадков, полученных в результате испарения дисперсионной среды, подтвердили результаты турбидиметрических измерений. Кроме того, в необлученных золях Al(OH)<sub>3</sub> через сутки после приготовления наблюдалось образование геля, в то время как в облученных золях гелеобразования не наблюдалось и через месяц.

Получению более мелких кристаллов способствует снижение пограничного натяжения на границе твердое тело-раствор и увеличение степени пересыщения. Можно предположить, что электромагнитное воздействие вызывает снижение пограничного натяжения за счет изменения энергии взаимодействия растворителя с твердой фазой вследствие реорганизации надмолекулярной структуры воды. Увеличение степени пересыщения раствора может быть следствием уменьшения растворимости AgI в реорганизованном растворителе за счет изменения энергии гидратации ионов. В результате полевого воздействия на золи Fe(OH)<sub>3</sub> наблюдалась противоположная картина - их светопропускание снижалось, уменьшались электрокинетический потенциал и порог коагуляции, увеличивалась вязкость. Микрофотографии свидетельствовали об увеличении размера частиц и изменении их формы. Если из необлученных золей образовывались частицы, форма которых была близка к сферической, то частицы облученных золей имели ярко выраженную палочкообразную форму.

Эффективность воздействия поля зависела от его частоты и природы дисперсной системы. Исследован диапазон частот 30-270 МГц. Максимальное изменение свойств наблюдалось при следующих частотах: 180 и 190 МГц - для золя AgI, 140 МГц - для золя Al(OH)<sub>3</sub>, 30, 80, 220 и 260 МГц – для золя Fe(OH)<sub>3</sub>. Это указывает на избирательное поглощение системой энергии электромагнитного поля в зависимости от характера межмолекулярного взаимодействия.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$

Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>2</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>2</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий  
имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
n\_simonenko@mail.ru

Оксиды с кристаллической структурой граната обладают уникальными полезными свойствами. В частности, иттрий-алюминиевый гранат является чрезвычайно востребованным оптическим материалом, а железо-иттриевый гранат, как ферритмагнетик, активно применяется в электронике. Актуальной задачей сегодня является разработка современных подходов к синтезу соединений, сочетающих в себе комплекс данных свойств. Так, частичное замещение катионов  $Fe^{3+}$  на ионы  $Al^{3+}$  позволяет получать оксиды сложного состава  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ , обладающие одновременно полезными свойствами  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$ , с сохранением структуры граната. Кроме того, в контексте широкого спектра областей применения данные подходы должны позволять получать эти вещества как в виде порошков, так и в качестве тонких плёнок и матриц композиционных материалов. А, как известно, одним из наиболее универсальных методов синтеза различных типов наноматериалов является золь-гель технология [1-4]. При этом свойства продуктов существенно зависят от кинетики стадии золь-гель перехода. Таким образом, целью данной работы являлось выявление зависимости реологических свойств растворов гидролитически активных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов – от соотношения алюминия и железа. Синтез прекурсоров проводился путём контролируемого частичного деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксильные фрагменты при термообработке растворов ацетилацетонатов металлов с различным соотношением алюминия и железа. После этого инициировался гидролиз, сопровождающийся гелеобразованием, кинетика которого изучалась методом ротационной вискозиметрии. Полученные в результате сушки гелей ксерогели далее подвергались термообработке при различных температурах с образованием оксидов соответствующих составов с кристаллической структурой граната, что подтверждалось методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Изменение морфологии продуктов в зависимости от химического состава и условий синтеза изучалось с помощью сканирующей электронной микроскопии.

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. *Патент РФ №2407705*, 2010.
2. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 307-312.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 1521-1528.
4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА

Сахаров К.А., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
saharoff05@mail.ru

В настоящее время в связи с растущими темпами развития химической промышленности существует большая потребность в современных термостойких материалах, в том числе обладающих каталитическими свойствами. Как известно, диоксид титана обладает относительно высокой температурой плавления и фотокаталитическими характеристиками, что позволяет считать его перспективным термостойким катализатором. Для эффективной работы катализатора необходимо, чтобы он обладал высокой удельной площадью поверхности и сохранял её при повышении рабочей температуры, что достигается путём использования термостойкого носителя. В качестве подобного материала перспективным является цирконат лантана – представитель ряда тугоплавких оксидов со структурой пироклора, проявляющий фазовую стабильность до температуры плавления [1]. Целью работы является изучение процесса золь-гель синтеза диоксида титана на поверхности высокодисперсного порошка цирконата лантана, полученного гликоль-цитратным методом.

Цирконат лантана синтезировался гликоль-цитратным методом по методике, описанной авторами ранее [2]. Полученное вещество представляет собой порошок со сложной морфологией, обуславливающей низкую насыпную плотность (около  $0,02 \text{ г/см}^3$ ). Средний размер кристаллитов оксида составляет около 5 нм, а удельная площадь поверхности –  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . На поверхность частиц порошка  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  далее с применением золь-гель технологии в процессе гидролиза наносилась плёнка раствора тетрабутоксититана, к которому предварительно для снижения гидролитической активности был добавлен хелатирующий агент – ацетилацетон. После этого производилась ступенчатая сушка вещества при пониженном давлении с формированием плёнки ксерогеля. Термическое поведение порошка в интервале температур 20-1200°C в токе воздуха (100 мл/мин) изучалось методом совмещённого ТГА-ДСК анализа. С помощью рентгенофазового анализа изучен процесс кристаллизации оксида титана на поверхности частиц цирконата лантана, установлены условия формирования частиц заданного размера и температурные интервалы полиморфных превращений  $\text{TiO}_2$ . Определено влияние термостойкого носителя на процесс кристаллизации оксида титана. Морфология полученных композиционных порошков  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  изучена методом санирующей электронной микроскопии.

1. Y. Tong, Y. Zhao, H. Huo, H. Yang. *Advanced Materials Research*, 2011, **239-242**, 2878-2881.
1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Sakharov, N.T. Kuznetsov. *Mendeleev Communications*, 2013, **23**, 17-18.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
[alexander.derbenev@mail.ru](mailto:alexander.derbenev@mail.ru)

В настоящее время наблюдается большая потребность в современных конструкционных и функциональных материалах для авиа- и ракетостроения, сохраняющих свои характеристики в широком диапазоне температур. Среди керамических материалов карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных компонентов бескислородной керамики благодаря своим уникальным характеристикам – высокая стойкость к окислению (по сравнению с другими карбидами), механическая прочность и высокотемпературная износостойкость. Кроме того, карбид кремния является востребованным в электронике, ядерной энергетике, оптике, при изготовлении нагревательных элементов и во многих других областях промышленности. Как известно, свойства керамических материалов в значительной степени зависят от их объёмной структуры, которая определяется дисперсностью исходных веществ и условиями изготовления. При этом использование высокодисперсных порошков позволяет получать материалы с более широким диапазоном различных характеристик (пористость, плотность, прочность) и при более низких температурах. Одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза нанокристаллического карбида кремния является золь-гель метод [1].

Таким образом, целью данной работы являлось определение условий изготовления SiC-керамики различной пористости с применением нанопорошка карбида кремния, синтезированного золь-гель методом.

Синтез карбида кремния проводился с использованием следующих реагентов: тетраэтоксисилан – источник кремния, спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы – источник углерода, муравьиная кислота – катализатор гидролиза, вода – гидролизующий агент. После смешения всех компонентов инициировался процесс гидролиза  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и поликонденсации, сопровождающийся экзотермическим эффектом и последующим ростом вязкости раствора. Кинетика гелеобразования была изучена методом ротационной вискозиметрии. Полученный прозрачный гель далее подвергался ступенчатой сушке с образованием ксерогеля, термообработка которого при 1500-1600°C в условиях пониженного давления приводила к карботермическому синтезу нанокристаллического карбида кремния. После этого SiC-порошок использовался для формирования керамических образцов цилиндрической формы путём горячего прессования при различных температурах. В результате была определена зависимость значений плотности и пористости полученной SiC-керамики от условий изготовления. Изменение морфологии образцов изучалось с помощью сканирующей электронной микроскопии, а объёмная микроструктура исследовалась методом рентгеновской компьютерной микротомографии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1435.2013.3, грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_а, 13-03-12206 офи\_м.

1. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.V. Derbenev, V.A. Nikolaev, D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2013, **58**, 1143-1151.

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ С ПРИВИТЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ АДСОРБЦИИ БИЛИРУБИНА

Тимин А.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

153000, Иваново, Шереметьевский пр., 7

e-mail: [evr@isuct.ru](mailto:evr@isuct.ru)

С использованием золь-гель технологии при варьировании условий синтеза получены материалы на основе силикагеля с привитыми октил-, фенил- и карбоамидными функциональными группами. Исследовано влияние природы функциональных групп на морфологию, пористость и удельную поверхность полученных материалов. Установлено, что введение карбоамидных фрагментов в матрицу кремнезема приводит к образованию сферических однородных частиц (рис.), размер которых лежит в микрометровом диапазоне.

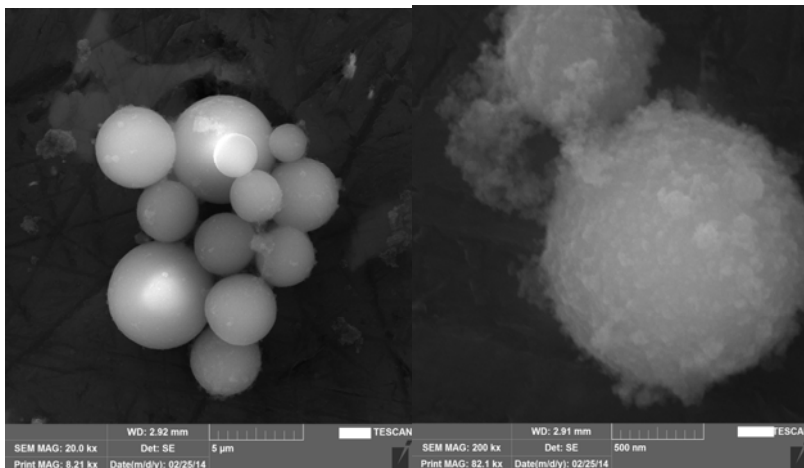


Рис. Изображения материалов с функциональными карбоамидными фрагментами

Октил-модифицированный кремнезем состоит из однородных сферических наночастиц. Анализ полученных изотерм сорбции азота по БЭТ свидетельствует, что полученные материалы являются мезопористыми, имеют аморфную структуру, высокую удельную поверхность, обладают большим объемом пор и широким распределением пор по размерам. Изучена адсорбция (в равновесном и кинетическом вариантах) полученных материалов по

отношению к билирубину – желчному пигменту. На основе экспериментальных данных с использованием различных теоретических приближений построены изотермы адсорбции, сделаны предположения о механизмах адсорбционных равновесий. Показано, что адсорбционная способность по отношению к билирубину в значительной степени зависит от природы функциональных групп на поверхности силикагеля. В случае фенил-модифицированного силикагеля наблюдается значительное увеличение адсорбционной способности по отношению к билирубину, что вызвано эффектом гидрофобных взаимодействий фенильной группы и пиррольных колец билирубина. Самым эффективным сорбентом оказался карбоамид-модифицированный силикагель из-за преобладания электростатических взаимодействий и образования специфических водородных связей.

Таким образом, полученные гибридные материалы характеризуются мезопористой структурой и обладают высокой адсорбционной способностью к билирубину, могут быть полезны при разработке новых методов очистки крови от избыточного количества билирубина, образующегося в высоких концентрациях при различных патологиях.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых – кандидатов наук (проект № МК-287.2014.3).

## НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Япрынцев А.Д.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Факультете наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия

[yapryntsev@yandex.ru](mailto:yapryntsev@yandex.ru)

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и по своему строению и свойствам во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ). Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой  $M_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ , где М – ион редкоземельного

элемента, X – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко замещены на ионы различных органических и неорганических кислот.

В основе известных методов синтеза СГ РЗЭ лежат два основных метода: метод гомогенного гидролиза и метод осаждения с последующей гидротермальной обработкой. Основным недостатком указанных методов является большая продолжительность синтеза СГ РЗЭ. Использование гидротермально-микроволновой обработки позволяет значительно увеличить скорость нагрева (~100 раз) и за счет этого снизить продолжительность синтеза СГ РЗЭ.

Целью данной работы является изучение формирования слоистых гидроксосоединений иттрия при гидролизе соответствующих солей в условиях гидротермально-микроволновой (ГМТВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА).

Синтез слоистых гидроксосоединений РЗЭ проводили следующим образом. К водному раствору  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$ ) различной концентрации прибавляли водный раствор  $\text{NaNO}_3$  и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГМТВ обработке при температурах 140–220 °С в течение 1–120 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что большинство полученных образцов представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты иттрия или гадолиния, при этом даже в образцах, полученных в результате ГМТВ обработки в течение 1 мин, отсутствовали заметные количества рентгеноаморфных фаз.

По результатам РЭМ показано, что в результате ГМТВ обработки СГ РЗЭ образуются в виде структур, представляющих собой гексагональные пластинки с латеральным размером ~2 мкм и толщиной 10–100 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером до ~10 мкм. На формирование этих структур влияет температура, длительность синтеза, концентрация исходных реагентов и т.п.

Показано, что полученные нами СГ РЗЭ обладают анионообменными свойствами. В частности в их структуру были успешно интеркалированы сульфат-анионы  $\text{RSO}_3^-$  ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ). При этом на рентгенограммах продуктов интеркалирования происходило закономерное изменение положений линий семейства {001} в сторону меньших углов с увеличением длины углеводородной цепи сульфат-аниона.

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

## СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +1, +2 и +3

Петьков В.И.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Алексеев А.А.<sup>1</sup>, Куражковская В.С.<sup>2</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*petkov@inbox.ru*

Фосфаты каркасного строения характеризуются высокими показателями термической, радиационной и химической устойчивости и являются удобными объектами изучения взаимосвязи между составом, строением и свойствами благодаря широкому изоморфизму катионов в них.

Цель работы – синтезировать новые фосфаты со структурами минералов лангбейнита и коснарита в рядах  $\text{ABMgTi}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ),  $\text{A}_{5/3}\text{M}_{1/3}\text{MgM}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) и  $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), изучить их фазообразование, рассчитать кристаллографические характеристики соединений, определить концентрационно-температурные поля стабильности структур лангбейнита и коснарита в изученных системах.

Синтез образцов проводили двумя вариантами золь–гель процесса: без добавления органических реагентов и методом Печини. Для образования хелатных комплексов с катионами металлов использовали лимонную кислоту, для последующей реакции поликонденсации (этерификации) – этиленгликоль. Однофазные продукты получали при 700–900 °С.

Химический состав фосфатов подтвержден методом электронно-зондового микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7600F). Характеристику фаз проводили методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu IR-Prestige-21) и совмещенного ДТА–ТГ анализов.

РФА показал, что в системах  $\text{ABMgTi}(\text{PO}_4)_3$  с катионами  $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{B} = \text{Sr}$  и  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{B} = \text{Ba}, \text{Pb}$  и  $\text{A}_{5/3}\text{M}_{1/3}\text{MgM}(\text{PO}_4)_3$  с  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  фосфаты кристаллизовались в структуре лангбейнита. В рядах с оставшимися наборами катионов кристаллизация проходила в структурном типе коснарита.

Двойные фосфаты циркония и лантаноидов состава  $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) кристаллизовались в структуре коснарита. При синтезе осадительным методом в изученных системах не

удалось получить однофазные соединения при 650–750°C, а повышение температуры до 800°C приводило к их термическому разложению. В связи с этим для получения двойных фосфатов титана и лантаноидов использован метод Печини, в котором достигается высокая степень гомогенизации исходной реакционной смеси, способствующая образованию однофазного конечного продукта при 700°C.

Проведено структурное исследование фосфатов  $\text{KPbMgTi}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Gd}_{1/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.*

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ УРАНА, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

Железнов В.В., Сокольническая Т.А., Бастанжиева Ю.С., Иванников С.И.

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

[ttt@ich.dvo.ru](mailto:ttt@ich.dvo.ru)

В работе представлены исследования композитных материалов, полученных темплатным золь-гель методом на углеродном носителе. Используемый метод синтеза позволяет получать на углеродных волокнах тонкослойное покрытие, представляющее собой композит из оксидов титана, циркония и кремния ( $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) с различным, заранее заданным, соотношением оксидов от 50 до 100 вес.% оксида титана, от 0 до 40% оксида циркония, от 0 до 15% оксида кремния. Химический состав композита зависит, главным образом, от типа и концентрации используемых прекурсоров. Дальнейшая термическая обработка позволяет получать неорганический компонент материала различного фазового состава – в зависимости от температуры термообработки – от полностью аморфного до микрокристаллической фазы анатаза или микрокристаллической фазы  $\text{ZrTiO}_4$ .

Проблема извлечения урана из сложных солевых систем является актуальной в настоящий момент. Существуют проблемы доизвлечения урана из жидких радиоактивных отходов урановых производств [1]. В литературе приведены данные, что гранулированные неорганические сорбенты производства ООО «Термоксид» Т-3А, Т-52 и Т-5, в основе которых используются соединения титана и циркония, могут быть использованы для доочистки технологических растворов от урана [2]. Авторы работы [3] рассматривают возможность сорбции урана из карбонатсодержащих растворов, типа морской воды. В связи с этим, нами была проведена предварительная оценка сорбционных свойств композитов при сорбции урана из растворов нитрата уранила, хлоридно-фторидных растворов уранила и из модельных растворов урана, содержащих морскую воду (при различных pH). Установлена зависимость сорбционных свойств композитов от химического и фазового состава неорганического покрытия, а, следовательно, от условий синтеза: типа и концентрации прекурсоров, а также от температуры термообработки.

1. С.Ю. Скрипченко. Разработка усовершенствованной технологии производства тетрафторида урана: Автореферат дис. Канд. Тех. Наук: 27.12.2013 / Скрипченко Сергей Юрьевич. – Екатеринбург, 2013. – 24с.
2. Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.Б. Александров, А.Л. Хлытин. *Радиохимия*, 2010, **52**, №1, 60-62.
3. М.А. Рагимли, А.Н. Нуриев. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, **15**, № 4, 438-445.

## СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА АРСЕНАТОВ, ФОСФАТОВ И АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ В СИСТЕМАХ $\text{M}^1\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

Шипилов А.С.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>, Суханов М.В.<sup>1</sup>, Куражковская В.С.<sup>2</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.Ю. Ломоносова, Москва, Россия

[tornmagik@yandex.ru](mailto:tornmagik@yandex.ru)

Материалы со структурой минерала коснарита ( $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , изоструктурного  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , NZP, и  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , NASICON), интенсивно исследуются из-за широкого изоморфизма катионов во всех кристаллографических позициях и возможности технологического применения в качестве твердотельных ионных проводников, керамик с близкими к нулю параметрами теплового расширения, матриц для включения и химической стабилизации радиоактивных отходов и др.

Цель работы – синтезировать арсенаты, фосфаты и арсенат-фосфаты в системах  $MZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), уточнить кристаллические структуры, выявить влияние изоморфного замещения  $P^{5+} \leftrightarrow As^{5+}$  на поле существования и свойства (тепловое расширение, ионную проводимость) твердых растворов.

Соединения и твердые растворы были синтезированы золь-гель методом из растворов солей щелочных металлов, оксихлорида циркония, мышьяковой и фосфорной кислот. Гели высушивали при 90°C и подвергали термообработке при 600–960°C до завершения синтеза. Продукты изучены методами рентгеновской дифракции, рентгеновского микроанализа, ИК-спектроскопии, синхронного ДТА и ТГ анализов с помощью оборудования фирмы Shimadzu.

В рядах  $MZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  с  $M = Na, K, Rb, Cs$  образовывались индивидуальные фосфаты ( $x = 0$ ), арсенаты ( $x = 3$ ) и твердые растворы ( $0 < x < 3$ ) со структурой типа коснарита. В системе с литием соединения и непрерывные твердые растворы получены в двух полиморфных модификациях: моноклинной (при температуре синтеза ниже 900°C, структурный тип вольфрамата скандия, пр. гр.

$P2_1/n$ ) и гексагональной (при температуре синтеза выше 960°C, структурный тип коснарита, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Кристаллические структуры некоторых арсенатов и арсенат-фосфатов уточнены методом полнопрофильного анализа по данным порошковой рентгенографии. Результаты уточнения структур свидетельствуют, что каркасы структур построены из тетраэдров  $AsO_4$  или статистически заселенных атомами мышьяка и фосфора тетраэдров  $(As,P)O_4$  и октаэдров  $ZrO_6$ . Атомы щелочных металлов занимают внекаркасные позиции.

Тепловое расширение арсенатов и арсенат-фосфатов изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 20 до 800°C. По значениям средних линейных коэффициентов теплового расширения исследуемые материалы относятся к классам низко- ( $\alpha_{av} < 2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), средне- ( $2 \cdot 10^{-6} < \alpha_{av} < 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) и высоко-расширяющихся веществ.

Измерена ионная проводимость моноклинных  $LiZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  в области температур от 50 до 750°C. Установлено, что катионная проводимость материалов с  $0 \leq x \leq 1$  больше проводимости фосфата лития-циркония  $LiZr_2(PO_4)_3$ .

Обсуждено влияние кристаллохимических характеристик щелочных металлов на структурообразование арсенатов  $MZr_2(AsO_4)_3$  и твердых растворов  $MZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ . Проведено сравнение концентрационно-температурных полей существования твердых растворов в системах  $MZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  и  $MZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  с изовалентными замещениями фосфора на мышьяк и ванадий.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ**

Макарова Е.В., Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Солозобов И.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
pol@isuct.ru*

Металлические покрытия, получаемые на углеродных волокнах, позволяют повысить электрическую проводимость, придать волокнам каталитические свойства, использовать их в качестве электродного материала в электрохимических системах. Одним из наиболее доступных способов металлизации волокон является химическое восстановление ионов в растворах. Использование традиционных восстановителей, таких как боргидриды и гипофосфит натрия позволяет получать покрытия металлов различной толщины, но включающие примеси элементов, входящих в состав восстановителя (бор или фосфор). Как показано ранее [1], этого недостатка лишен такой восстановитель, как диоксид тиомочевина (ДОТМ).

В настоящей работе проведено исследование реакций восстановления солей никеля, кадмия, палладия диоксидом тиомочевина в водно-аммиачном растворе, а также разложения ДОТМ, протекающего как параллельный процесс. Полярографическим и химико-аналитическим методами идентифицированы продукты разложения диоксида тиомочевина и получены количественные данные для построения математических моделей кинетики.

Предложены стехиометрические механизмы указанных реакций и путем решения обратной кинетической задачи определены кинетические параметры отдельных стадий. На основе кинетических исследований проведен подбор условий для получения покрытий из металлических никеля, кадмия и сплава никель-палладий на углеродных волокнах, полученных из вискозы и ПАН – прекурсоров.

Методами АСМ-микроскопии, рентгеновской дифракционной и абсорбционной спектроскопии, элементного и химического анализов проведен анализ структуры и химического состава образующихся покрытий.



Показано, что варьированием концентраций восстановителя, температуры, добавок аммиака, можно изменять толщину, структуру и равномерность покрытия.

При образовании металлического никеля на углеродном волокне из ПАН-прекурсора оказалось возможным исключить ряда стадий предварительной подготовки, в частности, сенсибилизации хлоридом олова и активации хлоридом палладия.

Обнаружено, что при образовании сплава никель-палладий на волокне, полученном на основе вязкого материала, образующееся покрытие имеет ярко выраженную кристаллическую структуру.

Показана возможность наращивания слоев никеля и кадмия путем электролитического осаждения данных металлов из электролитов, традиционно используемых при получении гальванических покрытий.

1. Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова, Е.В.Макарова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2013, **56**, вып. 10, 75-78.

## СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА СТРОНЦИЯ ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЗОЛЯ И ЖИДКОГО ГЕЛЯ

Руденко М.В., Гапоненко Н.В.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
nik@nano.bsuir.edu.by*

Танталат стронция висмута (ТСВ) является перспективным материалом для устройств энергонезависимой памяти [1]. Свойства перовскита ТСВ определяются их составом и структурой. Структура и морфология пленок ТСВ напрямую зависят от методики синтеза, что влияет на их электрофизические и оптические свойства.

В данной работе пленки ТСВ получали из золя и жидкого геля. Для синтеза золь использовали этаноксид тантала ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ), уксуснокислые соли стронция ( $\text{SrCH}_3\text{COO}$ ) и одноосновного висмута ( $\text{Bi}(\text{OCH}_3\text{COO})$ ) и уксусную кислоту. Использование ацетона в качестве стабилизатора золя висмута позволяет контролировать скорость гелеобразования путем изменения концентрации стабилизатора и обеспечивает хорошую адгезию к поверхности подложки [2]. Время, в течение которого золь является пригодным для использования, составляет 1 неделю, после чего идет процесс гелеобразования, и в результате образуется желеподобный гель белого цвета. Пленки наносили методом центрифугирования на подложки монокристаллического кремния. Затем следовала окончательная термообработка в течение 40 минут при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

На рисунке 1 представлены изображения пленок ксерогелей  $(\text{Sr}_{0.82}\text{Bi}_{0.12})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , полученных из золя, содержащих 5 слоев ксерогеля (а, б) и жидкого геля, содержащих 5 (в) и 10 слоев (г, д). Состав контролировался методом рентгеновской дифракции. Пленка, сформированная из золя, является однородной и имеет толщину 140 нм (рис.1 а, б).

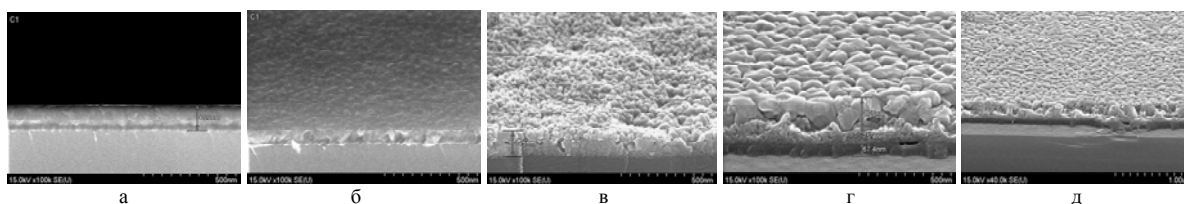


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности и скола пленок ксерогеля  $(\text{Sr}_x\text{Bi}_y)\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , полученного из золя (а, б), жидкого геля после нанесения 10 (в, г) и 5 слоев (д)

После нанесения 5 слоев жидкого геля образуется мелкозернистая пленка ксерогеля толщиной 145 нм (рисунок 1 в). Пленка ксерогеля, содержащая 10 слоев (рисунок 1 г, д), имеет слоистую структуру. Первый слой имеет толщину около 70 нм. Второй слой толщиной 75 нм является мелкозернистым. Верхний слой – крупнозернистый толщиной 175 нм с размером зерна 150-170 нм.

Таким образом, использование коллоидных растворов позволяет получать пленки ксерогелей с различной структурой при температуре термообработки ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Представляется целесообразным исследование влияния синтеза коллоидных растворов на электрофизические параметры сформированных пленок.

1. Н. Akazawa, Н. Ando. *J. Appl. Phys.*, 2010, Vol. **108**, Article 083704.
2. Н.В. Гапоненко. Пленки сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск, Мн.; Беларуская навука, 2003 г, 136 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙАЛЮМОМАГНИЕВЫХ ПРЕКУРСОРОВ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЙ

Романова Р.Г., Дресвянников А.Ф., Березина Т.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

[romanova\\_rg@mail.ru](mailto:romanova_rg@mail.ru)

Традиционным способом получения кордиеритовой керамики является твердофазный синтез непосредственно из оксидов или из природных материалов. Однако, для получения изделий ответственного назначения, особенно керамики с оптическими, электрическими и магнитными функциями, твердофазный синтез порошков обычно не приводит к полному протеканию реакций взаимодействия. Следствием этого являются значительные разбросы в параметрах контролируемых свойств одной и той же партии образцов.

В этой связи актуальными являются методы синтеза сложных оксидов, называемых прекурсорами, последующее спекание которых гарантирует получение оксидной керамики с однородной структурой, обеспечивающей хорошую воспроизводимость эксплуатационных свойств. Цель настоящей работы состояла в разработке методологии и метода синтеза кремнийалюмомагневых прекурсоров кордиеритовой керамики с использованием элементов золь-гель технологий.

В рамках выполнения поставленной цели нами предложено проводить синтез кремнийалюмомагневых прекурсоров в мицелярной наносистеме, представляющей собой мезофазу поверхностно-активного вещества с дифильным строением в органическом растворителе [1-4]. Полученная мезофаза представляет собой обращенную мицеллу, гидрофильная часть которой находится внутри, образуя полярное ядро, представляющее собой «нанореактор», в котором протекает формирование гетерогенной фазы оксидов алюминия, магния и кремния, являющихся прекурсорами кордиеритовой керамики. Последующее разрушение мезофазы приводит к быстрой коагуляции гидрооксидов с образованием нанодисперсного геля. По описанной методике получена серия образцов, которые были исследованы термическими и электронно-микроскопическими методами. Сформированные в процессе синтеза гели представляют собой коллоидную нанодисперсную систему, образованную как раздельными, так и коагуляционными фазами. Проведена идентификация термических эффектов, возникающих при нагревании исследуемых образцов в интервале температур 30-1300°C.

Предложенная методика синтеза позволяет получать высокодисперсные прекурсоры кордиеритовой керамики, что обуславливает их перспективность при производстве технической керамики.

1. Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, Р.А. Юсупов, А.Р. Абдуллина. *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, №4, 293-295.
2. Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, А.М. Губайдуллина, В.А. Гревцев. *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, №11, 260-262
3. Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, А.Р. Абдуллина. *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, Т.14, №18, 349-351
4. Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, А.Р. Абдуллина. *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, Т.15, №6, 276-280

## ПОЛИМЕР-L-ЛИЗИНКРЕМНЕЗЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кабулов Б.Д.<sup>1</sup>, Юнусов Ф.У.<sup>2</sup>, Махмудов Р.Ю.<sup>1</sup>, Ахунджанов К.А.<sup>1</sup>, Красиков В.Д.<sup>3</sup>, Шпигун О.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана (Ташкент)

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)

<sup>4</sup>Московский государственный университет

[kabulov@rambler.ru](mailto:kabulov@rambler.ru)

Получение новых материалов обладающих комплексом необходимых свойств для решения конкретных задач является актуальной проблемой для широкого круга исследователей. В число таких материалов входят гибридные наноконпозиционные материалы, полученные различными методами.

В настоящей работе исследовано получение полимеркремнеземной наноконпозиционной пленки в системе полимер/L-лизин/кремнезем золь-гель методом.

Полученные экспериментальные результаты показали, что при однореакторном «безводном» золь-гель процессе в реакционных системах, состоящих из тетраэтоксисилана (ТЭОС), поликапроамида (ПКА), гидрохлорида L-лизина (ГХЛ), муравьиной кислоты, используемой в качестве растворителя и

катализатора, а также этанола и глицерина, включенных в процесс в качестве добавок, происходят сложные взаимодействия как физической, так и химической природы, включающие коллоидно-химические превращения, которые приводят к формированию гибридных полимеркремнеземных нанокomпозиционных материалов. Знание закономерностей золь-гель процесса в этой сложной реакционной системе важно для регулирования свойств целевых материалов. Как известно, эффективность сорбционных материалов зависит от их структурных характеристик, а их селективность – от вносимых функциональных групп. Следует отметить, что важная роль в выбранной реакционной системе принадлежит муравьиной кислоте, которая служит не только растворителем ПКА и ГХЛ, но и способствует их химическому взаимодействию. Об этом свидетельствуют изменения, наблюдаемые при сравнении ИК спектров, дифрактограмм исходных реагентов и продуктов их взаимодействия. В ИК спектре продукта их взаимодействия отсутствуют полосы поглощения, характерные для ГХЛ. Это позволяет сделать предположение о том, что ГХЛ в этих условиях полимеризуясь привязывается к макромолекулярным цепочкам ПКА, образуя сополимер, что не противоречит известным данным [1]. Пептиды способны инициировать этот процесс и тем самым подтверждается возможность образования поли-L-лизина благодаря присутствию в макромолекулах ПКА пептидных (-NH-CO-) группировок. Морфологию, пористость и удельную поверхность синтезированной пленки контролировали варьированием состава добавляемых спиртов различной химической природы в реакционную систему. Наличие функциональных групп:  $\text{NH}_2$  и  $>\text{C}=\text{O}$  в пептидной NH-CO группировке, а также силанольных групп делают перспективными использование полученной поликапроамидкремнеземной нанокomпозиционной пленки в качестве селективного сорбента в различных приложениях.

1. Commeyras A., Ollet I., and Ouaid E. Method of preparing grafted polylysine dendrimers. - 2008. - №0206183 A

### ГИБРИДНЫЙ ПОЛИКАПРОАМИДКРЕМНЕЗЕМНЫЙ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кабулов Б.Д.<sup>1</sup>, Юнусов Ф.У.<sup>2</sup>, Махмудов Р.Ю.<sup>1</sup>, Ахунджанов К.А.<sup>1</sup>, Красиков В.Д.<sup>3</sup>, Шпигун О.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт»  
Ташкентского государственного технического университета

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана (Ташкент)

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)

<sup>4</sup>Московский государственный университет

kabulov@rambler.ru

Золь-гель синтезом возможно получение большого класса гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов. Это обеспечивается высокой степенью гомогенизации в начальной стадии синтеза. При этом в начальной стадии помимо полимера, служащего в качестве органической фазы, чаще всего выполняющего роль матрицы, и кремнеземного прекурсора возможно добавление и других компонентов, которые выполняют роль дополнительной функционализирующей или биологически активной добавки.

В данной работе получен гибридный поликапроамидкремнеземный нанокomпозиционный материал с добавкой аминокислоты – L-лизина. В качестве кремнеземного прекурсора использовался тетраэтоксисилан. Синтез проводили в режиме «безводного» золь-гель процесса без добавления в систему воды. Поликапроамид и L-лизин растворялись в муравьиной кислоте, также в систему добавлялись различные одноатомные и многоатомные спирты. Выбор L-лизина основан на том, что он участвует в процессе сополимеризации с поликапроамидом и выполняет роль структурирующего и аминофункционализирующего агента. В результате золь-гель реакции образуется прозрачный гель. Получены образцы в виде монолитов и пленок на стеклянной подложке. Пленки были исследованы на адгезию к стеклянной поверхности и определены оптимальные условия синтеза и соотношения исходных компонентов для хорошей адгезии. Полученные образцы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С помощью азотной порометрии определены удельная поверхность и распределение пор по размерам.

Установлено что образующийся материал является гибридным поликапроамидкремнеземным нанокomпозиционным материалом. Рентгенофазовый анализ показал, что кристалличность гибридного поликапроамидкремнеземного нанокomпозиционного материала по сравнению с исходным поликапроамидом существенно подавляется, что указывает на межфазное взаимодействие между силанольными группами кремнезема и карбонильными группами поликапроамида с образованием водородных связей. Данный факт находит подтверждение и на исследованиях образцов с помощью ИК-спектроскопии. Изотермы адсорбции и десорбции азота указывают на мезопористый характер

синтезированного наноконпозиционного материала. Показана возможность регулирования удельной поверхности и пористой структуры с помощью добавления различных одноатомных и многоатомных спиртов выполняющих роль темплатов.

Предварительные исследования показали перспективность использования таких пленок в качестве неподвижной фазы в планарной хроматографии.

## КАРКАСНЫЕ ТИТАНОСИЛИКАТЫ. СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И., Щукина Е.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева*

*Кольского научного центра РАН, Апатиты. Россия.*

*gerasimova@chemy.kolasc.net.ru*

Среди неорганических сорбционных материалов наиболее широкое применение имеют природные алюмосиликаты (цеолиты). Цеолиты обладают достаточно высокими сорбционными свойствами, хорошо гранулируются. При всем этом они характеризуются низкой химической стабильностью и разрушаются в кислых и щелочных средах, что значительно сокращает продолжительность их эксплуатации и области применения. Поэтому исследования по поиску новых типов ионообменных материалов весьма актуальны. В частности, как за рубежом, так и в России, интенсивно ведутся исследования, по получению синтетических титаносиликатов, которые обладают не только высокой сорбционной способностью, но и целым рядом других уникальных свойств. Среди обширного перечня представителей титаносиликатов особое место занимает класс щелочных титаносиликатов каркасного строения с общим названием ETS (ETS-4 и ETS-10). Структура таких соединений формируется цепями  $\text{TiO}_6$  октаэдров, связанных углами, которые соединяются друг с другом  $\text{SiO}_4$  тетраэдрами, образуя каркас в виде крупных поровых каналов. Изучены условия получения щелочных титаносиликатов с каркасной структурой. Показано, что титаносиликаты типа ETS (ETS-4, ETS-10) формируются в процессе гидротермального синтеза прекурсора, приготовленного по золь-гель методу. Титаносодержащим компонентом служил технический продукт в виде двойной соли -  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , выделенной при серноокислотной переработке природного минерала (титанит) [1]. В раствор титановой соли (ACOT) концентрации 1 моль/л по  $\text{TiO}_2$  добавляли при перемешивании раствор силиката натрия с исходной концентрацией 0.5 моль/л по  $\text{SiO}_2$ . Далее в смесь последовательно вводили раствор натриевой щелочи и фторид калия и образовавшуюся гелеобразную массу с pH 10,5-11 помещали в лабораторный автоклав с фторопластовым вкладышем. Расход компонентов для ETS-4, моль:  $1\text{TiO}_2$ - $2,75\text{SiO}_2$ - $2,6\text{Na}_2\text{O}$ - $1,2\text{KF}$ - $138\text{H}_2\text{O}$ ; для ETS-10- $1\text{TiO}_2$ - $5,5\text{SiO}_2$ - $4,8\text{Na}_2\text{O}$ - $2,5\text{KF}$ - $250\text{H}_2\text{O}$ . Избыточное количество реакционно активного кремния по отношению к титану(IV) и щелочная среда pH 10-11 обеспечивают стабильность структуры формирующихся твердых фаз и соответственно поверхностных и сорбционных свойств конечных продуктов. Средний диаметр пор не превышает 8 нм, что классифицирует их как мезопористые материалы. Синтезированные материалы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам с валентностью 1 и 2 (табл.). Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки агрессивных стоков, в том числе содержащих радионуклиды.

Таблица. Сорбционная емкость титаносиликатов (стационарный режим)

| Образцы | $\text{Cs}^+$ (исх. 1,09 г/л) |          | $\text{Sr}^{2+}$ (исх. 0,75 г/л) |          | $\text{Cu}^{2+}$ (исх. 0,35 г/л) |          |
|---------|-------------------------------|----------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
|         | Е, мг/г                       | % от исх | Е, мг/г                          | % от исх | Е, мг/г                          | % от исх |
| ETS-4   | 48.7                          | 20.6     | 132,4                            | 88.3     | 68.5                             | 97.8     |
| ETS-10  | 175.8                         | 71.5     | 143.4                            | 95.6     | 70.0                             | 100      |

Проводятся исследования по синтезу других аналогов титаносиликатных минералов, например иванокита, который, помимо высокой способности к ионному обмену обладает свойствами фотокатализатора.

1. Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Химическая технология. 2008, №6, 241-244

## СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Маслова М.В., Герасимова Л.Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева*

*Кольского научного центра РАН, Апатиты. Россия.*

*[maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)*

Вопросам получения и изучения свойств гидратированного диоксида титана (ГДТ) посвящено немало публикаций. Авторы работ отмечают, что строение ГДТ зависит от природы исходных растворов, его

концентрационных параметров, методов и режимов осаждения продукта. В последнее время наибольшее распространение получил золь-гель синтез, который заключается в получении золь алкоксидов металлов с последующим формированием сферических частиц при капельном диспергировании в органические растворы. Использование дорогих металлоорганических соединений и сложное аппаратное оформление ограничивает широкое применение такого синтеза. Авторами разработаны новые подходы к синтезу сферогранулированного ГДТ, обладающего ионообменными свойствами, используя устойчивый коллоидный титансодержащий прекурсор.

Для получения золя титансодержащего прекурсора использовали растворы сульфат оксотитана  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (COT) и аммонийсульфат оксотитана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ACOT), являющиеся полупродуктами комплексной переработки минерального и техногенного сырья.

Установлена взаимосвязь между составом используемого прекурсора (содержание коллоидного Ti(IV) изменялось от 50 до 80%) и количеством терминальных и мостиковых групп OH- групп в ГДТ. Показано, что с повышением коллоидной части золя прекурсора уменьшается общее количество OH- групп в конечном продукте в результате образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством Ti-O-Ti связей. Повышение концентрации титана(IV) в исходном растворе ведет к увеличению количества OH- групп за счет роста терминальных гидроксильных групп при осаждении из растворов ACOT и мостиковых OH- групп при использовании растворов COT. Этот факт обусловлен присутствием аммонийного иона исходном прекурсором АОСТ препятствующем конденсации комплексов, т.е. образованию мостиковых связей. Доказано, что лучшей диссоциацией по кислотному типу обладают полимерные структуры со связью через оловые OH-мостики.

Изучены сорбционные свойства синтезированных продуктов на реальных технологических растворах. Показано, что ГДТ позволяет проводить глубокое извлечение лантаноидов из производственных растворов выщелачивания фосфогипса состава:  $\text{pH}=1.78$ ,  $\Sigma \text{RRE}-0.6 \text{ g/l}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5-0.52 \text{ g/l}$ ,  $\text{F}-0.07 \text{ g/l}$ . При этом следует отметить, что  $\text{Ca}^{2+}$ , являющийся основной макропримесью в растворах, не сорбируется данным материалом. Емкость ГДТ по лантаноидам составляет 112 мг/г, что приближается к значениям емкости по данным элементам смолы C-150; CYBBER K 120. При сравнении сорбционных свойств ГДТ по отношению к катионам поливалентных металлов было обнаружено, что он обладает большей селективностью к вышеуказанным катионам по сравнению с традиционно применяемым катионитом C-104 (Purolite). При очистке технологических стоков кожевенных производств показано, что при использовании ГДТ степень очистки Cr(III) и Cr(VI) превышает 99%. Остаточная концентрация хрома в сточных водах процессов дубления ниже значений ПДК.

## ПЕНЫ И ПЛЕНКИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦАМИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЁМА

Вилкова Н.Г., Мишина С.И.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, РФ  
kpyotr10@pguas.ru

Пены с жидкой дисперсионной средой используют для разнообразных целей (флотация, пенная сепарация, пожаротушение и др.). Помимо жидкой и газовой фазы указанные дисперсные системы могут содержать твердые частицы, которые влияют на синергизм и устойчивость пены. Примером таких систем являются жидкие пенобетонные и пенополимерные дисперсные системы, пены, образующиеся в сульфатном производстве целлюлозы из черного щелока, сточных водах гальванических цехов и др. Влияние твердых частиц на синергизм и устойчивость может быть разнообразным в зависимости от размера частиц, их смачиваемости и концентрации ПАВ [1-2].

Целью данной работы является изучение влияния структурообразования в водной фазе на свойства пен и плёнок, стабилизированных органомодифицированным кремнезёмом. Для стабилизации пен и пенных плёнок использовали кремнезём, модифицированный катионным ПАВ-гексиламином. Краевые углы определяли в кварцевой кювете с помощью стеклянного шарика, расположенного на границе раздела фаз и методом прижатой капли. Исследование объемных пен и тонких слоев исследовали под действием перепада давления ( $\Delta P$ ), приложенного к жидкой фазе пены. В результате адгезионного взаимодействия гидрофобизованные частицы собираются («адсорбируются») на межфазной границе вода-газ. Деформация пузырьков газа (по мере вытекания жидкости из пены) может приводить к образованию плёнок с двумя межфазными («адсорбционными») слоями – бислойная модель. В работе показано, что плёнки, толщиной 8-10 мкм, предположительно бислойной структуры, образуются из золя людокс с массовым содержанием твердой фазы 20% при увеличении концентрации гексилamina от 11 до 44 ммоль/л. При этих концентрациях золя и гексилamina слои пены (высотой 2-3 мм) неустойчивы. Послойное разрушение объемной пены высотой  $H=1 \text{ см}$  из 20% ludox +33 ммоль/л гексилamina + 5

ммоль/л хлорида натрия, (при  $\Delta P = 0,01$  кПа) происходит в течение 50 минут и сопровождается образованием слоя геля толщиной 0,5 см, не разрушающегося в течение нескольких часов. Пена такой же высоты, полученная из 20% золя Iudox + 46,2 ммоль/л гексиламина + 5 ммоль/л хлорида натрия не разрушается в течение 1,5 часа (процесс сопровождается заметным диффузионным укрупнением пузырьков газа). Через 4 часа разрушается не более 1-2 мм пены. Концентрирование гидрофобизатора и твердых частиц в пенных пленках в результате внутреннего разрушения пены изменяет реологические свойства жидкой фазы в исследуемой дисперсной системе и влияет на ее устойчивость. При концентрации гексиламина более 44 ммоль/л устойчивость тонких слоев пены значительно возрастает, что соответствует процессу гелеобразования в изолированной пенной пленке. Устойчивость объемной пены (высотой 1 см и более) может быть обусловлена образованием тиксотропных гелей в процессе концентрирования гидрофобизатора и твердых частиц в пенных пленках в результате ее внутреннего разрушения.

1 R.G.Alargova, D.S.Warhadpande, V.N.Paunov. *Langmuir*, 2004, **20**, 10371–10374.

2 U.T.Gonzenbach, A.R.Studart, E.Tervoort. *Langmuir*, 2006, **22**, 10983–10988.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ГИБРИДНОГО ПОЛИМЕРКРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кабулов Б.Д.<sup>1</sup>, Юнусов Ф.У.<sup>2</sup>, Махмудов Р.Ю.<sup>1</sup>, Вильданова А.Р.<sup>2</sup>, Красиков В.Д.<sup>3</sup>, Шпигун О.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт»

Ташкентского государственного технического университета

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана (Ташкент)

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)

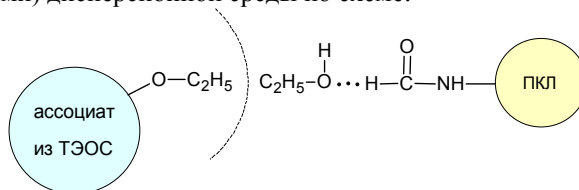
<sup>4</sup>Московский государственный университет

[kabulov@rambler.ru](mailto:kabulov@rambler.ru)

Механизм золь-гель реакций и происходящие при этом процессы структурных перестроек является сложным и недостаточно изученным. В системе происходят сложные взаимодействия как физической, так и химической природы, включающие коллоидно-химические превращения. Знание закономерностей золь-гель процесса важно для регулирования свойств целевых материалов.

Нами рассмотрен вероятный механизм при однореакторном «безводном» золь-гель процессе в реакционных системах, состоящих из тетраэтоксисилана (ТЭОС), поликапроамида (ПКА), гидрохлорида L-лизина (ГХЛ), муравьиной кислоты, используемой в качестве растворителя и катализатора, а также этанола и глицерина, включенных в процесс в качестве добавок.

В нашем случае дисперсионной средой служит образовавшийся полимерный коллоидный раствор, состоящий из формилированного сополимера ПКА и ГХЛ (ПКЛ) связанного водородными связями с этанолом. После добавления в такой раствор ТЭОС и последующего УЗ диспергирования, по всей вероятности, может происходить образование новых ассоциатов из молекул ТЭОС, которые гидрофобно окружаются частицами (доменами) дисперсионной среды по схеме:



Согласно такого предполагаемого механизма процесс зависимости скорости золь-гель превращения ТЭОС можно объяснить теперь за счет плотности доменных слоев вокруг ассоциатов ТЭОС, а именно, чем меньше плотность доменного слоя, тем больше вероятность проникновения к ассоциатам ТЭОС молекул муравьиной кислоты и воды и тем с большей скоростью протекает процесс превращения ТЭОС в золь-гель. При высокой плотности доменного слоя доступ к поверхности ассоциатов ТЭОС для молекул муравьиной кислоты и воды затруднен. Это, по-видимому, и является основной причиной, связанной с более длительным временем гелеобразования для реакционных растворов с повышенным содержанием полимера. В соответствии с таким предполагаемым механизмом можно считать, что кремнеземная фаза формируется внутри дисперсной среды, состоящей из доменов. При этом силанольные –ОН группы золевых частиц на границе раздела фаз приводят к формированию полимерного слоя ПКЛ по этим группам благодаря образованию водородных связей между Si-OH и C=O группами ПКЛ.



## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ $\text{TiO}_2$ , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Оболенская Л.Н.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Надточенко В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, Россия  
urraa\_2@mail.ru

Частицы дисперсной фазы коллоидного раствора (золя) являются наноразмерными и химически активными. Варьируя состав и дисперсность золя, можно получать наноструктурированные материалы с заданными характеристиками, поэтому золи часто используют, в частности, для получения фотокаталитически активных наноплёнок  $\text{TiO}_2$  на различных подложках, композитов с  $\text{TiO}_2$ , а также для изучения свойств полупроводниковых наночастиц. Однако золи  $\text{TiO}_2$  устойчивы только при низких значениях pH, что существенно ограничивает возможности их изучения и применения. Для стабилизации нейтральных золей  $\text{TiO}_2$  применяют органические полимеры, что делает необходимым их последующее удаление из продукта. Нами было установлено, что при введении в сернокислотный золь  $\text{TiO}_2$  раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  становится возможным доведение pH среды до 8–9 без разрушения золя. Стабилизация золя связана, вероятно, с дезактивацией поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  за счёт образования пероксокомплексов  $\text{Ti(IV)}$ . Недостатком полученных золей было активное разрушение пероксогрупп с выделением  $\text{O}_2$ . Поэтому мы решили попробовать стабилизировать золь  $\text{TiO}_2$  за счёт образования фторидных комплексов  $\text{Ti(IV)}$  – более устойчивых, чем пероксокомплексы. В качестве образцов сравнения были получены золи, стабилизированные неорганическими олиго- и полимерами. Дисперсность золей оценивали по оптической плотности при длине волны 800 нм ( $I_{800}$ ), а фотокаталитическую активность – по константе скорости разложения метилового оранжевого при облучении в видимом диапазоне люминесцентной лампой мощностью 15 (75) Вт ( $k_{\text{MeO}}$ ).

Для получения золей 1–3 0.12%-ный сернокислотный раствор  $\text{TiOSO}_4$  и 0.83 М раствор стабилизатора были по отдельности заморожены при  $-21^\circ\text{C}$  и измельчены, после чего их смесь выдерживалась при перемешивании в течение 1.5 ч до перехода в жидкое состояние. Реагенты, использованные в качестве стабилизаторов, и характеристики полученных золей приведены в таблице. Динамика возбуждённых состояний в Золе 1 была исследована методом фемтосекундной лазерной спектроскопии.

Таблица. Характеристики золей 1–3

| № золя | Стабилизатор              | $I_{800}$ | pH   | Длительность хранения без разрушения (при комнатной температуре) | $k_{\text{MeO}} \cdot 10^4$ |
|--------|---------------------------|-----------|------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1      | NaF                       | 0.099     | 6–8  | 4 дня                                                            | 8                           |
| 2      | $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ | 0.832     | 8–10 | 1 час                                                            | 1                           |
| 3      | $(\text{NaPO}_3)_6$       | 0.568     | 4–6  | 3 часа                                                           | 2                           |

Нейтральный золь 1, стабилизированный за счёт образования фторидных комплексов  $\text{Ti(IV)}$ , превосходит по устойчивости и фотокаталитической активности золи 2 и 3. При дальнейшем подборе условий синтеза представляется возможным получение «фторидных» золей, устойчивых в течение ещё более длительного времени, чем золь 1.

## МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. АГРЕГАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ. ВЛИЯНИЕ СМОЛ.

Курьяков В.Н., Городецкий Е.Е., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И.  
Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия  
kouryakov@ogri.ru

Оптические методы изучения коллоидных растворов являются наиболее адекватными при определении микроструктуры, размеров и формы дисперсных частиц. Динамическое рассеяние света (DLS) [1, 2], основанное на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света, позволяет определять размеры дисперсных наночастиц в интервале от нескольких нанометров до нескольких микрон. Данный метод является бесконтактным, практически не вносящим возмущений в исследуемую среду. Кроме того, он не требует предварительной калибровки с использованием стандартных образцов, отличается высоким быстродействием и точностью. Специальная юстировка

экспериментальной установки позволяет не только исследовать прозрачные образцы, но и измерять размеры частиц в непрозрачных жидкостях, например, в нефтях [3, 4].

Методом динамического рассеяния света была измерена кинетика агрегации в модельных нефтяных системах (толуол-асфальтены-гептан-смолы). Измерения проведены для образцов с различной концентрацией асфальтенов и смол в толуоле при различной степени нарушения устойчивости осадителем (гептаном). Определена пороговая концентрация (Onset point) для всех исследованных образцов. Показано, что смолы могут существенно замедлять процесс агрегации асфальтенов. При этом, влияние смол на порог устойчивости исследованных образцов оказалось не столь существенным, как на скорость агрегации.

1. MicroscopeWorld.ru: Научно-популярный сайт о микроскопии и рассеянии света / <http://www.microscopeworld.ru>
2. ООО Фотокор: российский производитель анализаторов наночастиц методом DLS / <http://www.photocor.ru/>
3. I.K.Yudin, M.A.Anisimov. In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu, A.Hammami, A.G.Marshall). Springer, 2007. P. 439-445
4. Е.Е. Городецкий, В.Н. Курьяков, И.К. Юдин, В.А. Дешабо, В.И. Косов, Д.И. Юдин. *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика (электронный журнал)*. 2012. Вып. 2(6) / <http://oilgasjournal.ru/>

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЁНОК $\alpha$ -WO<sub>3</sub> ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Земко В.С., Колобкова Е.В., Сохович Е.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт(технический университет)  
nvs-86@mail.ru, kolobok106@rambler.ru.

Одним из направлений создания энергосберегающих электрохромных (ЭХ) материалов для приборов, работа которых основана на модуляции светового потока, является разработка получения прозрачных ЭХ материалов на основе органических и неорганических полимеров.

Международная практика изготовления плёнок связана с дорогостоящими методами получения, такими как магнетронное и вакуумное напыление, электрохимический метод катодного осаждения, что сдерживает широкое внедрение в промышленность[1].

Типичные электрохромные системы состоят из пяти функциональных единиц: две проводящие электричество прозрачные стеклянные подложки, катодоокрашиваемый электрохромный рабочий электрод, анодоокрашиваемый или проводящий противозлектрод и электролит. Такие электрохромные окна способны обратимо изменять светопропускание в широкой области спектра, и в частности, в видимой, при приложении низких напряжений(1,5-5,0 В).

В настоящем исследовании разрабатывается золь-гель метод получения электрохромных плёнок  $\alpha$ -WO<sub>3</sub>, что значительно удешевляет технологию производства. В качестве исходных материалов мы использовали порошок карбида вольфрама WC марки CRC030-040 (Германия), отличающийся высокой химической чистотой и однородной дисперсностью (размер зерна 0,7-1,0 мкм), порошок металлического вольфрама W фирмы Wolfram (Германия) и 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> марки ОСЧ.

Методом РФА подтверждено образование пероксвольфрамовой кислоты H<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> [O-O] (ПВК). Методом ИК-спектроскопии (Spekord 200) термообработанных растворов определены оптимальные температурно-временные условия поликонденсации ПВК. В процессе поликонденсации происходит образование полипероксвольфрамовой кислоты (ППВК) – неорганического полимера –W-O-W- состава H<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [O-O], H<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>9</sub>[O-O] и т.д. Упаренные растворы подвергались сушке (капельной или вакуумной), в результате которой образовывался аморфный стеклообразный ксерогель состава (WO<sub>3</sub>\*nH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*mH<sub>2</sub>O). Метод ДСК и ИК-Фурье продуктов сушки показали чувствительность к особенностям разных режимов сушки упаренных растворов и подтвердили влияние различных видов ОН-групп и молекулярной воды на образование алкозелей.

Технология получения электрохромных плёнок  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> состояла из нанесения алкозоля на проводящую подложку состава SnO<sub>2</sub>:F методом центрифугирования, сушкой T=600-800<sup>0</sup>C и отжигом пленок  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> T=1500<sup>0</sup> C с выдержкой в течении одного часа. Толщина пленок составила 200-300 нм.

Полученные плёнки электрода на основе WO<sub>3</sub> и противозэлектрода TiO<sub>2</sub> были использованы в сборке и дальнейшей работе окон размером 5\*5 см<sup>2</sup> ,при общем напряжении системы не больше 5,0 Вольт при токе 1,0мА; 2,0 мА; 3,0мА.

1.Krasnov Y.S., Kolbasov G.Ya . Electrochromism and reversible changes I the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO<sub>3</sub>.// *Electrochimica Acta* , 2004,V.49.P.2425-2433.

## СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) ИЗ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

Яртым А.И., Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В.

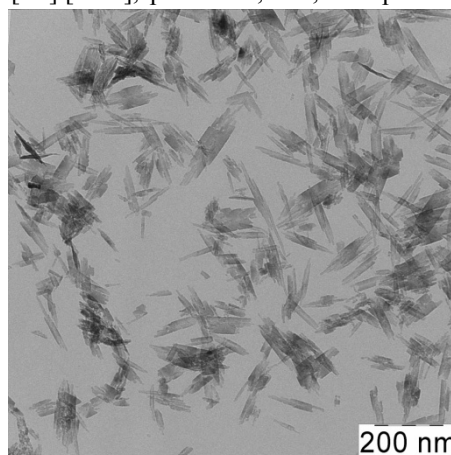
Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
a.g.kalmykov@gmail.com

Кислородсодержащие соединения меди, в частности  $\text{CuO}$ , и композиции на их основе являются широко распространенными катализаторами различных реакций окисления [1]. При этом для синтеза подобных катализаторов особый интерес представляют нанодисперсии кислородсодержащих соединений меди. Такими системами, состоящими из наноразмерных кислородсодержащих соединений меди, являются водные дисперсии  $\text{CuO}$  – золи [2]. Ранее было продемонстрировано, что эти золи можно использовать для получения тонких каталитически активных слоёв на поверхности трубчатых керамических микрофильтрационных мембран золь-гель методом [3].

Данная работа посвящена синтезу гидрозольных кислородсодержащих соединений меди (II) с использованием  $\text{CuCl}_2$  в качестве прекурсора. Этот прекурсор вызывает интерес, поскольку он имеет низкую себестоимость, а также менее опасен при использовании по сравнению с  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Синтез гидрозоль осуществляют методом пептизации. Для этого к 1 М раствору  $\text{CuCl}_2$  добавляли стехиометрическое количество 1 М раствора  $\text{NaOH}$  при температуре  $55^\circ\text{C}$ . Полученный осадок промывали дистиллированной водой и пептизировали 2,45 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Было установлено, что устойчивые гидрозоль получают при мольном соотношении  $[\text{H}^+]:[\text{Cu}^{2+}]$ , равном 0,50-0,85. При этом полученные гидрозоль сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев.

Общая концентрация получаемых золь составила около 0,15-0,20 мас. %. При этом максимальной концентрации удалось достичь при соотношении  $[\text{H}^+]:[\text{Cu}^{2+}]$ , равном 0,75-0,85. Концентрация частиц дисперсной фазы в таких золь составляет 0,10-0,12 мас. %, в то время как концентрация меди в растворённой форме равна 0,08-0,10 мас. % (все концентрации указаны в пересчете на  $[\text{CuO}]$ ). Как видно на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, частицы синтезированных золь имеют форму пластинок, образованных из отдельных кристаллов, которые ориентированы вдоль длинной оси (см. рисунок). Из обработки снимков следует, что наивероятнейшая длина частиц составляет 130 нм, ширина – 35 нм.



Методом макроэлектрофореза установлено, что частицы в золь заряжены положительно.

В дальнейшем планируется определить основные коллоидно-химические свойства синтезированных золь, а также оценить возможность получения функциональных слоёв и покрытий на их основе золь-гель методом.

1. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. Handbook of Heterogeneous Catalysis / 2nd Ed. New York City: Wiley, 2008. 4270 p.
2. О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров. Коллоидный журнал, 2011, **73**, 279-285.
3. О.В. Яровая, А.Г. Калмыков, М.С. Анисимова, В.В. Назаров. Вода: химия и экология, 2012, **7**, 63-71.

## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И МОЛИБДАТО-ВОЛЬФРАМАТОВ ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Матвеев А.С.<sup>1</sup>, Базаров Б.Г.<sup>1</sup>, Харламова Т.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

<sup>2</sup>Томский государственный университет, г. Томск  
AldeBoran91@mail.ru

В данной работе представлены результаты получения допированных алюминием силикатов лантана со структурой апатита  $\text{La}_{9,33+y/3+x}(\text{SiO}_4)_{6-y}(\text{AlO}_4)_y\text{O}_{2+3x/2}$ ,  $y=0, 0,05, 1$ ;  $x=0,33$ , и молибдато-вольфраматов циркония  $\text{ZrMo(W)O}_8$  приготовленных методами механической активации, золь-гель синтеза и соосаждения. Определены кристаллографические, термические характеристики и структуры синтезированных соединений.

Образцы недопированных и допированных алюминием силикатов лантана исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, РЭМ и ПЭМ.

Следует отметить, что увеличение атомного отношения Al/Si сопровождается увеличением объема элементарной ячейки апатита, что свидетельствует о замещении относительно небольших ионов кремния на более крупные ионы алюминия в решетке кремниевого апатита.

Присутствие полос поглощения в области  $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах допированных алюминием образцов обусловлено присутствием ионов алюминия в изолированном тетраэдрическом окружении, что дополнительно подтверждает внедрение алюминия в позиции кремния в решетке апатита. Кроме того, данные ИК-спектроскопии подтверждают обусловленное изоморфным замещением кремния алюминием уменьшение количества катионных вакансий в структуре апатита.

В работе изучена каталитическая активность силикатов лантана в реакции окислительной димеризации метана (ОДМ). Показано, что замещение кремния алюминием, приводит к улучшению каталитических характеристик силикатов лантана в реакции ОДМ. Однако каталитические характеристики в реакции ОДМ образцов аналогичного состава, приготовленных различными методами, заметно различаются. Образцы приготовленные с помощью механической активации, обладают наименьшей каталитической активностью. Каталитическая активность образцов, приготовленных методами золь-гель синтеза и соосаждения, существенно выше, при этом образцы, приготовленные методом соосаждения, показали самую высокую каталитическую активность среди исследованных образцов.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ СЛОЁВ $\text{CuO}$

Джабаров Г.В., Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В.

*Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*  
*a.g.kalmykov@gmail.com*

Оксид меди (II) является распространённым катализатором различных химических реакций, в частности окисления органических соединений [1]. Одним из перспективных путей приготовления катализаторов на основе  $\text{CuO}$  является нанесение тонких слоев оксида меди золь-гель методом на макропористые носители. Ранее уже была показана принципиальная возможность формирования слоёв  $\text{CuO}$  этим методом на поверхности керамических носителей при использовании гидрозолей кислородсодержащих соединений меди [2]. Свойства нанесенного слоя при этом зависят, в том числе, от агрегативной устойчивости используемого золя, которую можно регулировать добавками электролитов.

В качестве объектов исследования использовали стеклянные пластинки и плотные полированные керамические пластины на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , размер которых  $1,0\text{ см} \times 1,5\text{ см}$ . Для нанесения использовали гидрозоль  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , синтезированный по методике, описанной в работе [3]. Концентрация гидрозоля в пересчёте на  $[\text{CuO}]$  составляла  $0,2\text{ мас. \%}$ . Турбидиметрическим методом были определены пороги быстрой коагуляции по электролитам  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , которые составили  $20\text{ ммоль/л}$  и  $12\text{ ммоль/л}$ , соответственно. В качестве добавляемого электролита в данной работе был использован  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы не вносить в систему дополнительных элементов. Концентрация электролита варьировалась от 0 до  $15\text{ ммоль/л}$ .

Нанесение золя на носитель осуществляли погружением носителя в гидрозоль с последующей сушкой при комнатной температуре. Далее образцы обжигали при температуре  $350^\circ\text{C}$  и скорости нагрева  $3^\circ\text{C/мин}$ . Данная температура обжига была выбрана на основании дериватографического анализа, согласно которому разложение солей завершается при данной температуре.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что слой после прокалики состоит исключительно из  $\text{CuO}$ .

Анализ структуры слоёв проводили с помощью оптического микроскопа. Было установлено, что равномерные слои получаются при использовании золя, в который добавлен электролит с концентрацией, близкой к порогу быстрой коагуляции ( $12\text{--}15\text{ ммоль/л}$ ). При этом массовая доля  $\text{CuO}$  на поверхности носителей составила  $\sim 1,0\text{ мас. \%}$ .

В дальнейшем планируется исследовать влияние электролита на процесс нанесения слоёв и покрытий  $\text{CuO}$  на пористые керамические носители и исследовать их характеристики и функциональные свойства.

1. J. Medina-Valtierra, J. Ramírez-Ortiz, V.M. Arroyo-Rojas, F. Ruiz. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **238**, 1-9.
2. О.В. Яровая, А.Г. Калмыков, М.С. Анисимова, В.В. Назаров. *Вода: химия и экология*, 2012, **7**, 63-71.
3. О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров. *Коллоидный журнал*, 2004, **66**, 1-5.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ  $\text{Fe/TiO}_2$  И  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , ОБЛАДАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА**

Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045 г.Иваново, ул. Академическая д.1, Россия  
[t\\_v\\_gerasimova@mail.ru](mailto:t_v_gerasimova@mail.ru)*

В последние годы благодаря уникальным электрическим, фотокаталитическим и магнитным свойствам, а так же возможности широкого практического применения, материалы на основе диоксида титана привлекают особое внимание. Проведенные литературные исследования показали, что диоксид титана, допированный железом, обладает уникальными свойствами и демонстрирует высокую каталитическую активность. Известны работы по применению таких систем при разработке газовых сенсоров, магнитных записывающих устройств, (фото)-катализаторов и др. Кроме того, материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , обладающие высокоразвитой поверхностью и узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высокоинтеллектуальных областях жизнедеятельности человека, таких как преобразование солнечной энергии, в качестве мультифункциональных и фотоэлектрохромных покрытий, материалов спинтроники, фотокатализе, и терапии злокачественных опухолей. Среди современных методов получения данных систем, золь-гель синтез обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов и т.д.

Целью работы являлась разработка методики синтеза гетероструктур на основе диоксида титана, а так же осуществление подбора условий, при которых кристаллические фазы формируются непосредственно в процессе синтеза.

В процессе исследования был разработан способ получения кристаллитов  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{FeO/TiO}_2$ , обладающих магнитными и фотоактивными свойствами, в видимой области спектра. При данном подходе формирование нанокompозита происходит вследствие глубокого взаимного проникновения дисперсных фаз на наноуровне во время протекания реакций золь-гель процесса. Явная новизна данного метода заключается в том, что данные материалы были получены при температуре, близкой к комнатной, без использования стадии прокаливания. Основной задачей работы являлось установление влияния условий синтеза, на морфологию, структуру и свойства, получаемых материалов.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков  $\text{Fe/TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-03-12063, 11-03-00639, 12-03-97511, 12-03-97538.*

**НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ МАССОВОГО СИНТЕЗА НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА**

Лучинина М.А.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[lychinina.m@gmail.com](mailto:lychinina.m@gmail.com)*

Изотропные наночастицы диоксида титана являются перспективными фотокаталитическими материалами, обладающими большей эффективностью по сравнению с анизотропными. Это может быть связано с большим временем жизни электронов и дырок в изотропных полупроводниковых структурах, а так же с большей степенью разделения зарядов в таких материалах. Ранее нами был проведен синтез наностержней диоксида титана, с использованием процесса самосборки гликолятов титана в одномерные наноструктуры. Исследование фотокаталитической активности наностержней диоксида титана показало их большую эффективность при фотодеструкции красителя метилового оранжевого по сравнению с порошком Nombicat. Вместе с тем, спектральная область фотокаталитической активности наностержней диоксида титана может быть существенно расширена на видимую область путем создания на их основе

нанокompозитов с привитыми наночастицами золота, обладающими эффектом поверхностного плазмонного резонанса и дополнительно поляризующими фотовозбужденные состояния диоксида титана. Разработка методов массового получения таких наногетероструктур, делающих их доступными для широкого применения в экологическом катализе и при получении водорода является актуальной задачей. Целью данной работы являлось разработка нового подхода для массового синтеза наностержней диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра. Особенностью предлагаемого метода синтеза являлось сочетание процесса самоорганизации гликолятов титана в стержнеобразные структуры и полиольного восстановления ионов золота и серебра при получении нанокompозитов. В качестве реакционной среды был использован раствор поливинилпирролидона в этиленгликоле, в котором ПВП выполнял функцию дополнительного темплата, что позволило управлять размерами наностержней. В данный раствор был добавлен тетраизобутилат титана при соотношении ЭГ/ПВП /ТИБТ 100:1:1 и систему нагревали до 170°C. В горячий гомогенный раствор для получения нанокompозитов добавляли растворы  $\text{HAuCl}_4$  или  $\text{AgNO}_3$ . Итогом синтеза были стержневидные наночастицы с размещенными на их поверхности квантовыми точками золота или серебра. По данным электронной микроскопии: длина наностержней 20-15 мкм, толщина 0,5-1 мкм, размер наночастиц золота и серебра 80-100 нм. Часть полученных порошков наностержней была отожжена при температуре 500°C в течение 2 часов. Материалы были охарактеризованы методами РФА, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Приведены результаты влияния наночастиц золота и серебра на поверхности наностержней из диоксида титана, на фотокаталитическую активность в реакции разложения метилового оранжевого в водном растворе. Наиболее высокие показатели фотокаталитической активности продемонстрировали покрытием титановые наностержни с золотыми наночастицами на поверхности.

#### ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА

Кучер Я.Ю.<sup>1</sup>, Гуртовой Д.В.<sup>2</sup>, Михальчук В.М.<sup>1</sup>, Лыга Р.И.<sup>1</sup>, Жильцова С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

<sup>2</sup>Отделение радиационной безопасности Донецкого областного клинического территориального  
медицинского объединения, Донецк, Украина  
lygarita@mail.ru

Получение полимер-неорганических нанокompозиционных материалов открывает широкие возможности для модификации структуры полимерной матрицы при небольшом количестве неорганического наполнителя. В таких системах происходит комбинирование свойств обеих фаз, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Например, эпоксидно-силоксановые нанокompозиты характеризуются адгезионной прочностью, стойкостью к истиранию и воздействию агрессивных сред, поэтому их часто используют в качестве защитных и антикоррозионных покрытий. Зачастую композиты на основе эпоксидных соединений и алкоксидов кремния получают с использованием золь-гель метода и аминного отверждения эпоксидной составляющей. В случае использования продуктов гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния, модифицированных амино-группами, будет происходить образование дополнительных ковалентных связей между ними и полимерной матрицей, что, в свою очередь, отразится на свойствах синтезируемых композитов.

Поэтому целью данной работы было получить прозрачные нанокompозиты аминного отверждения на основе циклоалифатической эпоксидной смолы EPONEX 1510 и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) золь-гель методом и оценить возможность их использования в качестве защитных покрытий для алюминиевых сплавов. Золь полисилоксановых частиц получали гидролитической поликонденсацией АПТЭС. Для отверждения EPONEX 1510 использовали аминный отвердитель Jeffamine T403. Сканирующей электронной микроскопией и элементным анализом доказано образование частиц, размеры которых составляли 110-220 нм при содержании наполнителя в пересчете на  $\text{SiO}_2$  0,5 – 3,0 мас.% (относительно эпоксидной смолы в композите).

Установлено, что использование наполнителя в указанном диапазоне концентраций практически не влияет на устойчивость эпокси-аминного полимера к термоокислительной деструкции: максимальная скорость процесса высокотемпературного окисления и температура максимальной скорости потери массы образцом (дериwатографические исследования) остаются на уровне исходного эпоксидного полимера.

Покpытия на основе изучаемых эпоксидно-силоксановых композитов обладают хорошей адгезией к металлическим поверхностям. Изучение антикоррозионных свойств композиционных покрытий (толщиной 10 мкм), полученных на закрытой и открытой поверхности алюминиевого сплава Д16,



проводили потенциодинамическим методом. Установлено, что при использовании таких покрытий сила тока коррозии подложки снижается на 1-3 порядка, а эффективность антикоррозионной защиты сплава зависит от содержания наполнителя в системе и способа отверждения эпоксидной составляющей на поверхности субстрата и в некоторых случаях составляет более 99 %.

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В СТРУКТУРУ NASICON НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ БУТАНОЛА

Данилова М.Н., Крылова А.С., Кириченко О.А.\*, Пылинина А.И., Курилкин В.В.

Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

\*Московский педагогический государственный университет, Москва, ул. М. Пироговская, 1  
pylinina@list.ru

Соединения со структурами типа NASICON в настоящее время вызывают повышенный интерес благодаря уникальным физическим и физико-химическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, высокая ионная и смешанная ионно-электронная проводимость. Последнее десятилетие они интенсивно исследуются в связи с широкими перспективами их использования в качестве катализаторов селективного окисления – восстановления различных субстратов [1-3]. Целью настоящей работы было изучить влияние способа введения ионов серебра в структуру фосфатов типа NASICON, приготовленных методом золь-гель, на их физико-химические свойства и активность в реакциях превращения изобутанола.

В работе были исследованы образцы серебросодержащих твердых электролитов типа NASICON, в которые серебро вводилось различными методами: на стадии золь-гель методом (ЗГ), ионного обмена (ИО), методом пропитки (П) базового Na-Zr-фосфата (NZP). Помимо кристаллических образцов были ( $T_{\text{кон. синтеза}} = 950^\circ\text{C}$ ) исследованы аморфные образцы того же состава ( $T_{\text{кон. синтеза}} = 300^\circ\text{C}$ ).

Все полученные кристаллические образцы были охарактеризованы с помощью РФА, который подтвердил принадлежность полученных фосфатов к NZP.

Удельную поверхность аморфных и кристаллических образцов определяли по тепловой десорбции азота. Каталитическая активность синтезированных фосфатов была исследована в превращениях изобутанола в каталитической установке проточного типа газохроматографическим анализом продуктов.

Результаты каталитической активности серебросодержащих NZP приведены в таблице.

**Таблица.** Характеристики каталитической активности образцов Na – NZP (1), Ag – NZP (2), Ag – NZP<sub>обм.</sub> (4), Ag – NZP<sub>нанес.</sub> (5) с конечной температурой синтеза  $T = 900^\circ\text{C}$  и Ag – NZP (3) с конечной температурой синтеза  $T = 300^\circ\text{C}$ :  $\Sigma W_{380}$  – суммарная конверсия изобутанола, %; S – селективность в отношении дегидратации, %; N – выход изобутена, ммоль/(г\*ч);  $E_a$  – экспериментальные энергии активации реакции дегидратации и дегидрирования соответственно, кДж/моль;  $\ln N_0$  – предэкспоненциальный множитель

| № образца | $\Sigma W_{380}$ | S   | N <sub>бут</sub> | $E_a^{C=C}$ | $\ln N_0^{C=C}$ | $E_a^{C=O}$ | $\ln N_0^{C=O}$ |
|-----------|------------------|-----|------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|
| 1         | 15               | 95  | 31,2             | 92          | +0,3            | -           | -               |
| 2         | 54               | 100 | 109              | 44          | -7,9            | -           | -               |
| 3         | 93               | 85  | 210              | 53          | -4,8            | 35          | -10,6           |
| 4         | 43               | 79  | 82,9             | 79          | -1,4            | 37          | -10,0           |
| 5         | 44               | 89  | 79               | 60          | -4,9            | 70          | -6,3            |

Из таблицы видно, что способы приготовления существенно влияют на активность и селективность превращения изобутанола. В зависимости от способа введения ионов серебра в структуру NZP-фосфата активности в дегидрировании спирта можно увеличить в 3-7 раз. Установлено, что изменение селективности процесса превращения изобутанола в зависимости от конечной температуры обработки, связано с блокированием каналов проводимости с ионом-модификатором  $\text{Ag}^+$  новой фазой фосфата циркония  $\text{Zr}_{2,25}(\text{PO}_4)_3$ .

1. А.И. Пылинина, И.И. Михаленко//Журн.физ.химии. 2013. Т.87. №3. С. 391-395

2. O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina, N.V. Dorofeeva, A.N. Salanov, A.I. Boronin//Appl. Cat. A: General. 2008. Т. 344. № 1-2. С. 142-149.

3. А.И. Пылинина, И.И. Михаленко, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, В.И. Петьков//Журн.физ.химии. 2010. Т.84. №3. С. 465-470

## НОВЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАН-СИЛЕСЕСКВИОКСАНОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Французова Ю. В., Хорошавина Ю. В., Николаев Г. А.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева"  
Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1.

[julfran@yandex.ru](mailto:julfran@yandex.ru)

Гибридные полиорганосилоксан-силсесквioxановые молекулярные композиты представляют собой материалы, включающие в свой состав линейные кремнийорганические полимеры  $(CH_3RSiO_{2/2})_n$  или  $D_n$  и стеклообразные трехмерные полисилсесквioxановые сети эмпирической формулы  $(RSiO_{3/2})_n$  или  $T_n$ , где R - алкильная, арильная, арилалкильная группа или гидрид, диспергированные до молекулярного уровня и образующие между собой устойчивые химические связи.

Нами получены блок-сополимеры со структурами  $T_xD_y$ ,  $T_xM_zD_y$  ( $x - 70 \div 250$ ,  $y - 270 \div 1000$ ,  $z - 7 \div 14$ ) и  $T_mM_nD_k^F$  ( $m - 70$ ,  $n - 2 \div 14$ ,  $k - 320 \div 500$ ) путем золь-гель технологии, основанной на проведении реакции согидролиза фенилтрихлорсилана (ФТХС) и триметилхлорсилана (ТМХС) (золь) и последующей поликонденсации продуктов гидролиза с линейным алкил/арилсилоксановым поли/олигомером, приводящей к формированию молекулярного композита, построенного из химически связанных гибкой силоксановой матрицы и жестких блоков полифенилсилсесквioxана (ПФССО), которые не образуют межфазную границу.

Так как гидролизат содержит соединения с функциональностью  $>2$ , далее в процессе гидролитической поликонденсации, как правило, происходит хаотичный рост сложных непрогнозируемых структур, наличие которых может негативно отражаться на ожидаемых свойствах материала из-за неоднородности полимерного состава, и способствующих образованию «перешитого» полимера, что в итоге приводит к невозпроизводимости результатов. Процесс получения блок-сополимера должен ограничиваться образованием относительно невысокомолекулярных разветвленных полимеров, не содержащих гелефракции и образующих жесткий блок, химически связанный с линейным гибким.

Нами разработан синтез блок-сополимеров, в котором реализуются два подхода, позволяющие получать полимерные соединения описанной выше структуры:

1. Понижение функциональности продуктов гидролиза ФТХС за счет замещения части гидроксильных групп на триметилсилильные, или М-звенья, путем согидролиза ФТХС и ТМХС.
2. Формирование в линейном поли/олигомере концевых звеньев сходной с трихлорсиланом химической природы позволяет максимально приблизить его по реакционной способности к ФТХС и, тем самым, обеспечить «привязку» к гибкому блоку продуктов гидролиза при образовании жесткого блока в процессе поликонденсации.

Полученные блок-сополимеры способны к вулканизации по стандартным для силоксановых каучуков методам. Исследованы свойства полученных вулканизатов.

В процессе изготовления вулканизатов и пленок из растворов на основе описанных блок-сополимеров отмечена высокая адгезия к металлическим поверхностям, что позволяет рассматривать полученные материалы как перспективные для разработки покрытий различной функциональности.

## НОВЫЕ ПОЛИМЕТИЛ(ГЕКСАФТОРАЛКИЛ)СИЛОКСАН-СИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Хорошавина Ю.В., Неверовская А.Ю., Французова Ю.В., Николаев Г.А.

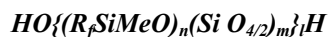
Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева"  
Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1

[julhor@yandex.ru](mailto:julhor@yandex.ru)

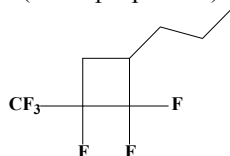
Одним из перспективных направлений в материаловедении последних лет наряду с созданием полимерных нанокомпозитов является получение молекулярных композитов, в которых неорганическая и органическая составляющие объединены в одной молекуле таким образом, что жесткие сегменты в принципе не могут образовывать отдельную фазу. Ожидается, что по сравнению с традиционными в этих композиционных материалах не будет внутренних дефектов в усиливающих жестких элементах, и именно это обеспечит существенное улучшение механических и тепловых свойств композитов.

Основной проблемой создания композитов является фазовое разделение компонентов, а наиболее перспективным способом его подавления нам представляется синтез материалов, в которых жесткие и гибкие сегменты связаны химически.

Нами был синтезирован полиметил(гексафторалкил)силоксан-силикатный композит, представляющий собой гомогенный материал с однородным распределением кремнийорганической и неорганической фазы на молекулярном уровне, общей формулы:



Гибкий блок представляет собой полиметил(гексафторалкил)силоксан формулы  $\sim(R_fSiMeO)_n\sim$ , где  $R_f$ :



Полиметил(гексафторалкил)силоксан-силикатный композит был получен методом золь-гель полимеризации с одновременным синтезом силикатного блока.

С целью усовершенствования структуры «жесткого» фрагмента при проведении золь-гель процесса вводились в различных вариантах триметилсилильные группы. Показано, что композиты, содержащие в «жестком» блоке М-звенья, отличаются более высокой композиционной однородностью.

Синтезированные образцы были исследованы методами ГПХ, ЯМР  $^{29}Si$ , ДСК, ТГА. Полученные данные показывают, что новые материалы обладают высокой термостойкостью.

На основе полиметил(гексафторалкил)силоксан-силикатного композита были получены пленки, отвержденные различными сшивающими агентами в сложных эфирах. Было проведено исследование влияния соотношения молекулярных масс «гибкого» и «жесткого» фрагментов и их массового соотношения в молекулярном композите на упруго-прочностные параметры пленок. Изучение набухания полученных пленок в смеси изо-октан-толуол показало, что по масло-, бензостойкости они не уступают серийным полиметилтрифторпропилсилоксанам.

## ПОЛУЧЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Накипекова А.А., Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.  
 Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
 aidana\_nakipekov@mail.ru

С целью разработки эффективных сорбентов в данной работе проведены исследования физически сшитых криоматериалов на основе композиций самоструктурирующихся природного и синтетического полимеров.

Методом криогенной обработки получены композиты на основе поливинилового спирта и желатина, исследована их сорбционная способность относительно ионов тяжелых металлов. Установлено, что степень сорбции увеличивается с повышением содержания желатина в составе композиционных криогелей. Сорбционная ёмкость криогелей относительно исследуемых ионов металлов выражается в виде следующего ряда:  $Cu^{2+} < Fe^{3+} \sim Cd^{2+} < Ni^{2+} \sim Pb^{2+}$ , что вероятно связано с их координационными числами и радиусами. Результаты исследований свидетельствуют о возможности применения полученных композитов в качестве сорбентов тяжелых металлов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Пилипенко М.С., Иванов Д.А., Кошкин А.В., Петров Н.Х.  
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук (ЦФ РАН), Москва, Россия.  
 avk@photonics.ru

С целью получения высокоэффективных флуоресцентных сенсорных материалов разработана методика быстрого получения прозрачных ксерогелей на основе тетраэтоксисилана. В качестве флуорофоров использовались сольватохромные красители различной природы. Было установлено, что модификация состава геля существенным образом меняет чувствительность сенсорного

материала по отношению к летучим органическим соединениям. Показано, что полученные материалы являются эффективными сенсорами на пары органических соединений (рис.1).

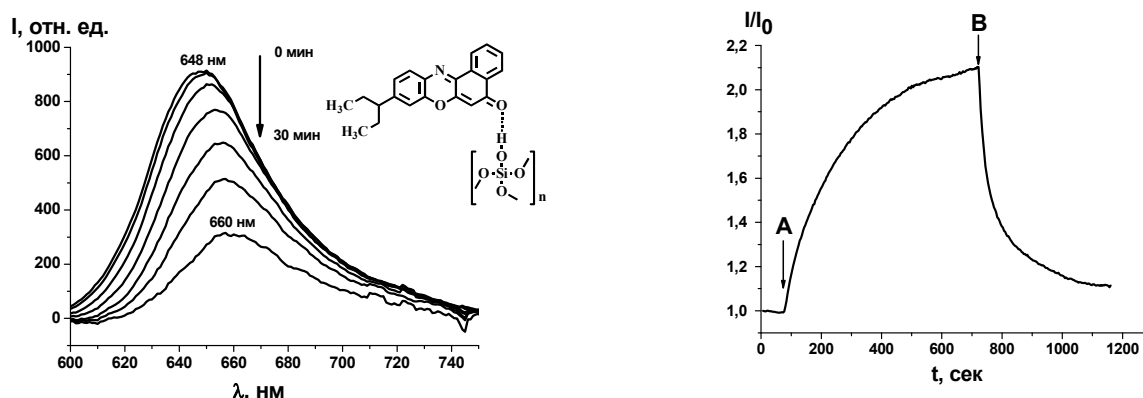
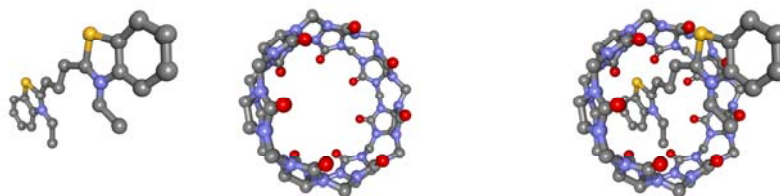


Рис. 1. Изменения в спектре флуоресценции образца геля, содержащего Нильский красный ( $c = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) при высыхании (слева). Кинетика отклика образца ксерогеля, содержащего Нильский красный ( $c = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) на насыщенные пары ацетона. Стрелками указаны моменты начала (А) и окончания (В) экспозиции. Длина волны регистрации флуоресценции 645 нм (справа).

Разработанная методика синтеза была использована для получения прозрачных ксерогелей, содержащих устойчивые супрамолекулярные комплексы кукурбитурила с 3,3'-диэтилтиакарбоцианин иодидом (DTCI).



Методами флуоресцентной спектроскопии проведены сравнительные исследования фотофизических свойств комплексов в растворе и матрице геля

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА $\text{SiO}_2/\text{Au}$ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЕННО-РЕЗОНАНСНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ

Давыдова О. И., Агафонов А. В.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

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

Золотые наночастицы (ЗНЧ) с контролируемыми геометрическими и оптическими свойствами являются объектом интенсивного изучения вследствие возможности их использования в качестве эффективных оптических преобразователей биоспецифических взаимодействий. Оптические свойства ЗНЧ определяются их плазмонным резонансом, локализованным в широкой области – от видимой до инфракрасной (ИК) в зависимости от размера и формы частиц. Золотые наностержни имеют два максимума резонансного поглощения в видимой и в ближней ИК области (750-1500 нм), соответствующие возбуждению плазмонных колебаний поперек и вдоль главной оси стержня-эллипсоида соответственно. Способность поглощать ИК излучение в ближнем диапазоне – «окне прозрачности биоткани» делает их идеальным средством для фототермальной терапии[1]. Однако облучение наночастиц резонансными нано-секундными ИК-импульсами может приводить к их деградации уже после первого импульса[2]. Внесение золотых наночастиц в матрицу нанопористого  $\text{SiO}_2$  позволит увеличить устойчивость золотых дисперсий в выбранном режиме облучения. Кроме того, слой  $\text{SiO}_2$  создает химически инертную частицу с контролируемой пористостью, обеспечивающей возможность функционализации частиц биомолекулами и лекарственными препаратами. Целью работы было получение устойчивых коллоидных дисперсий золотых наностержней в матрице мезопористого диоксида кремния. Синтез золотых наночастиц проводили восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  триэтилборгидридом лития в изопропиловом спирте в присутствии 3-тримеркаптопропилтриметоксисилана (MPS). MPS выполнял роль антиаглогента коллоидных частиц на начальном этапе синтеза, затем в ходе гидролиза обеспечивал покрытие золотых наночастиц двуокисью кремния в коллоидной фазе.

В результате были получены коллоидные растворы наностержней длиной 320 и 120 нм, с осевым соотношением (отношением длины стержня к диаметру) равным 10, поглощающие в ИК области спектра при 1450 нм, имеющие плазмонный резонанс в видимой части спектра при 526 и 536 нм. Оболочка золотых наностержней из диоксида кремния имела мезопористую структуру со средним размером пор 4 нм с объёмной долей 48%. Показана возможность варьирования условий синтеза для получения частиц заданного размера и осевого соотношения, сдвигающего максимум резонансного поглощения в желаемую область спектра.

1. Л.А. Дыкман, В.А. Богатырёв, С.Ю. Щёголев, Н.Г. Хлебцов. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение*, М.: Наука, 2008, 319 с.
2. E.Y. Hleb, D.O. Lapotko. *Nanotechnology*, 2008, **19**, 355702.

## ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР/НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ И ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Рузимурадов О.Н., Мирхамитова Д., Ярбеков А.Э., Саидов К., Нурмонов С.  
*Туринский политехнический университет г.Ташкент, 17, ул.Малая Кольцевая,  
Ташкент, 100095, Узбекистан*

В работе представлены данные по разработке синтеза функционализированных наноструктурных гибридных композиционных материалов, диспергированных на нанометровом уровне. Мы надеялись достичь специального приготовления систем, в которых полимер, неорганическая фаза и требуемые межповерхностные агенты синтезируются в одном объёме с использованием золь-гель процесса.

Проанализированы способы формирования органико-неорганических сетчатых гибридов со взаимопроницающими сетками. Основное внимание уделено золь-гель методам синтеза, в том числе темплатным процессам, протекающим в условиях строгой стереохимической ориентации реагентов, интеркаляции полимеров в пористые матрицы. При этом существенное значение имеют условия протекания процесса: использование катализаторов, в том числе полимерного типа; природа алкоксигруппы; использование алкоксидов смешанного типа; формирование в процессе гидролиза оксо- или алкоксокластерных структур.

Рассмотрены структура, механизм роста и свойства силоксановых нанокомпозитов, содержащих кремниевую, титановую, а также смешанную титано-кремниевую фазы.

Применение современных адсорбционно-каталитических систем приведенные в данной работе на основе наноразмерного мезопористого силикагеля и окиси титана позволяет достичь глубокой конверсии органических, в том числе фенольных соединений вплоть до углекислого газа и воды с высоким выходом. Особого внимания заслуживает возможность использования наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , что позволяет существенно изменять направление и скорость химических процессов. Многогранность свойств кластерных и частиц, синтезированных в работе, позволяет использовать их в процессе глубокого окисления фенольных соединений. Успешное применение подобных систем дает возможность их систематического исследования, включающего физико-химический анализ особенностей формирования, морфологии, структуры и состояния наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , особенностей адсорбции субстратов и продуктов реакции на поверхности синтезированных наночастиц, изучение кинетики и механизма реакции.

Проведенные в работе физико-химические исследование и анализ наноструктурированных систем позволяет проводить их направленный синтез с заранее заданными свойствами. Синтезированная каталитическая система полимер-темплатированная  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  обеспечивает высокую скорость окисления фенольных загрязнителей, эффективное окисление широкого спектра соединений с различными функциональными группами, имеет низкую стоимость и продолжительный срок службы без заметной потери каталитических свойств, а также обладает высокой механохимической прочностью к каталитическим ядам.

## СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЬБУМИНА НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ДЛЯ БИМЕДИЦИНЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ

Бычкова А.В., Колганова М.Н., Пронкин П.Г., Татиколов А.С., Розенфельд М.А.  
*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия  
anna.v.bychkova@gmail.com*

В последние годы активно развиваются такие области применения магнитных наночастиц (МНЧ) как векторная доставка лекарственных препаратов к клеткам-мишеням, гипертермия, клеточная и молекулярная сепарация и др. К покрытиям на поверхности МНЧ предъявляется ряд требований:

биосовместимость, предотвращение агломерирования наносистем в дисперсии, обеспечение локализации наносистем в целевых областях, прочное закрепление на поверхности МНЧ и др. [1]. Покрытия на основе белков представляются наиболее перспективными по причине наличия у них широкого спектра функций. Сохранение нативной структуры сывороточного альбумина при его иммобилизации на поверхности МНЧ обеспечивает гемосовместимость покрытия и раскрывает возможности использования его для контролируемой доставки лекарственных препаратов.

В рамках работы с применением свободнорадикального способа закрепления белков на поверхности наночастиц магнетита [2] были получены покрытия из сывороточного альбумина. Магнитные наночастицы синтезировали методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в водной среде в щелочной среде с последующей электростатической стабилизацией. В качестве инициатора генерации свободных радикалов на поверхности МНЧ использовали пероксид водорода. Контроль устойчивости покрытий проводился по конкурентному вытеснению альбумина с поверхности МНЧ фибриногеном, которое сопровождается образованием кластеров микронных размеров [3]. Путем магнитной сепарации удалось значительно уменьшить количество свободного белка в реакционной системе. Для доказательства сохранения белком нативных функциональных свойств был использован метод спектрально-флуоресцентных зондов. Сравнительная оценка степени взаимодействия зонда и белка в образцах осуществлялась в терминах эффективной концентрации белка. Сделаны выводы о 50%-ном связывании белка покрытия с флуоресцентным красителем. Сохранение белком в составе сшитого покрытия функциональных свойств свидетельствует в пользу биосовместимости покрытия и возможности использования его для доставки лекарственных препаратов [4].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31196 мол. а.*

1. А.В. Бычкова, О.Н. Сорокина, М.А. Розенфельд, А.Л. Коварский. *Успехи Химии*, 2012, **81**(11), 1026-1050.
2. Пат. 2484178 РФ, приоритет от 08.09.2011. М.А. Розенфельд, А.В. Бычкова, О.Н. Сорокина, А.Л. Коварский, В.Б. Леонова, С.М. Ломакин, Г.Г. Макаров
3. А.В. Бычкова, М.А. Розенфельд, В.Б. Леонова, О.Н. Сорокина, С.М. Ломакин, А.Л. Коварский. *Коллоидный журнал*, 2013, **75**(1), 9-16.
3. А.В. Бычкова, П.Г. Пронкин, О.Н. Сорокина, А.С. Татиколов, М.А. Розенфельд. *Коллоидный журнал*, 2014, **76**(4), 1-9.

## A FACILE PREPARATION OF HETEROSTRUCTURED N- and Sr-CODOPED TiO<sub>2</sub> PHOTOCATALYST WITH MACROPOROUS

Olim N. Ruzimuradov<sup>a,b</sup>, Suvon Nurmonov<sup>b</sup>, Kazuki Nakanishi<sup>c</sup>, Ralf Riedel<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Turin Polytechnic University in Tashkent, 17 Malaya Kolsevaya, 100095 Tashkent, Uzbekistan, e-mail: [ruzimuradov@rambler.ru](mailto:ruzimuradov@rambler.ru).

<sup>b</sup>Department of Chemistry, National University of Uzbekistan, 15 Vuzgorodok, 100174 Tashkent, Uzbekistan.

<sup>c</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa, Sakyo-ku, 606-8502 Kyoto, Japan.

<sup>d</sup>Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 23, 64287 Darmstadt, Germany

Development of bimodal porous metal oxide materials, including titania with crystalline framework and doped with either anions or cations, which showed great interest for their potential in improving photocatalytic activity for environmental remediation and energy conversion purposes are actual. The enhancement in photocatalytic activity of meso-macroporous titania was observed due to the increasing photoabsorption efficiency and efficient diffusion of molecules caused by the macropores. Although the macroporous channels could serve as light-transfer paths for the distribution of photon energy onto the large surface of inner photoactive mesoporous frameworks, a substitutional doping in the meso-macroporous titania showed an improvement in visible-light photocatalytic activity.

Most recently, we have developed a facile route for the formation of hierarchically porous TiO<sub>2</sub> and nanocrystalline perovskite monoliths ATiO<sub>3</sub> containing alkaline-earth ions by impregnation of alkaline earth metal ions into the original hierarchically porous TiO<sub>2</sub>, followed by calcination. This method offers the flexibility in the preparation of various porous titania-based perovskite monoliths simply by changing the kind of metal ions. The resulting hierarchically porous monoliths have high porosity and are strong enough to be available for applications in the field of photocatalysis, catalyst supports and so forth. As the next step, we have also extended the above-mentioned process to other functional mixed metal oxide materials and explore the applications of the hierarchically porous monolithic oxides.



In this work, we report the facile preparation of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  and N and Sr-codoped  $\text{TiO}_2$  monolithic materials with well-defined macroporous structures. Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  was prepared by a simple two-step process: (i) preparation of hierarchically porous  $\text{TiO}_2$  monolith using sol-gel process and (ii) annealing porous  $\text{TiO}_2$  under ammonia flowing at different temperatures. In the case of N and Sr-codoped  $\text{TiO}_2$ , we first prepared metal-doped titania by impregnation of Sr and La ions into hierarchically porous  $\text{TiO}_2$ , followed by calcinations and then annealing of formed metals-doped titania under ammonia flow.

The resulting monoliths (N-doped  $\text{TiO}_2$  and N and Sr-codoped  $\text{TiO}_2$ ) exhibited a bicrystalline framework with well-defined macroporosity. The phase composition, crystal structure and morphology of the final product were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The formation of O–Ti–N bonds in the bimodal porous N-doped  $\text{TiO}_2$  was confirmed by XPS. Adsorption and photocatalytic activity of the resulting samples were evaluated by measuring the decrease in concentration of organic dyes after adsorption in the dark and photodegradation process under UV-Vis light irradiation, respectively.

*This work was supported by FAME Erasmus Mundus Master Program*

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Чернова Е.В., Карбань О.В.<sup>1</sup>

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>1</sup>Физико-технический институт Уральского отделения РАН

Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Кирова, 132

ppfedorov@yandex.ru

Методом соосаждения из водных растворов синтезированы прозрачные гели фторидов как гексагональной ( $\text{NdF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ , структурный тип тисонита), так и кубической ( $\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Bi}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Yb}$ , структурный тип флюорита) сингоний. По данным СЭМ, ПЭМ и АСМ установлено, что прозрачные гели имеют иерархическую структурную организацию: первичные наночастицы размером 20–30 нм образуют агломераты размером около 100 нм, которые формируют т.н. «скелет» с множественными полостями и каналами размером до сотен нм.

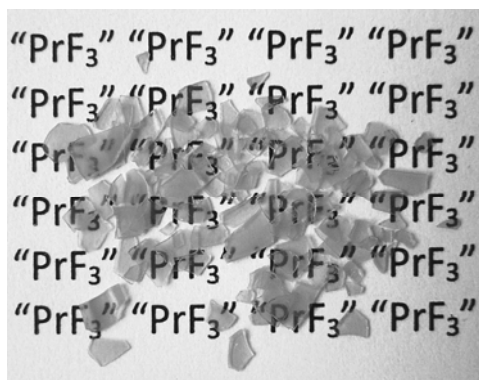


Рис.1. Фотография прозрачных гелей:  $\text{PrF}_3$

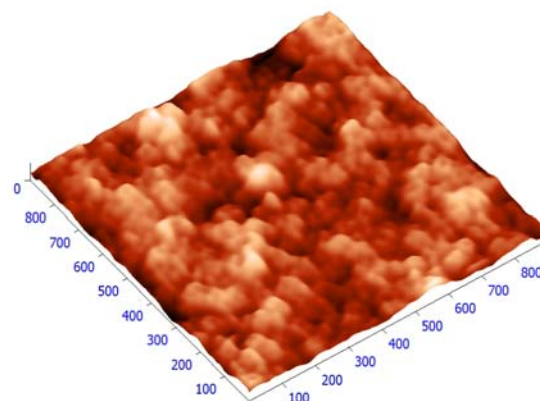


Рис.2.Изображения атомно-силовой микроскопии  $\text{PrF}_3$

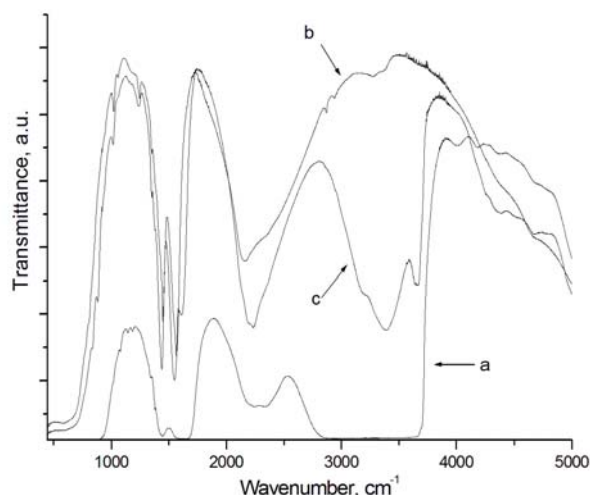


Рис.3. ИК-спектры пропускания геля  $\text{PrF}_3$ :

a - 25°C,

b - 425°C,

c - 25°C после охлаждения на воздухе.

1. С.В. Кузнецов, П.П. Федоров, В.В. Воронов, и др. *Ж. неорг. химии*. 2010, **55**(4), 536-545.

2. М.Н. Маякова, С.В. Кузнецов, П.П. Федоров и др. *Неорг. матер.* 2013, **49** (11), 1242-1246.

3. M.N. Mayakova, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, et. al. *Mendelev Communications*, 2014 (in press).

## HETEROGENEOUS-CATALYTIC SYNTHESIS OF VINYL ACETATE FROM ACETYLENE ON THE BASIS OF NANOCATALYSTS

Fayzullaev N.I.<sup>1</sup>, Muhamadiev N.Q.<sup>1</sup>, Turabdzhanov S.M.<sup>2</sup>, Achilov D.H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan

<sup>2</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

[dtoshmatova@inbox.ru](mailto:dtoshmatova@inbox.ru)

Due to the wide applicability and the prevalence of vinyl acetate in the industry there is a task before the modern chemical industry to develop methods and ways of intensifying the production of vinyl acetate, improve product quality, reduce costs of its production.

An important factor affecting the yield of vinyl acetate is the selection of the catalyst and the method of its preparation.

In this regard, the study of the preparation process of vinyl acetate by acetylation of acetylene in the presence of nanocatalysts  $x\text{ZnO} * y\text{CdO} * z\text{ZrO}_2$ .

The catalyst with the composition  $x\text{ZnO} * y\text{CdO} * z\text{ZrO}_2$  has been synthesized by sol-gel method. For the sol-gel synthesis of nanosized particles water-soluble salts of metals  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Zr}$  were used. Required calculated molar amounts of reactants were dissolved in double distilled water and the gel forming additive was added to it: ethylene glycol and citric acid with molar ratio of 4:1. Then the mixture was stirred at  $80^\circ\text{C}$ , thereby a polymeric gel is formed. After deposition the gel was separated from the solution, washed with double distilled water and dried in vacuum.

The heat treatment of obtained samples has been carried out in the temperature range of  $400 - 1000^\circ\text{C}$  in air atmosphere for 2-4 hours.

X-ray studies of the phase composition of the catalyst was carried out on diffractometer DRON -3M ( $\text{SiK}_\alpha$  - study with a graphite monochromator on the diffracted radiation).

Analysis of the initial materials and products of the synthesis reaction of vinyl acetate was carried out by gas-liquid chromatography.

As a result of identification in the reaction products besides vinyl acetate, ethylidene diacetate, acetone, acetaldehyde, crotonaldehyde, etc. were detected.

On the basis of experimental and literature data various options for kinetic equations acetylation reaction of acetylene were offered and evaluated their adequacy.

## О ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ШТОБЕРА

Сухинина Н.С., Масалов В.М., Емельченко Г.А.

Институт физики твёрдого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

[suhinina@issp.ac.ru](mailto:suhinina@issp.ac.ru)

В результате исследований пористости опаловых матриц, сложенных сферическими частицами диоксида кремния в диапазоне размеров от 70 до 2000 нм, установлено, что плотность частиц диоксида кремния, синтезированных многоступенчатым методом Штобер-Финк-Бона [1], зависит от диаметра частиц и закономерно снижается с его ростом. Для диаметров частиц в интервале 70 – 370 нм плотность слабо меняется и составляет в среднем величину  $1,6 \text{ г/см}^3$ . В интервале диаметров 370 – 1200 нм плотность частиц плавно снижается по экспоненте до значения  $1,42 \text{ г/см}^3$  [2]. На третьем участке в интервале диаметров частиц от 1200 до 2000 нм плотность частиц остаётся постоянной.

Ступенчатое добавление ТЭОС в раствор в процессе синтеза коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  приводит к структуре шара в виде центрального плотного ядра и менее плотных сферических концентрических оболочек. Каждая ступень (цикл) роста образует нарощую оболочку с двухуровневой системой пор толщиной, определяемой массой используемого ТЭОС, которая заканчивается плотным тонким слоем первичных частиц  $\text{SiO}_2$ . Этот слой сглаживает поверхность двухуровневой оболочки, и поверхность шара в конце каждого цикла выглядит гладкой с шероховатостью в несколько нм.

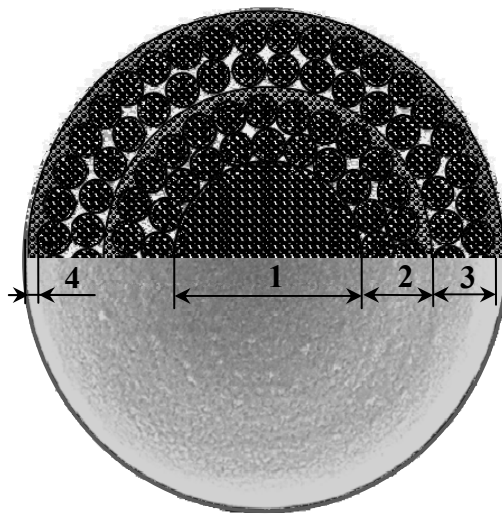


Рис. 1. Оболочечная модель частицы диоксида кремния

На рис. 1 представлена модель частицы диоксида кремния, состоящей из центрального ядра 1, сложенного первичными частицами SiO<sub>2</sub> диаметром 5 – 10 нм, и оболочек 2, состоящих из слоев вторичных частиц 3 (20 – 40 нм), покрытых слоями первичных частиц 4.

Построенная модель структуры шара в форме концентрических оболочек была подтверждена исследованием механизма формирования оболочки «больших» (1000 нм и более) сферических частиц SiO<sub>2</sub> в ходе их многоступенчатого выращивания методом прерванного роста частиц.

1. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.

2. А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Ю.В. Ермолаева, В.М. Масалов, Н.А. Матвеевская, А.В. Толмачев. Материалы для нанофотоники: формирование и свойства наночастиц и наноструктур. – Харьков. Институт монокристаллов, 2010. – 530 с.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF SUPRAMOLECULAR AGGREGATES FORMED BY TAPERED DENDRONS OF DIFFERENT NATURE AND CHIRALITY IN BULK AND IN SOLUTIONS

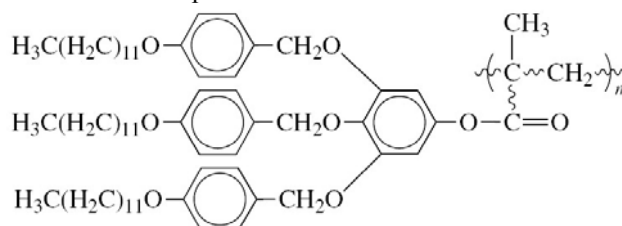
Shcherbina M.A.<sup>1</sup>, Meshchankina M.Yu.<sup>1</sup>, Bakirov A.V.<sup>1</sup>, Percec V.<sup>2</sup>, Chvalun S.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>University of Pennsylvania, Philadelphia, USA

max-shcherbina@yandex.ru

This report is devoted to the comparative analysis of self-assembling of tapered amphiphilic dendrons in bulk state and in solutions. X-Ray structural analysis of dendrons on the basis of gallic acid together with differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy and molecular modeling revealed a rich phase behavior: 1-D smectical layers, 2-D ordered and disordered columnar phases of different symmetry, 3-D crystalline hexagonal phase, cubic primitive, Pm3n and Im3m micellar phases as well as bicontinuous gyroid mesophase of Ia3d symmetry were discovered in such compounds.



However, such variety follows several rather simple rules. To study the general features of self-organization related to the action of weak noncovalent bonds, it is interesting to characterize the structure of supramolecular objects not only in the condensed state but also in solution. To determine the character of mutual interaction and the packing of mesogenic groups, the shape and dimensions of the formed supramolecular aggregates were studied. The effect of the molecular mass of polymers with tapered dendrons as side substituents on their self-assembly ability was studied as well. It was shown that in fresh solutions of a low-molecular-mass polymer, extended piles composed of several molecules are formed. Each molecule form a disc with a diameter of ~4.4 nm, which is similar to the diameter of columnar phase cylinders in the solid state. In solutions of a high molecular-mass polymer, several molecules form a wormlike particle.

We have also conducted comparative analysis of helical supramolecular columnar aggregates formed by the amphiphilic dendrons with chiral dipeptide groups in their cores: L-Tyr-L-Ala, D-Tyr-D-Ala and D-Tyr-L-Ala - OMe. It was revealed that such compounds self-assemble into porous elliptical and circular columns which, in turn, self-organize into centered rectangular columnar or hexagonal columnar 2-D lattice. Solutions of enantiopure compounds contain similar aggregates. Racemic mixtures however do not contain any supramolecular particles due to the formation of D-L dimers.

## ПОЛИМЕРОРГАНИЗОВАННЫЕ ГЕЛИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ, ПОРИСТОСТЬ, СТРУКТУРА

До Тхюи Май<sup>1</sup>, Михаленко И.И.<sup>1</sup>, Куцев С.В.<sup>2</sup>, Михайлина Н.А.<sup>2</sup>, Подзорова Л.И.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия

imikhalenko@mail.ru

Условия зародышеобразования дисперсной фазы и её структурирования в сетку геля имеют существенное значение при получении нанокристаллической керамики.

В данной работе для регулирования размера, формы, текстуры и однородности частиц ксерогелей и затем кристаллического  $t\text{-ZrO}_2$  в золь-гель процесс вводятся добавки синтетического (поливинилпирролидон -ПВП) и природного (крахмал -КР) полимеров.

Цель работы – определить оптимальное содержание полимера для получения пористых и нанодисперсных прекурсоров  $t\text{-ZrO}_2$ , контролируя методом светорассеяния степень агрегированности частиц геля  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в ходе гидролиза  $\text{ZrOCl}_2$  гидроксидом аммония. Ксерогели и кристаллические образцы исследовались методами БЭТ, РЭМ, ДТГ/ДСК. Кислотные свойства ксерогелей  $\text{ZrO}_2$  тестировали по адсорбции пиридина.

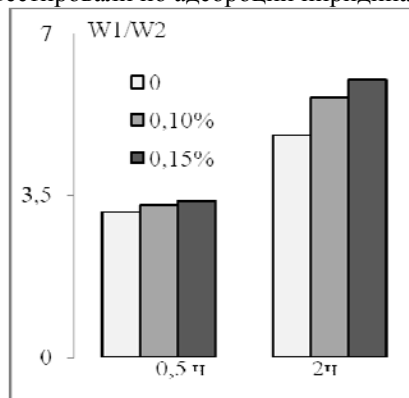


Рис.1

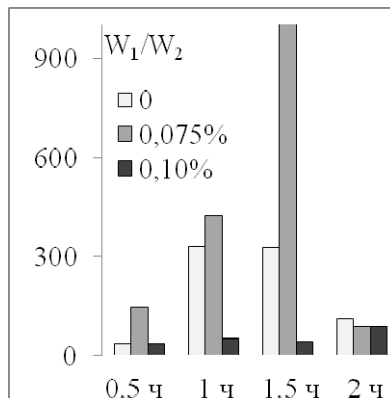


Рис.2

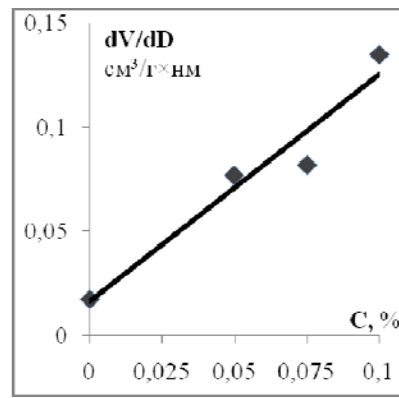


Рис.3

Были получены данные кинетики агломерации частиц гидрогеля в крупные (фракция 1) и малые (фракция 2) агрегаты в ходе 2<sup>х</sup>-часового золь-гель синтеза на основании сравнения скоростей седиментации  $W$ . Отношение  $W_1/W_2 = [d_1/d_2]^2$ , где  $d$ -диаметр агломератов, увеличивается во времени и в большей степени в геле с ПВП (рис.1). Размер частиц ксерогелей  $\text{ZrO}_2$  с ПВП меньше в 3 раза (4-5 нм против 14 нм без ПВП). Полимер способствует образованию пор диаметром  $D = 4\text{-}5$  нм, которых у контрольного образца нет. Оптимальное количество ПВП составляет 0,075 вес.% от массы  $\text{ZrO}_2$ , обеспечивая 2<sup>х</sup>-кратный рост адсорбции пиридина. Тот же оптимум был получен и в случае КР, но с большими отношениями  $W_1/W_2$  (рис.2). Значение  $S_{уд}$  гелей  $\text{ZrO}_2$  с крахмалом составляет 141 м²/г (0,075%) и 39 м²/г без КР, поры имеют диаметр  $D \sim 4$  нм и производная объема микропор  $V$  линейно увеличивается с ростом количества КР (рис.3).

Таким образом, целесообразно вводить в золь-гель синтез  $\text{ZrO}_2$  полимерный компонент для увеличения степени агрегации частиц, пористости,  $S_{уд}$  и кислотности поверхности, что важно как для изготовления циркониевой керамики, так и использования  $\text{ZrO}_2$  в качестве носителя, селективного адсорбента и катализаторов.

## ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ГИДРОКСИАПАТИТ

Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Краев А.С., Родионова А.Н.  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
e-mail: avn@isc-ras.ru

Создание биосовместимых композиционных материалов с регулируемыми свойствами - важная задача химии и физики высокомолекулярных соединений. Особый интерес исследователей вызывают закономерности изменения термодинамических параметров композитов: их знание позволяет целенаправленно влиять на фазовые переходы, термоустойчивость, физическую и химическую деструкцию полимера. С научной точки зрения и в плане практического использования перспективны пленочные материалы, содержащие неорганические частицы гидроксиапатита (ГАП) – минерала  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Биоактивные композиты, основанные на полимерной матрице с наполнителем из гидроксиапатита используются для регенерации костных тканей и при производстве имплантатов нового поколения. В настоящей работе проведен морфологический анализ порошка ГАП, получены пленочные композиты полистирол/гидроксиапатит и исследовано влияние состава композита на фазовые переходы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Методом лазерной дифракции установлено, что основная доля ГАП - частицы с размерами 51-75 мкм. Для определения пористости материала был использован метод низкотемпературной сорбции-десорбции азота. Получено, что удельная поверхность ГАП составляет 62,38 м²/г, суммарный объем пор – 0,113 см³/г. Обнаружено, что 98,5 % азота абсорбировано в порах с диаметром меньше, чем 134,1 нм; средний диаметр пор - 7,22 нм; фрактальная размерность пористого материала - 2,73.



Исследованный гидроксиапатит, а также атактический полистирол ( $M_n=1.4 \cdot 10^5$ , полидисперность  $M_w/M_n=1.64$ ), были использованы для получения пленочных композитов ПС/ГАП. Пленки готовили путем растворения навески полимера в о-ксилоле с последующим введением в эти растворы гидроксиапатита в требуемых пропорциях и поливом полученных смесей на стеклянную подложку. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что для всех изученных полимерных материалов при нагревании наблюдается обратимый фазовый переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и определены температуры стеклования композитов ( $T_g$ ). Выявлено, что введение малых добавок гидроксиапатита снижает температуру стеклования композита по сравнению с исходной полимерной пленкой. Минимальное значение  $T_g$  наблюдается при концентрации ГАП в композите 0.1 мас. %. Такой ход зависимости свидетельствует о пластифицирующем действии небольших добавок  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . По-видимому, частицы ГАП встраиваются между полимерными цепями и ослабляют их взаимодействие, что приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей и снижению  $T_g$ . Дальнейшее повышение концентрации гидроксиапатита в композите увеличивает температуру стеклования. Вероятно, это связано с агрегацией наночастиц наполнителя и усилением взаимодействия молекул ГАП с полимерными макромолекулами. В результате снижается подвижность сегментов цепей ПС, что приводит к увеличению  $T_g$ . Отметим, что аналогичные тенденции наблюдаются также и для характеристических температур начала и окончания фазового перехода.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).*

### СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БЕНТОНИТА

Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Агафонов А.В., <sup>1</sup>Гарасько Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,*

<sup>1</sup>*Ивановская государственная медицинская академия Министерства здравоохранения Российской Федерации, Иваново, Россия*

*E-mail: ova@isc-ras.ru*

В последние годы внимание исследователей обращено к проблеме получения экологически безопасных, гибридных полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатных систем. Полимеры, модифицированные неорганическими наполнителями, приобретают улучшенные физико-химические свойства и могут найти практическое применение в различных областях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов, мембран, а также в биохимии и медицине как матрицы для лекарственных препаратов.

Целью настоящей работы является получение полимерных материалов на основе гидроксиэтилцеллюлозы и бентонита, исследование структуры и биологической активности композитов.

В качестве матрицы для получения композита была выбрана гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ) марки «Klucel», США, с молекулярной массой 250000. Наполнителем служил бентонит марки «Sigma-Aldrich», США.

Удельную поверхность бентонита определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции - десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Водные 2%-ые растворы ГОЭЦ и полимерные системы с бентонитом готовили гравиметрически. Концентрацию алюмосиликатов варьировали от 0,5 до 5 мас.%. Структуру исходных пленок и композитов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta=2-34$  град на дифрактометре ДРОН-2. ИК-спектры пропускания бентонита и поверхности полимерных пленок регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Бактерицидную активность исходных и модифицированных полимерных пленок по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* изучали методом посева «газоном» в чашках Петри.

Обнаружено, что исследуемый образец бентонита можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор ( $S_{уд} = 58 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\Sigma V_{пор} = 0,1012 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц бентонита в матрицу ГОЭЦ и получены пленочные материалы. Выявлено влияние концентрации неорганического наполнителя на структуру гибридных композитов. Установлено увеличение межплоскостного расстояния, размера пакетов и количества плоскостей в пачке до 5-7 в бентоните при введении алюмосиликата в полимер. Совокупность изменений в ИК-спектрах исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ возможно связано с образованием водородных связей между кислородсодержащими группами полимера и активными функциональными центрами базальных поверхностей бентонита Si-OH. Показано, что композиты на основе бентонита и ГОЭЦ обладают биологической активностью. Увеличение содержания бентонита в матрице ГОЭЦ от 0.5 до 5 мас. % усиливает бактерицидный эффект, что находит отражение в росте зоны лизиса вокруг образцов пленок от 8 до 15 мм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р\_центр\_а).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СМЕСИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЕЩЕСТВО

Левитин С.В., Гальбрайт Л.С., Чупина А.А.

Московский государственный университет дизайна и технологии, Москва, Россия

[levitinsv@mail.ru](mailto:levitinsv@mail.ru)

В последнее десятилетие в медицине всё большее внимание уделяется новым перспективным перевязочным материалам, обладающим биосовместимостью с тканями человека и способными ускорить процесс ранозаживления. Особое внимание уделяется полимерным материалам – носителям антибактериальных и лекарственных препаратов с контролируемой скоростью выделения последних. В связи с этим большой интерес представляет исследование возможности получения таких материалов из биосовместимых полимеров.

Цель настоящей работы – разработка способа получения на установке бескапиллярного электроформования нановолокнистого материала из смеси поливинилового спирта и хитозана с ММ 25кДа, содержащего в своём составе антибактериальное вещество. В литературе имеется обширная информация о ранозаживляющих и антимикробных свойствах низкомолекулярного хитозана, однако ввиду низкой ММ такой хитозан не имеет способности к волокну- и плёнообразованию, поэтому в качестве высокомолекулярного компонента, обеспечивающего устойчивый процесс волокнуобразования, был использован синтетический биосовместимый полимер ПВС. С целью определения концентраций растворов, отвечающих требованиям процесса бескапиллярного электроформования полимеров, были исследованы их реологические характеристики в широком диапазоне концентраций.

Осуществить процесс электроформования из растворов с концентрациями хитозана 5% и ПВС 10% не удалось вследствие, очевидно, образования стабильной сетки физических зацеплений. Формование из растворов с более высокой концентрацией хитозана приводило к получению материала с очень короткими волокнами и, следовательно, низкой прочностью.

Установлено, что оптимальным для электроформования является раствор, содержащий 3% хитозана и 3% ПВС в 40%-ной уксусной кислоте с добавкой антибактериального вещества – мирамистина в количестве 0.5% от массы полимеров. Данный раствор имеет начальную динамическую вязкость 5,3 Па·с, а характер наклона кривой указывает на линейное уменьшение динамической вязкости при увеличении скорости сдвига. При таком соотношении компонентов в растворе происходит формирование сетки зацеплений, которая деформируется под действием магнитного поля с устойчивым образованием нитей.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТОВ

Кривошапкин П.В.<sup>1,2</sup>, Мишаков И.В.<sup>3,4</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

[chemicalpasha@mail.ru](mailto:chemicalpasha@mail.ru)

Повышенный интерес к керамическим нановолокнам обусловлен их широким применением. Наиболее перспективными областями применения являются те сферы промышленности, где керамические волокна используют в качестве носителей катализаторов или сырья для производства смешанных катализаторов и армирующих элементов керамических и полимерных материалов. Есть несколько методов производства керамических нановолокон. Их ключевыми недостатками являются высокое потребление энергии и низкое соотношение длина/диаметр волокна. В современном материаловедении получение керамических волокон базируется на трех основных методах: прядение волокон из расплавов, формование волокон из высоковязких золь или гелей и метод пропитки. В литературе описан ряд материалов, которые используются в качестве основы для пропитки (темплата). В большинстве случаев это биополимеры (вискоза, хлопок, шерсть, рами, целлюлоза и др.) и синтетические волокна, в том числе волокна, полученные методом электроспиннинга. Данных по использованию наноразмерных углеродных волокон в качестве темплатов получения оксидных систем крайне мало. Волокна, полученные темплатным методом, отличаются высокой реакционной активностью при адсорбционном взаимодействии с газовыми и жидкими средами, сочетающейся с



химической инертностью, что позволяет использовать их в самых различных сферах. В работе предложен довольно простой и универсальный способ получения керамических нановолокон на основе пропитки углеродных нановолокон различных морфологических типов (перистого, коаксиально-конического и стопчатого). Углеродные нановолокна получены методом химического газофазного осаждения, позволяющим варьировать морфологию и структуру материалов. Для синтеза наноразмерных частиц использовали золь-гель метод, как способ позволяющий достигнуть высокой гомогенизации компонентов в системе, что дает возможность эффективно и равномерно распределить частицы оксида на поверхности УНВ. В итоге получены наноразмерные волокнистые материалы различных составов (Рисунок), изучено влияние соотношения компонентов, активации поверхности и тип УНВ на образующиеся керамические материалы.



Нановолокна оксида алюминия (а), диоксида титана (б), диоксида кремния (с)

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (Интеграционный проект №12-С-3-1019)

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТА

Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>, Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия  
chemicalfox@mail.ru

Среди многочисленных керамических материалов одно из важных мест занимают материалы на основе кордиерита  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ . Отличительное свойство кордиеритовой керамики – низкий коэффициент линейного теплового расширения. Благодаря этому свойству кордиеритовая керамика отлично переносит резкие температурные перепады. Это позволяет использовать кордиерит в самых различных областях техники, например, в качестве термостабильного носителя катализаторов, футеропрочных плит, фильтров и мембран. Преимуществами керамических мембран являются высокая рабочая температура, высокая механическая прочность и долговечность, стойкость к химически агрессивным средам, удобство их регенерации. Для достижения большей производительности используют асимметричные мембраны. Согласно литературным данным, толщина селективного слоя мембраны и средний размер пор являются определяющими параметрами при их использовании в мембранно-каталитических реакторах.

В качестве пористой подложки использовали кордиеритовую керамику. Использование минеральных ресурсов для получения керамики кордиеритового состава позволяет снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на ее основе. В качестве исходных материалов для получения макропористой керамики использовали маложелезистые бокситы, диоксид кремния месторождений Республики Коми, тальк Миасского талькистового месторождения. По данным ртутной порометрии средний размер пор кордиеритовой керамики составляет 10 мкм.

Для получения покрытий кордиеритового состава золь-гель методом в работе использованы органические и неорганические прекурсоры, изучено влияние природы предшественников на температуру фазообразования кордиерита, использованы различные методы сушки образцов, в том числе сушка в сверхкритических условиях (аэрогельная методика).

Использование золь-гель метода синтеза позволяет получать образцы кордиеритового состава с высокими значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с методом осаждения, а применение аэрогельной методики сушки приводит к увеличению данных характеристик в 2 раза по

сравнению с образцами ксерогелей. Основной характерной особенностью аэрогельных оксидов является их чрезвычайно высокая дисперсность и, соответственно, необычно большая величина удельной поверхности. Подобная технология позволяет избежать разрушения структуры пор и получить материалы с малым размером частиц, очень развитой поверхностью, низкой плотностью.

С использованием аэрогельной методики синтезированы порошки кордиеритового состава с малым размером частиц, развитой поверхностью и низкой плотностью. Данные порошки успешно применены для приготовления рабочего слоя асимметричных мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского Отделения РАН (проект № 12-С-3-1019).

### ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРИРОВАННОМ ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Хорошко Л.С.<sup>1</sup>, Гапоненко Н.В.<sup>1</sup>, Крутько Е.Н.<sup>2</sup>, Кулак А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
L\_khoroshko@bsuir.by

Золь-гель синтез позволяет формировать фотокаталитически активный оксид титана,  $\text{TiO}_2$ , как в виде диспергированных частиц, так и покрытий на различных подложках. Для повышения эффективности очистки воды в присутствии ксерогелей  $\text{TiO}_2$  целесообразным, на наш взгляд, может быть использование подложек-носителей с развитой поверхностью, например, структурированных пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [1, 2]. В работе представлены результаты исследования фотокаталитической активности ксерогелей оксида титана, сформированных золь-гель методом на ПАОА с дополнительно текстурированной поверхностью (рис.1а). Золи  $\text{TiO}_2$  готовили путем растворения  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в 96 % этаноле, pH раствора поддерживали равным 2 добавлением концентрированной азотной кислоты. Концентрация оксида титана в растворе составила 33 мг/мл, золь остается стабильным в течение двух недель. Ксерогель  $\text{TiO}_2$  формировали центрифугированием золя с послойной сушкой и окончательным отжигом при температуре 400–450 °С в течение 30 мин. Ксерогели также использовали в качестве маскирующего покрытия при фотолитографии. Тестовая реакция разложения красителя Родамина С в водном растворе при облучении ультрафиолетом показывает повышение эффективности воздействия микроструктурированной пластины ПАОА, содержащей оксид титана и канавки травления, по сравнению с таким же образцом на фольге алюминия (рис.1б).

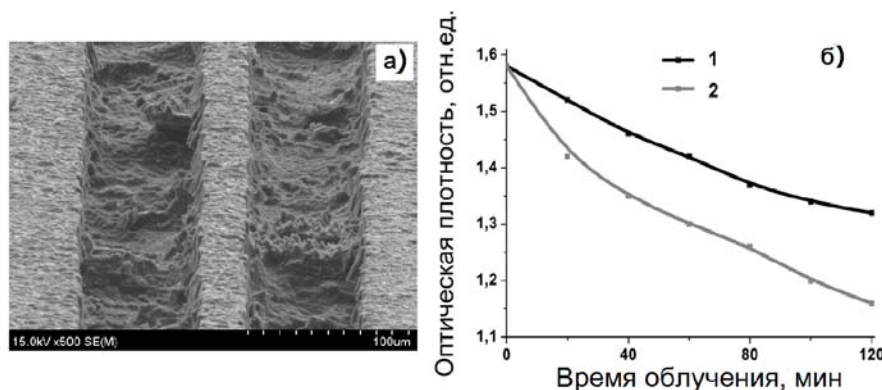


Рис.1. Фотографии ксерогеля оксида титана на структурированной подложке ПАОА (а) и кривые фотокаталитической деструкции Родамина С в присутствии ксерогеля  $\text{TiO}_2$  на алюминиевой фольге (кривая 1) и структурированном ПАОА (кривая 2)

1. N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, N.P. Smirnova, T.I. Orekhovskaya, I.A. Nikolaenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, O.P. Linnik, M.A. Zhukovskii, V.E. Borisenko. *Microelectron. Eng.*, 2012, **90**, 131–137
2. Л.С. Хорошко, А.М. Ашариф, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, В.А. Сокол, Б.С. Колосницын, Н.В. Гапоненко. *Докл. БГУИР*, 2014, **3(81)**, 101–105

## ЗОЛЬ –ГЕЛЬ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОЗОЛЯ $\text{TiO}_2$ И ЕГО НАНЕСЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Виноградов В.В.<sup>1</sup>, Комова Я.М.<sup>2</sup>, Малышева А.А.<sup>2</sup>, Володина К.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

vvv@isc-ras.ru

Актуальным направлением современного материаловедения является получение текстильных материалов, обладающих грязе- и маслооталкивающими, гидрофобными, бактерицидными, термостойкими и кислотостойкими свойствами. Перспективны разработки, связанные с созданием «умного текстиля» проявляющего одновременно бактерицидные и самоочищающиеся свойства. Для этой цели часто применяют материалы на основе кристаллических фаз диоксида титана.

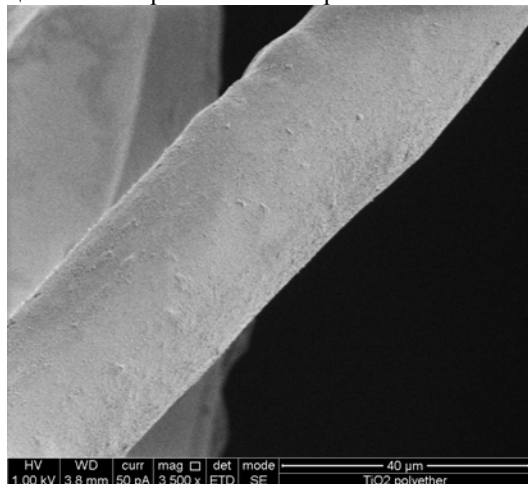


Рисунок 1. СЭМ изображение поверхности полиэфирного волокна, обработанного наночастицами  $\text{TiO}_2$

Основной проблемой нанесения кристаллического гидрозоля  $\text{TiO}_2$  на поверхность синтетических текстильных волокон является плохая смачиваемость. В наших работах мы разработали оригинальный метод, как одновременно решить проблему смачиваемости и прочной фиксации наночастиц диоксида титана на поверхности полиэфирного и волокна, который может быть с легкостью реализован и на других аналогичных системах. Метод заключается в использовании соразтворителя. Гидрозоль, содержащий нанокристаллы  $\text{TiO}_2$ , первоначально смешивается с изопропанолом, а затем с хлороформом. В результате образуется гомогенный золь. Хлороформ растворяет внешнюю поверхность полиэфирного волокна, создавая условия для пенетрации наночастиц в приповерхностный слой волокна. После сушки получается композит с равномерным распределением наночастиц диоксида

титана по всей поверхности волокна (см. рис.1.).

Результатом такого модифицирования оказалась уникальная самоочищающая стабильность полиэфирного волокна, которая сохраняется даже после 20 циклов стирок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538-р\_центр\_a.

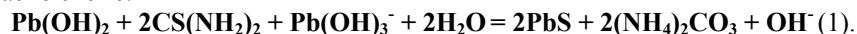
## ПЛАНИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{PbS}$ В СИСТЕМЕ $\text{Pb(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ - ТИОМОЧЕВИНА

Динь З.Т, Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.

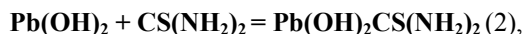
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Татарстан, Россия

gnudktvn@gmail.com

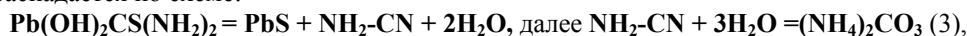
Оптимальная область образования  $\text{PbS}$  определяется растворимостью  $\text{Pb(II)}$  от pH раствора и соединениями, которые присутствуют при определенных значениях pH. Область образования  $\text{PbS}$  находится при pH = 6 – 15 и более. Область образования пленок  $\text{PbS}$  находится при pH = 12 – 14 с максимумом при pH = 12.7 (см. рис. 1) [1]. Механизм образования  $\text{PbS}$  в области pH = 12 – 14 можно объяснить согласно схеме:



Образование пленок  $\text{PbS}$  происходит за счет образования промежуточного комплекса образованного по схеме [1]:



Который распадается по схеме:



Поскольку концентрация в  $\text{Pb(OH)}_2$  в системе  $\text{Pb(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$  низкая (не более  $10^{-5}$  моль/л [1]), то  $\text{Pb(OH)}_2$  в ходе реакции быстро расходуется и восстанавливается за счет большой концентрации  $\text{Pb(OH)}_3^-$  по схеме:



Объединяя схемы 2 – 4 получается схема (1). В работе [2] также показано, что образование пленок PbS происходит за счет осаждения коллоидной фазы PbS.

Общая скорость образования PbS в системе Pb(II)-H<sub>2</sub>O-OH<sup>-</sup> ТИОМОЧЕВИНА (ТМ) при pH = 12 – 14 определяется выражением:

$$V_{PbS} = K_{PbS} \cdot C_{Pb(OH)_2} \cdot C_{S(NH_2)_2} \cdot C_{Pb(OH)_3} \cdot S_{PbS},$$

где  $S_{PbS}$  поверхность PbS,  $K_{PbS}$  константа скорости реакции.

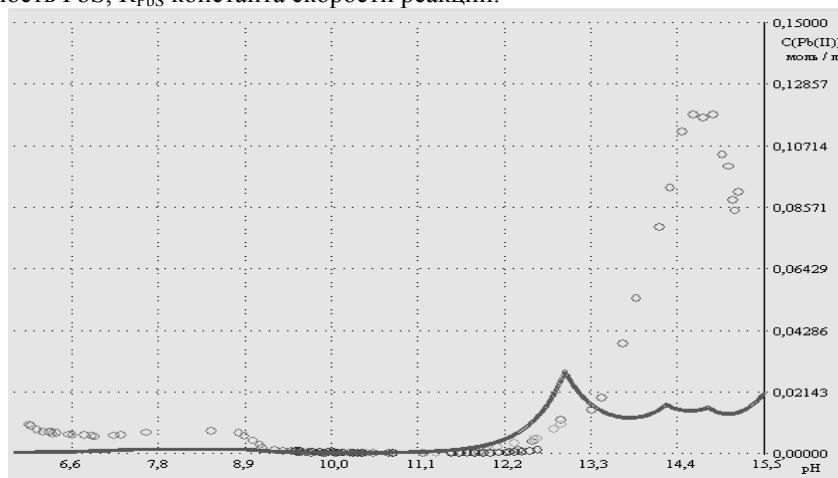


Рисунок 1. Зависимость растворимости Pb(II) от pH раствора в системе Pb(II) - H<sub>2</sub>O - OH<sup>-</sup> при 25°C (кружочки) и расчетная кривая скорости образования сульфида свинца  $V_{PbS} = f(pH)$  в системе Pb(II)-H<sub>2</sub>O-OH<sup>-</sup> ТМ.  $V_{PbS} = f(pH)$  в области pH = 12 – 14 описывается согласно схеме (1)

1. Р.А.Юсупов, О.В.Михайлов. Глубокий ионный обмен в металлосульфидных имплантатах// Казань: Фэн, 2004. 220с.
2. В.Ф. Марков, Л.Н.Маскаева, П.Н. Иванов. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С.217.

## ПОЛУЧЕНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Владимирова С.В., Якубович Е.Н., Иваненко В.И., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского  
научного центра Российской академии наук, (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Россия,  
vladi\_sv@chemistry.kolasc.net.ru

Титанат лития состава Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> со структурой шпинели является одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных химических источников тока. Анодные материалы на основе титаната лития характеризуются высокими значениями тока заряда-разряда, стабильностью в процессе циклирования, высокой остаточной ёмкостью и возможностью заряда аккумулятора при низких («минусовых») температурах, способны обеспечить большое количество рабочих циклов аккумулятора, его взрыво- и пожаробезопасность. К преимуществам использования этого материала относят лёгкость приготовления, низкую себестоимость, а также инертность по отношению к электролиту и отсутствие изменений в структуре при интеркаляции и деинтеркаляции лития.

Вместе с тем, основными недостатками анодного материала на основе титаната лития являются низкие электронная проводимость и ионная диффузия. Для повышения этих показателей необходима разработка методов синтеза, обеспечивающих получение материалов в виде хорошо закристаллизованных нанодисперсных порошков оптимального гранулометрического состава, а также методов их модифицирования гетеровалентными ионами.

Целью работы является разработка условий синтеза Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> золь-гель методом в водных средах в виде монофазных порошков стехиометрического состава с высокой степенью гомогенизации и дисперсности, а также изучение влияния допирования синтезируемого продукта катионами редкоземельных металлов.

С использованием акваоксигидрокомплексов титана(IV) оптимизированы условия синтеза прекурсора титаната лития. Определено влияние температуры и времени синтеза, а также концентрации реагирующих компонентов на гранулометрический состав монофазных порошков синтезируемых материалов. Установлено, что увеличение концентрации катионов металла при

гидрохимическом синтезе прекурсора и повышение температуры обработки суспензии приводит к образованию монофазных наноразмерных порошков узких гранулометрических классов. Увеличение времени синтеза при повышенной температуре улучшает кристалличность порошка. Оптимальная температура гидротермальной обработки водной суспензии составляет 90-95°C при расходе соединений лития 130% от стехиометрии.

Получен монофазный порошок на основе титаната лития состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  со структурой шпинели, характеризующийся высокой удельной поверхностью.

Использование синтезированного продукта в качестве анодного материала обеспечивает высокую удельную электрохимическую ёмкость литий-ионного источника тока, близкую к теоретической, стабильность работы аккумулятора при циклировании в режиме высоких скоростей заряда-разряда.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России Ведущие научные школы (НШ-487.2014.3).*

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОБЪЕМНО ФОРМОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ СОСТАВА АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Кошечкина Е.Д.<sup>1</sup>, Волкова А.В.<sup>1</sup>, Голикова Е.В.<sup>1</sup>, Гребенюк Е.И.<sup>1</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>1</sup>, Шарыпин В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ОАО "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им.С.И. Вавилова", Санкт-Петербург, Россия

katiakosh@gmail.com

Алюмомагниева шпинель (АМШ) благодаря таким своим свойствам как химическая стойкость, температурная и механическая прочность, является перспективным соединением для получения керамических материалов. Алюмомагниева керамика применяется при изготовлении тиглей для плавки металлов, защитных чехлов для термпар, высокотемпературных датчиков и т.п. АМШ также находит свое применение при получении прозрачных поликристаллических материалов.

Для создания гомогенных матриц (ксерогелей) с оптимальными параметрами, такими как плотность, пористость, цельность, для последующих высокотемпературных стадий получения алюмомагниева керамики проводили золь-гель синтез образцов, используя в качестве прекурсоров дисперсии порошков алюмомагниева шпинели и смеси гидроксидов алюминия и магния.

Порошки алюмомагниева шпинели были получены при 800 и 900 °С (длительность термообработки 2 часа) из стехиометрической смеси гидроксидов алюминия и магния. Образование фазы шпинели было подтверждено с помощью рентгенофазового анализа<sup>1</sup>. Удельная поверхность образцов составила 87-93 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц, имеющих сферическую форму, рассчитанный из величин удельной поверхности и определенный с помощью СЭМ<sup>2</sup>, составил 15-20 нм.

Характер межчастичных взаимодействий, определяемых балансом всех действующих между частицами сил, и, следовательно, особенности формирования структуры на стадии гелирования обусловлены как дисперсностью, так и электроповерхностными свойствами исходных компонентов. В связи с этим были исследованы адсорбционные и электрокинетические свойства частиц  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в широком интервале pH на фоне растворов NaCl, а также агрегативная устойчивость гидрозолей АМШ.

В работе также исследовано влияние условий синтеза: pH, содержания твердой фазы, времени и способа диспергирования (перемешивание и ультразвуковая обработка), материала формы отлива, использования высушивающих и стеклообразующих агентов на свойства получаемых ксерогелей. Термическую обработку образцов проводили постадийно в интервале  $t = 60 - 900$  °С. При этом контролировали изменение массы и объемной усадки образцов, кажущейся плотности и пористости, а также фазового состава<sup>1</sup> в случае использования гидроксидов в качестве исходных компонентов. Режимы сушки и термообработки были выбраны на основании результатов синхронного ТГ-ДСК анализа<sup>3</sup>. В результате были получены прочные цельные ксерогели с пористостью < 70%, являющиеся перспективными матрицами для получения монолитных материалов.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»<sup>1</sup>, «Инновационные технологии композитных наноматериалов»<sup>3</sup>, Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии»<sup>2</sup>.

*Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.*

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аксенова С.В., Куншина Г.Б., Иваненко В.И., Локшин Э.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Россия.*

[aksenova@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:aksenova@chemistry.kolasc.net.ru)

Неорганические материалы на основе двойных ортофосфатов лития и переходных металлов со структурой оливина являются перспективными электродными материалами, обладающими высокими рабочим напряжением и электрохимической емкостью.

Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются монофазность, стехиометрический состав и высокая степень дисперсности. Существующие способы синтеза не позволяют в полной мере обеспечить весь комплекс указанных характеристик порошковых материалов.

Целью данной работы являлась разработка способа синтеза монофазных наноразмерных порошков состава  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  - Cu, Ni, Co) узких гранулометрических классов в водной среде.

Оптимизированы условия образования фосфатных комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4\cdot\text{aq}$ , изучен процесс замещения в них протонов гидрофосфатных лигандов на катионы лития с образованием прекурсоров с отношением  $\text{Li}:\text{Ti}:\text{P}=1:1:1$ , а также условия дегидратации этих прекурсоров на синтез монофазных наноразмерных порошков двойных ортофосфатов состава  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Cu, Ni, Co).

Определено влияние температуры и времени синтеза, а также концентрации реагирующих компонентов на гранулометрический состав монофазных порошков синтезируемых материалов.

Изучены фазовый состав, морфология и дисперсность порошков  $\text{LiCuPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  в зависимости от температуры и времени термической обработки синтезируемого целевого продукта.

Предложены технологические решения, обеспечивающие получение кристаллических порошков указанных материалов и предусматривающие регенерацию используемых реагентов.

Разработана и освоена методика измерения электрофизических характеристик катодных материалов.

Определена проводимость полученной керамики на основе порошков синтезированных материалов при 25°C. Установлено, что проводимость материалов на основе порошков  $\text{LiCuPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$  не менее, чем на 2 порядка, превышает проводимость перспективного катодного материала на основе  $\text{LiFePO}_4$ . Разработан способ модифицирования катодных материалов литийпроводящим твердым электролитом состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . В соответствии со спектрами электрохимического импеданса установлено, что композиты  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  характеризуются повышенной ионной проводимостью в сравнении с исходными двойными фосфатами лития и переходного металла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России Ведущие научные школы (НШ-487.2014.3).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА ИТТРИЯ

Авдин В.В., Кривцов И.В., Лымарь А.А., Мнякина А.В., Кацубо Е.А.

*Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия*

[v.avdin@mail.ru](mailto:v.avdin@mail.ru), [avdinvv@susu.ac.ru](mailto:avdinvv@susu.ac.ru)

Оксиды и оксигидроксиды иттрия применяют при производстве люминофоров, сверхпроводников, оптических стёкол, керамических материалов и в качестве допирующих агентов для катализаторов гидрирования и изомеризации олефина, дегидрирования спирта, снижения содержания оксида азота в выхлопных газах. Для достижения максимального эффекта при использовании данных материалов, их частицы должны иметь высокую дисперсность и определённую структуру. Однако методы формирования необходимых структуры и свойств оксидов и оксигидроксидов иттрия разработаны недостаточно ввиду слабой изученности золь-гель процессов, протекающих при гидролизе водных растворов солей иттрия. В работе исследовали морфологические особенности и термическое поведения образцов, полученных гидролизом водных растворов нитрата иттрия, при помощи гидроксида натрия или аммиака, с варьированием концентраций реагентов и скорости их смешивания. Наиболее существенными отличиями обладают образцы, полученные при pH, меньших и больших pH точки нулевого заряда (pH тнз), при использовании различных гидролитических агентов, а также при скоростях формирования гелей, отличающихся на порядки. Повышение концентраций реагентов сказывается в основном на росте дисперсии характеристик образцов.



Установлено, что при проведении золь-гель процесса на воздухе при атмосферном давлении гидроксид иттрия не образуется ни при каких условиях. Анализ методами EDS и MS (продуктов термолитиза) показал, что, несмотря на интенсивную отмывку, в образцах содержится значительное количество нитратов и карбонатов, которые в некоторых случаях удерживаются даже в 2М щёлочи и удаляются лишь при длительном кипячении. Термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза, показывает, что удаление нитратов и карбонатов происходит при температуре свыше 350°C, следовательно, нитратные группы расположены в структуре материала.

Образцы, полученные с использованием сверхнизких скоростей структурообразования отличаются отсутствием чётко выраженных морфологических особенностей, однако именно для данных скоростей гидролиза найдены условия получения материалов, не содержащих нитратов и имеющих наименьшее количество карбонатов. Проведение синтеза при средних скоростях структурообразования с помощью раствора аммиака и  $pH < pH_{тнз}$ , приводит к формированию отделённых друг от друга пластинчатых частиц, толщина которых менее 5 нм. Образцы, полученные в данных условиях, проявляют свойства ионитов, обменивая содержащиеся в них нитрогруппы и карбонаты на другие анионы с соответствующим изменением межплоскостных расстояний. Термическое воздействие не приводит к изменению формы частиц, но позволяет удалить из них нитраты и карбонаты. Такие образцы перспективны для получения наноразмерных материалов на основе оксида и оксигидроксида иттрия [2].

[1] Авдин В.В., Кривцов И.В., Кацубо Е.А., Мнякина А.В. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 2012, **10**, 52–55.

[2] Avdin V.V., Krivtsov I.V., Lymar A.A., Katsubo E.A., Mnyakina A.V., Uchaev D.A. *Book of Abstract of XVII International Sol-Gel Conference*, 2013, 163.

## МИКРОСТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Родионова С.А.<sup>1</sup>, Мельников И.О.<sup>1</sup>, Подобедов Р.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Закрытое акционерное общество «МЕТТЭМ-Технологии», Балашиха, Россия  
sofya.rodionova@gmail.com

В последние десятилетия загрязнение природных источников питьевой воды приобрело угрожающие масштабы. Всё чаще в воде обнаруживаются нетрадиционные загрязнители, среди которых выделяют соединения мышьяка. Перечень стран, для которых актуальна проблема загрязнения природных вод мышьяком довольно велик. Употребление воды, загрязнённой мышьяком, приводит к крайне неблагоприятным последствиям для здоровья человека. При этом традиционные методы водоподготовки, применяемые на водоочистных станциях, не способны обеспечить очистку воды от мышьяка до безопасного уровня. Одним из наиболее перспективных способов решения данной проблемы является доочистка питьевой воды с использованием бытовых водоочистных устройств.

В работе проведено исследование микроструктуры и сорбционных свойств коммерческих материалов в отношении As(V): неорганического гранулированного сорбента (НГС) и гибридных сорбентов (ГС) на основе анионообменных смол (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики сорбентов

| Материал                 | ГС I                           | ГС II                                       | ГС III                         | НГС                                         |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| Тип матрицы              | макропористая                  |                                             | гелевая                        | -                                           |
| Свойства ИС              | сильноосновная                 | слабоосновная                               | сильноосновная                 | -                                           |
| Fe, %                    | 40                             | 25                                          | 30                             | 55                                          |
| Неорганический компонент | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /<br>FeO(OH) | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /<br>FeO(OH) |
| Размер НЧ, нм            | 10-100                         | 10-200                                      | 2-10                           | 10-180                                      |

Методами СЭМ и ПЭМ установлено, что в качестве неорганического компонента в НГС и ГС содержатся оксиды и/или метагидроксид железа. Однако общее содержание железа, а также форма железосодержащих частиц и их размеры различны (табл. 1).

Изучение сорбционных свойств материалов в статических условиях показало, что скорость извлечения As(V) ГС II и НС приблизительно в 2 раза выше в сравнении с ГС I и III. В свою очередь, исследование сорбционных свойств материалов в динамических условиях при варьировании исходной концентрации As(V) (100÷300 мкг/л) и pH раствора (6,5÷8,5), позволило установить корреляции между характеристиками сорбентов и их сорбционными свойствами. Показано, что эффективность извлечения As(V) НГС значительно ниже, чем ГС и зависит от концентрации As(V) и pH раствора. Среди гибридных сорбентов наилучшими сорбционными свойствами характеризуется ГС I на основе макропористой полимерной матрицы с сильноосновными функциональными группами и содержанием Fe 40%. При этом увеличение исходной концентрации As(V) до 300 мкг/л и pH до 8,5 не влияет на эффективность сорбции

As(V), которая варьируется в интервале 90-95% на протяжении исследованного ресурса 13300 о.с. В случае ГС III, имеющего в отличие от ГС I гелевую полимерную матрицу и содержащего на 10 % меньше Fe, наблюдается незначительное снижение эффективности извлечения As(V) из раствора со слабощелочным pH и повышенной концентрацией As(V). ГС II со слабоосновными функциональными группами и содержанием Fe 25% демонстрирует практически 100% эффективность удаления As(V) во всех случаях, но при этом характеризуется самой низкой сорбционной ёмкостью.

### ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ, ДЛЯ ХЕМОСЕНСОРИКИ

Попов В.С.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1,2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[popov.chem@gmail.com](mailto:popov.chem@gmail.com)

Оксид циркония, стабилизированный иттрием, широко применяется в качестве твердого электролита в электролитических датчиках на кислород, так называемых лямбда зондах. Однако, высокие рабочие температуры, а также высокая потребляемая мощность значительно ограничивают возможности применения данного типа сенсоров. Использование тонкопленочных материалов на основе наноструктурированного оксида циркония, стабилизированного иттрием, позволило бы значительно снизить затраты энергии и создать компактные, энергоэффективные сенсоры. Кроме того, в последнее время появились работы, расширяющие возможности применения сенсоров на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием, для детектирования летучих органических соединений и оксида азота (IV). Целью работы являлся синтез через золь-гель технику стабилизированного иттрием оксида циркония на поверхности керамической подложки сенсорного элемента с контактами на лицевой стороне и нагревателем на оборотной и измерение откликов полученного датчика на воздействие газовых смесей с различным содержанием кислорода и летучих органических соединений.

Синтез гидролитически активных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия – проводился путём контролируемого частичного замещения  $C_3H_7O_2$ -лигандов на алкоксильные фрагменты при термообработке раствора ацетилацетонатов соответствующих металлов в изоамиловом спирте. Далее тонкая плёнка полученного раствора методом dip-coating наносилась на поверхность подложки сенсорного элемента, после чего за счёт влаги воздуха происходил гидролиз, а в результате последующей сушки формировалось покрытие ксерогеля. Кристаллизация высокодисперсной плёнки оксида состава 8мол.%  $Y_2O_3$ -92мол.%  $ZrO_2$  на поверхности подложки производилась путём термообработки на воздухе при 500°C в течение 1 часа.

Полученный на поверхности керамической подложки материал охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного элементного микроанализа, рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии. Сенсорный элемент устанавливался в специализированную газовую кювету, в которой при напуске газовых смесей с различным содержанием кислорода и летучих органических соединений при различных температурах сенсорного элемента исследовались отклики путем измерения сопротивления.

Полученные результаты позволяют предложить золь-гель технологию как перспективный подход для создания тонких наноструктурированных слоев стабилизированного иттрием оксида циркония, что могло бы, в частности, представлять интерес для разработки компактных гетероструктурных сенсоров MEMS-типа, предназначенных для детектирования кислорода, летучих органических соединений и оксида азота (IV).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_а, 14-03-00983 А.

### ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МИНЕРАЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОВ

Постнова И.В.<sup>1,2</sup>, Хлебников О.Н.<sup>1</sup>, Семилетова И.В.<sup>1</sup>, Журавель К.В.<sup>1,2</sup>, Щипунов Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

[postnovairina@yandex.ru](mailto:postnovairina@yandex.ru)

Углеводы предложено использовать в качестве темплата при проведении золь-гель процесса. Показано, что они определяют структурную организацию формирующихся гибридных материалов, а также придают им новые функциональные свойства. При их получении был использован либо совместимый прекурсор силиката с остатками этиленгликоля, который не вызывал осаждения полисахаридов, либо процесс с прекурсором диоксида титана проводился в таких условиях, что его формирование происходило на углеводном темплате.

1. Сенсорные материалы. Они получены иммобилизацией полисахаридов с конъюгированными кислотно-основными красителями. Конъюгация позволила устранить вымывание низкомолекулярных красителей, закрепив их в силикатной матрице. Они в свою очередь обеспечили окрашивание материала и его изменение при варьировании pH раствора. Показано, что это может быть использовано для создания сенсоров для определения pH.

2. Люминесцентные материалы. Для их получения использованы комплексы включения амилозы. Данный полисахарид находится в растворах в виде спиралей, внутренняя полость которых служит для иммобилизации неполярных веществ. Данное свойство позволило сформировать комплексы с европием за счет включения лигандов, нерастворимых в воде. Последующей минерализацией амилозы получены оптически прозрачные материалы с люминесцентными свойствами.

Люминесцентные силикаты были сформированы также при проведении гидротермального синтеза, но без введения красителей и солей лантаноидов. Установлено, что люминесценцию обусловили углеродные квантовые точки, синтез которых проходил наряду с формированием неорганической матрицы.

3. Фотокаталитические материалы. Минерализация макромолекул полисахаридов или фибрилл целлюлозы проведена диоксидом титана. При проведении процесса при комнатной температуре получен аморфный материал, который не обладал фотокаталитической активностью. Перевод в активное состояние достигнут температурной обработкой. При этом происходило образование фотокаталитически активных нанокристаллитов диоксида титана в виде оболочки углеродных нанофибрил, сформированных за счет карбонизации полисахаридов.

### NUCLEATION AND GROWTH OF SILICA NANOPARTICLES: A RECONCILED FORMATION MECHANISM

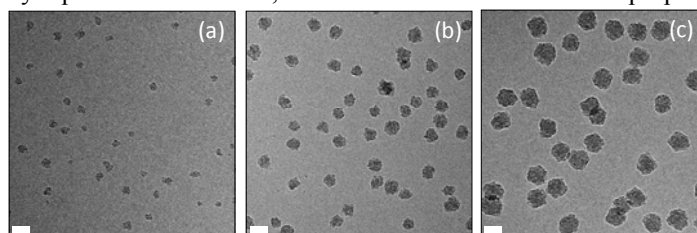
C.C.M.C. Carcouët<sup>1,2</sup>, M.W.P. van de Put<sup>1</sup>, R.A.T.M. van Benthem<sup>1,2</sup> and G. de With<sup>1</sup>

e-mail address: [camille.carcouet@dsm.com](mailto:camille.carcouet@dsm.com) <sup>1</sup> Laboratory of Materials and Interface Chemistry, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands. <sup>2</sup> DSM Ahead Performance Materials B.V., P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, the Netherlands.

Silica is one of the minerals most commonly found in nature and has now been widely used in industrial fields. In spite of being extensively investigated, the exact mechanisms involved in the formation of silica particles remain unclear. From these investigations, two main models have been proposed: the ‘monomer addition model’ of LaMer and Dinegar,<sup>1</sup> and the ‘aggregation growth model’ of Bogush and Zukoski.<sup>2</sup>

In synthetic terms, the Stöber approach<sup>3</sup> has been extensively used to produce monodisperse silica nanoparticles with diameters ranging from 50 to 2000 nm. Below 30 nm, the control over the suspension is lost, resulting in high polydispersity. Alternatively, the use of basic amino acids, in particular Lysine, was recently investigated as catalyst for the hydrolysis-condensation reaction of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in water and allows the synthesis of monodisperse particles with a diameter below 30 nm.<sup>4</sup>

The aim of this study is to investigate the mechanisms of formation of Lysine mediated silica particles. Cryogenic Transmission Electron Microscopy (cryo-TEM) was used to examine the early stages of the formation of these silica particles (Figure 1), in combination with solid-state <sup>29</sup>Si-NMR. The presented mechanism, consistent with previously reported observations, reconciles the different theories proposed to date.<sup>5</sup>



**Figure 1.** Cryo-TEM images of lysine-mediated silica particles after (a) 1.5 hours, (b) 7 hours and (c) 24 hours reaction. Scale bar: 20 nm.

*This work is financially supported by DSM Ahead, the Netherlands.*

<sup>1</sup> V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847-4854.

<sup>2</sup> G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 19-34.

<sup>3</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.

<sup>4</sup> T. Yokoi, Y. Sakamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13664-13665.

<sup>5</sup> C. C. M. C. Carcouët, M. W. P. van de Put, et al., *Nano Lett.* **2014**, 14, 1433-1438.

## ВВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ В ЛИТИЕВОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСИЛИКАТА ЛИТИЯ

Сычева Г.А., Костырева Т.Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенищикова (ИХС РАН); 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

[Sycheva\\_galina@mail.ru](mailto:Sycheva_galina@mail.ru)

Золь-гель технология позволяет равномерно ввести на стадии раствора не только компоненты шихты основного состава, но является перспективным методом для введения в состав стекол малых количеств примесей [1,2]. Поэтому в данной работе для получения литиевосиликатного стекла без добавок, а также содержащего наночастицы платины, мы использовали варку из шихт, приготовленных золь-гель методом. Процесс приготовления золь-гель шихты для Pt-содержащего стекла осуществлялся следующим образом. К рассчитанному количеству тетраэтоксисилана при интенсивном перемешивании добавляли сначала этиловый спирт, а затем по каплям воду, подкисленную азотной кислотой. В полученный раствор, продолжая интенсивное перемешивание, добавляли смесь растворов азотнокислого лития и хлористой платины. Полученную смесь прогревали при 30 °С в течение 7 дней, получали прозрачный, слегка опалесцирующий гель. Гель высушивали на песчаной бане, в результате чего он превращался в белый порошок, а затем переносили в муфельную печь. В течение двух суток поднимали температуру до точки разложения хлорида платины. Выдерживали при этой температуре 5 ч, а затем подвергали тепловой обработке в режиме подъема температуры до 800 °С со скоростью 1 К/мин с выдержкой в течение 4 ч на каждой ступени: 400, 600, 700, 750 и 800 °С. Режим варки стекол был следующий: 900 °С – 2 ч + 1100 °С – 2 ч + 1450 °С – 1ч. Стекло вырабатывалось однократным выливанием на стальную плиту. Платину содержащее стекло имело интенсивное серое окрашивание. Термообработки выполняли в электрических шахтных печах типа СШОЛ, точность поддержания температуры составляла  $\pm 1$  °С. Оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете выполнялась на микроскопах Jenaval и Neophot 32 фирмы Carl Zeiss (Jena, Германия). Определение скорости зарождения и роста кристаллов проводилось методом проявления: предварительной термообработки стекла при низкой температуре  $T$  (с целью зарождения кристаллов), с последующим их проявлением при более высокой температуре проявления  $T_{np} > T$  до размеров, фиксируемых оптическим микроскопом. Получены кинетические зависимости числа зарождающихся кристаллов дисиликата лития  $n$  в зависимости от времени термообработок  $t$  при различных температурах термообработок  $T$ . Исследованы температурные зависимости стационарной скорости зарождения  $I_{cm}(T)$  и роста кристаллов  $U(T)$ . Приведены результаты сравнительного исследования кинетики кристаллизации дисиликата лития в стеклах, содержащих частицы Pt и без них. Установлено, что введение наночастиц платины увеличивает стационарную скорость зарождения кристаллов  $I_{cm}(T_m)$  при температуре максимума скорости зарождения  $T_m = 460$  °С в 400 раз.

1.Г.А.Сычева. Золь-гель способ синтеза фотоструктурированных литиевосиликатных золото содержащих стекол // *Физика и химия стекла* 2011. **37**, 651-662.

2.Г.А.Сычева, Т.Г.Костырева. Зарождение и морфология кристаллов в простых и сложных силикатных стеклах  $R'_2O-SiO_2$ ,  $R'_2O-R''O-SiO_2$ , ( $R'=Li, Na, K$ ;  $R''=Ca, Mg$ ), синтезированных методом золь-гель // *Физика и химия стекла* 2014. **40**, в печати.

## ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ

Тарчигина Н.Ф.<sup>1</sup>, Черненко Е.А.<sup>2</sup>, Котенок В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва, Россия

<sup>2</sup>ОАО МСЗ г.Электросталь, Россия  
[nailya5050@mail.ru](mailto:nailya5050@mail.ru)

Такие свойства оксид иттрия, как высокая термическая стабильность, высокая диэлектрическая константа, возможность внедрения в кристаллическую решетку различных веществ позволяют использовать его в качестве буферного слоя в производстве сверхпроводников, представляющих собой ленты из текстурированного металлического никеля, на который нанесены тонкий буферный, а затем сверхпроводящий слой.

Буферный слой предотвращает химическое взаимодействие подложки (текстурированного никеля) со сверхпроводящим слоем. Сверхпроводящий слой состоит из оксидной иттрийбариймедной композиции  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO).

Данная работа была посвящена исследованию условий синтеза на образование золей гидроксидов иттрия ионообменным методом, который позволяет получать высокодисперсные золи. Для изучения возможности получения золя гидроксида иттрия ионообменным методом использовали суспензионный вариант - смешение раствора хлорида иттрия с последующим отделением полученного золя.

Дериватографический анализ полученных золей гидроксида иттрия при сопоставлении с данными по обмену хлорид ионов соли иттрия позволяет сделать вывод, что продукт сушки золя представляет собой аморфный гидроксид иттрия, постепенно разлагающийся при термообработке с образованием оксидно-гидроксидного соединения переменного состава, которое лишь при 600 °С разлагается с образованием кристаллического оксида иттрия.

Анализ полученных результатов показывает, что при перемешивании суспензии анионита в растворе хлорида иттрия протекает обмен хлорид ионов солей иттрия на гидроксильные группы анионита, которые, взаимодействуя в растворе с катионами  $Y^{3+}$ , образуют частицы гидроксида иттрия, размер которых с учетом крайне низкой мутности золя концентрацией не более 0,01 н составляет несколько нм. С увеличением концентрации гидроксида иттрия первичные наночастицы в золях агрегируются, на что указывают скорость фильтрации суспензии и увеличение мутности золей, полученных отделением анионита с помощью капроновой ткани и их низкая стабильность.

Исследована возможность получения пленок оксида иттрия на подложке -текстурированном никеле и изучение их методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Рассмотрение и сравнение снимков показывает: наблюдаемая поверхность образована поликристаллами размером несколько десятков нм; поверхность подложки покрыта пленкой аморфного гидроксида иттрия; трещин в пленки не наблюдается; пленка состоит из пластинчатых поликристаллов; шероховатость пленки, по сравнению с подложкой, гораздо меньше шероховатости подложки.

Результаты показывают, что полученные золи гидроксида иттрия могут быть использованы для синтеза пленок оксида иттрия. Простота аппаратного оформления, малостадийность, быстрота синтеза, позволяют отдать предпочтение синтезу золя гидроксида иттрия.

#### ИЗУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ВЫСОКОРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Муртазина Л.И.<sup>1</sup>, Киселева Ю.В.<sup>1</sup>, Рыжкина И.С.<sup>1</sup>, Манин Н.Г.<sup>2</sup>, Коновалов А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
myrtazina@iopc.ru

Недавно установлено, что немонотонные изменения физико-химических свойств высокоразбавленных водных растворов обусловлены образованием и перестройкой наноассоциатов [1], т.е. структурными изменениями в системе. Впервые совместно методами динамического светорассеяния (ДСР) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована самоорганизация высокоразбавленных растворов ( $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-10}$  М) *n*-сульфатокаликс[6]арена (**1**) с додецильными фрагментами.

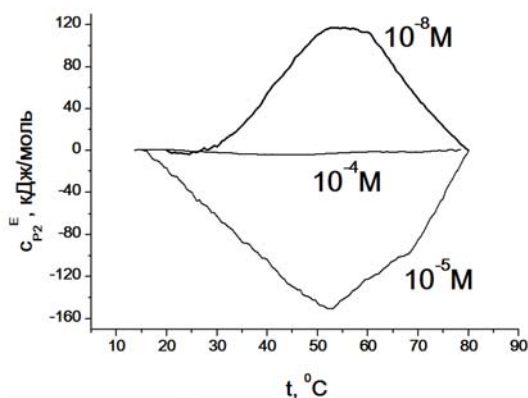


Рис. 1. Зависимость  $C_{P2}^E$  в водном растворе **1** от температуры.

Совместный анализ физико-химических свойств растворов **1** и параметров частиц выявил два интервала концентраций  $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$  М и  $1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-7}$  М в которых образуются супрамолекулярные домены и наноассоциаты, соответственно. Методом ДСК установлены значительные структурные изменения

системы, происходящие в ходе разбавления от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-9}$  М (рис.1). В области концентраций  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  М наблюдается уменьшение избыточной парциальной теплоемкости растворов **1** ( $c_{P2}^E < 0$  (Дж/(моль\*К)), что, вероятно, связано с перестройкой супрамолекулярных доменов **1**. Образование наноассоциатов в области концентраций  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-8}$  М приводит к смене знака и росту  $c_{P2}^E$  (120 кДж/моль) с максимумом при  $1 \cdot 10^{-8}$  М.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00002, программа №28 Президиума РАН*

1. А.И. Коновалов, И.С. Рыжкина. Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 1, 1-14.

## INFLUENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL GELS ON PARTICLE SIZES AND DISTRIBUTION PROPERTIES OF MESA-SUBSTITUTED Co(II) PORPHYRINATE AXIAL COMPLEXES IN AQUEOUS MEDIA

Volkova T.V., Mamardashvili G.M., Stepanyan S.G., Voronin A.P.  
Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia  
vtv@isc-ras.ru

Investigation of synthetic metalloporphyrins in solutions modeling the blood medium is very important for detailed understanding the biological processes mechanisms in hemoglobin molecules: aggregation, distribution between different phases, axial coordination of organic and inorganic ligands and re-liganding. Model compounds are water-soluble coordinatively-unsaturated metalloporphyrins, capable to axial coordination on the central metal cation of one or two ligands.

The objects of our study are: tetra-toluenesulfonate Co(II)-5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinyl)porphyrin Co(II) and tetra-toluenesulfonate Co(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-trimethylammoniumphenyl)porphyrin Co(II). The above porphyrinates form considerably more strong axial complexes with different ligands, including NO, than other porphyrinate Co complexes. Especially, in tetra-toluenesulfonate Co(II)-5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinyl)porphyrin Co(II) the presence of a positive charge on the N-atom in a pyridine ring increases an effective positive charge on the Co-cation and, as a consequence, the extracomplex stabilization takes place.

The main materials used today for drug delivery are polyethyleneglycol hydrogels (PEG). PEGs have many unique properties which make them an ideal choice for biological application: they are nontoxic and can be injected into the body without adverse effects. PEGs with different molecular weights have different pharmaceutically relevant properties. PEGs form stable colloidal porphyrin nanoparticle systems by a guest-host method; moreover, without PEG the systems are unreliable as porphyrins are precipitated quickly. The size of nanoparticles containing an active pharmaceutical ingredient is of a great significance for medical chemistry. Due to this fact on the base of the synthesized porphyrinates, using ethylene glycols with different length of intermediate unit as stabilizers, the colloidal porphyrin nanoassociates were obtained. The sizes of nanoparticles were characterized by DLS. Regularities were analyzed taking into account the structures of both porphyrinates and polyethylene glycols. In order to investigate the processes of passing through biological membranes the distribution coefficients in octanol-water system, modeling lipophilic-hydrophilic media, were measured.

**Acknowledgments.** The present research was supported by Russian Funds for Basic Research (Project №14-03-00009\_a) and the Basic Research Programm of Presidium of the Russian Academy of Sciences №24 "Design of porphyrin containing nanodrugs and their targeted delivery for the regulation of NO concentration in blood".

## ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА РОСТ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Айрапетян Л.С., Айрапетян С.С., Хачатрян А.Г.  
Ереванский государственный университет

Использование стабилизированных силиказолой в качестве исходного материала для получения силикагеля с заданными пористыми характеристиками является определяющим в процессе получения силикагелей, поскольку становится возможным контролировать такие параметры пористой структуры, как удельная поверхность, распределение пор по размерам (РПР) и средний диаметр пор получаемых силикагелей. В конечном счёте, эти параметры зависят от размеров и распределения коллоидных частиц силиказоля.

При получении стабилизированных силиказолой определяющим является зародышеобразование в системе кремнезем-вода. От этого процесса зависят конечные размеры коллоидных частиц и их распределение по размерам. Первый фактор определяет величины удельной поверхности и среднего диаметра пор, а второй –



РПР силикагелей, получаемых на основе силиказоля. Вторым важным аспектом при получении силиказоля является рост образовавшихся центров без вторичного зародышеобразования.

Нами показана возможность контролирования процессов синтеза силиказоля путем регулирования значений pH среды. Вариацией значений pH можно контролировать как процессы зародышеобразования, так и сам процесс роста частиц. Наиболее благоприятные условия для роста коллоидных частиц кремнезема без образования новых центров роста создаются в интервале pH 8.5-9.5. Определены пределы метастабильной области растворимости системы кремнезем-вода, где идет исключительный рост уже существующих в системе частиц без образования новых центров роста. Периодическое повышение pH среды роста обеспечивают растворение новообразовавшихся центров и поддерживает значения pH в метастабильной области растворимости системы кремнезем-вода.

Выявлены закономерности и определены оптимальные параметры процессов зародышеобразования и роста коллоидных частиц. Особое внимание уделено получению силикагеля с узким РПР. Установлено, что силикагели с воспроизводимым РПР получаются тогда, когда зародышеобразование и процессы роста осуществляются при сравнительно высоких значениях pH (9.0-9.5).

Предложены схемы получения силиказолей, которые обеспечивают получение силиказолей с коллоидными частицами размером 8-25 нм.

### СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ-ПЕРЕХОДА АЛКОКСИДНОЙ СМЕСИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ТИТАНА И КРЕМНИЯ

Иванец А.И.<sup>1</sup>, Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Комаров В.С.<sup>1</sup>, Мельник И.В.<sup>2</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, РБ

[kouzn@igic.bas-net.by](mailto:kouzn@igic.bas-net.by), [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев, Украина

[inna\\_melnyk@mail.ru](mailto:inna_melnyk@mail.ru)

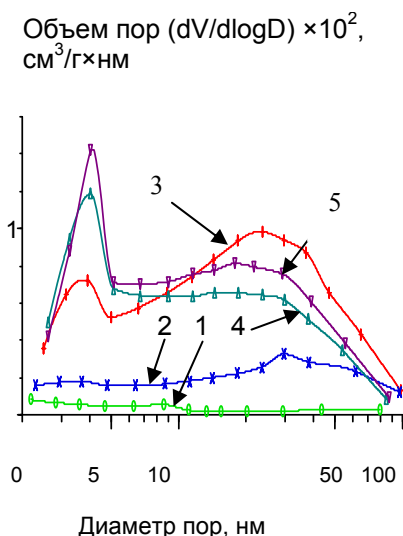
С использованием золь – гель-метода получены однородные и бездефектные титанокремниевооксидные мембраны на макропористой кварцевой подложке, отличающиеся по своим адсорбционным свойствам от титанооксидных и полисилоксановых мембран. Путем кислотного согидролиза и конденсации ТЭОС и изопропоксида титана в этаноле изготовлен гомогенный титанокремниевооксидный золь с различным молярным соотношением  $0,8:0,2 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,2:0,8$ . Для создания подложки использован кварцевый порошок, спрессованный в виде небольших цилиндров и спеченный при температуре 1123 К. Получение кремнеземных мембран осуществлено путем прямого контакта подложки и мембранообразующего золя. Золь – гель-переход реализован в стандартных условиях в течение 1 сут.

Мембранные композиты охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Обнаружено, что изотермы сорбции азота титанокремниевооксидными мембранами так же, как и их объемными аналогами, относятся к типу IV, присущему мезопористым адсорбентам.

Титанокремниевооксидные мембранные композиты образованы сочетанием химически разнородных фаз с четкими границами раздела между ними. На рисунке приведено логарифмическое распределение мезопор по размерам, доказывающее бимодальную структуру мембранных композитов, полученных трех-, пяти- и десятикратной пропиткой (кривые 3-5) кварца смесью алкоксидов четырехвалентных титана и кремния с молярным соотношением  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0,4:0,6$ . Первые максимумы на кривых соответствуют диапазону 3,5-4,0 нм, вторые – 25-30 нм. Объем пор диаметром 3,5-4,0 нм увеличивается с ростом числа пропиток. Константа  $C$  при десятикратной пропитке возрастает в 7,6 раз. Расчеты методом БЭТ показывают увеличение удельной поверхности мембранного композита в 11 раз (от 0,47 до 5,17 м<sup>2</sup>/г).

С ростом числа пропиток растет степень заполнения поверхности  $\theta \rightarrow 1$ , возрастает средняя толщина мембраны на поверхности субстрата, сначала преимущественно осаждаемой на вогнутых участках поверхности с постепенным их заполнением при  $\theta \rightarrow 1$ . Кварцевая подложка оказывает влияние на формирование пористой структуры мембран, предотвращая сжатие осажденного мембранного слоя на стадии сушки.

Увеличение площади контакта и адгезии мембраны и подложки способствует повышению объема мезопор и возрастанию площади поверхности мембран.



## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО РАЗЖИЖИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖИДКОГО СТЕКЛА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ КАОЛИНА

Мозговой Г. В., Бутман М. Ф., Козловская Г. П., Дорогова К. О.

*Ивановский государственный химико-технологический университет (Россия, г. Иваново)*

Производство санитарных керамических изделий методом литья под давлением является инновационной технологией и она уже успела закрепиться на ведущих заводах России по выпуску санитарных керамических изделий.

Важнейшим вопросом в данной технологии является управление реологическими характеристиками, в частности - тиксотропностью суспензии, которая является ключевым параметром при переходе керамической суспензии из состояния золя - в гель. Именно тиксотропия характеризует степень и скорость коагуляционного взаимодействия между глинистыми частицами на этапе гелеобразования. Регулирование параметров усадки тонкопористой отливки с конденсационно-кристаллизационной структурой позволяет снижает вероятность появления треска на изделиях; повышенная механическая прочность полуфабриката способствует оптимизации скорости производственных процессов, связанных с его обработкой и передвижением. Данный вопрос весьма актуален для литья под высоким давлением, где скорость каждого отдельного процесса увеличена в десятки раз.

Ранее было установлено, что при добавлении в разжижитель второго компонента - оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) – существенно уменьшаются такие характеристики суспензии, как текучесть и тиксотропия [1,2].

Целью настоящей работы является определение оптимального состава комплексной добавки на основе ОЭДФК для роспуска каолина Глуховецкого.

Методом полного факторного эксперимента подобран оптимальный состав комплексного разжижителя с содержанием добавок: 0,15 масс.% жидкого стекла и 0,15 масс.% ОЭДФК, традиционно используется монодефлукант — жидкое стекло в количестве 0,23масс.%. Достигнуто снижение пластической вязкости с 0,058 Пас до 0,006 Пас и предельного напряжения сдвига с 4,05 Па до 0,7 Па (при комплексном разжижителе); что позволило добиться уменьшения влажности суспензии с 53% при традиционном использовании монодефлуканта, до 43% для комплексной добавки с ОЭДФК при одинаковом значении вязкости в 0,75 Па с; а также увеличение скорости набора черепа из указанных суспензий с 68,14 г (влажность 33,3%, абс. сух.-45,46 г) до 82,6г (влажность 28,8%, абс.сух.-58,85 г) на гипсовой чаше (экспресс-метод, применительно к традиционному производству санитарных керамических изделий методом литья в гипсовые формы) и с 177,64 г (влажность 30,61%, абс.сух.-123,27 г) до 211,45 г (влажность 26,74%, абс.сух.-154,9 г) на фильтрующей перегородке под давлением в 0,52МПа; снижение воздушной усадки с 2,4% до 2,2%, огневой — с 5,0% до 3,7%; увеличение прочности образцов после обжига при 1100°C с 3,3 МПа до 4,3 МПа; снижение водопоглощения с 30,8% до 26,8%.

На основе полученных результатов доказана эффективность действия комплексной добавки на основе жидкого стекла и оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

1. Г.В. Мозговой, М.Ф. Бутман, Г.П. Козловская, Е.В. Николаева. *Стекло и керамика*, 2011, **8**, 32-34.
2. Г.В. Мозговой, М.Ф. Бутман, Г.П. Козловская. *Теория и практика актуальных исследований: Материалы III Международной научно-практической конференции. 30 января 2013г.: Сборник трудов.*, 2013, **9**, 290-296.
3. Г. П. Козловская, Е. В. Козловский, В. С. Гвоздкова, М. В. Соколова. *А.с. №1440896 СССР. Разжижитель керамического шликера*, 1988, **44**.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Перцев А.А., Баранов С.М, Бугрова Т.К., Макаров В.М., Рыжова Л.П.

*ОАО «Высокотехнологический институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара», Москва, Россия*  
[makarov@bochvar.ru](mailto:makarov@bochvar.ru), [pertsev@bochvar.ru](mailto:pertsev@bochvar.ru)

Работы по золь-гель процессам для производства ядерного топлива начались в конце 60-х годов XX столетия и были связаны с изготовления сферических частиц из оксидов или карбидов урана и тория для производства топлива для Высокотемпературных Гелием Охлаждаемых Реакторов (ВТГР).

Позже начались исследования по применению золь-гель процессов для производства топлива для других типов реакторов, например, виброуплотненных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) для реакторов с быстрым и тепловым спектрами нейтронов.

Привлекательность золь-гель процессов для производства топлива для различных типов ядерных реакторов связана с:

- использованием в качестве исходных материалов азотнокислых растворов, являющихся продуктами в технологии изготовления и переработки отработанного ядерного топлива;
- возможностями изготовления топлива в форме микросферических частиц;
- достижением высокой плотности при температурах спекания на 150-200<sup>0</sup>С ниже, чем при производстве топлива методами порошковой металлургии;
- отсутствием пылящих операций;
- перспективами организации дистанционного производства топлива.

В результате работ, выполненных во многих странах, занимающихся разработкой и изготовлением ядерного топлива, наибольшее распространение получили два метода изготовления сферических частиц золь-гель процессами, известных как методы внешнего и внутреннего гелеобразования.

В докладе представлены результаты исследований по изучению физико-химических основ процесса для изготовления сферических частиц оксида урана, включающего стадии гидролиза и формирования геля в объеме капли, процессов сушки и термообработки, влияющие на характеристики изготовленных микросферических частиц, особенностей процессов изготовления частиц из оксидов плутония или смесей оксидов урана и плутония.

В докладе рассмотрены некоторые особенности процессов изготовления топливных композиций из вторичного ядерного горючего, содержащего высокорadioактивные изотопы Np, Pu и Am, связанные с радиационной нестабильностью используемых реагентов, с влиянием тепла радиационного распада на процесс и с образованием газовых пузырей в гелях в результате радиолиза воды. Для уменьшения объема дорогостоящих экспериментальных работ при разработке процессов производства топлива с высокорadioактивными элементами, выполняемых в герметичных защитных сооружениях, значительный объем исследований производится с использованием нерадиоактивных элементов - наиболее близких аналогов трансурановых элементов.

#### МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. АГРЕГАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ. ВЛИЯНИЕ СМОЛ

Курьяков В.Н., Городецкий Е.Е., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И.  
*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия*  
*kouryakov@ogri.ru*

Оптические методы изучения коллоидных растворов являются наиболее адекватными при определении микроструктуры, размеров и формы дисперсных частиц. Динамическое рассеяние света (DLS) [1, 2], основанное на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света, позволяет определять размеры дисперсных наночастиц в интервале от нескольких нанометров до нескольких микрон. Данный метод является бесконтактным, практически не вносящим возмущений в исследуемую среду. Кроме того, он не требует предварительной калибровки с использованием стандартных образцов, отличается высоким быстродействием и точностью. Специальная юстировка экспериментальной установки позволяет не только исследовать прозрачные образцы, но и измерять размеры частиц в непрозрачных жидкостях, например, в нефтях [3, 4].

Методом динамического рассеяния света была измерена кинетика агрегации в модельных нефтяных системах (толуол-асфальтены-гептан-смолы). Измерения проведены для образцов с различной концентрацией асфальтенов и смол в толуоле при различной степени нарушения устойчивости осадителем (гептаном). Определена пороговая концентрация (Onset point) для всех исследованных образцов. Показано, что смолы могут существенно замедлять процесс агрегации асфальтенов. При этом, влияние смол на порог устойчивости исследованных образцов оказалось не столь существенным, как на скорость агрегации.

1. MicroscopeWorld.ru: Научно-популярный сайт о микроскопии и рассеянии света / <http://www.microscopeworld.ru>
2. ООО Фотокор: российский производитель анализаторов наночастиц методом DLS / <http://www.photocor.ru/>
3. I.K.Yudin, M.A.Anisimov. In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu, A.Hammami, A.G.Marshall). Springer, 2007. P. 439-445
4. Е.Е. Городецкий, В.Н. Курьяков, И.К. Юдин, В.А. Дешабо, В.И. Косов, Д.И. Юдин. *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика (электронный журнал)*. 2012. Вып. **2(6)** / <http://oilgasjournal.ru/>

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ДОПИРОВАНИЯ ЦИНКОМ И РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛОВ $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$

Кнурова М.В.<sup>1</sup>, Нгуен Ань Тьен<sup>2</sup>, Миттова В.О.<sup>3</sup>, Миттова И.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам

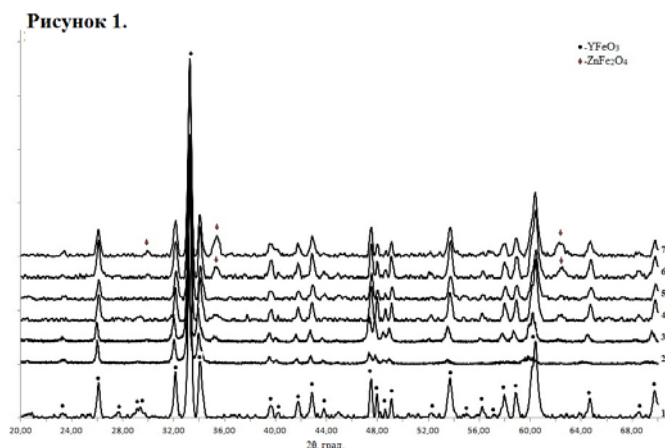
<sup>3</sup>Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия  
knurova2010@yandex.ru

Среди перовскитных ферритов РЗЭ наибольший интерес вызывают соединения, в которых трехзарядный катион замещен на двухзарядный. В частности, изучено влияние на размер и магнитные свойства  $YFeO_3$  ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . В данной работе представлены результаты исследования зависимости размера частиц от степени допирования феррита иттрия цинком. В качестве метода синтеза была выбрана золь-гель технология, которая позволяет формировать гомогенные по составу нанопорошки с достаточно узким распределением по размеру. Золь-гель методом были синтезированы нанокристаллы  $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$  ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ), которые, согласно данным РФА, являются однофазными продуктами со структурой перовскита (рис.1). Незначительное отклонение дифракционных максимумов от эталонных говорит о внедрении цинка в решетку  $YFeO_3$ . На дифрактограммах образцов  $Y_{0.7}Zn_{0.3}FeO_3$  и  $Y_{0.6}Zn_{0.4}FeO_3$  появляются пики феррита цинка  $ZnFe_2O_4$ . Это свидетельствует о том, что предел легирования ортоферрита иттрия цинком лежит в интервале  $x=0.20-0.30$ .

Размер частиц определяли двумя методами: РФА (по формуле Шерера), ПЭМ. Распределение частиц по размерам лежит в пределах 20-40 нм (рис.2). По полученным результатам можно сделать вывод, что зависимость размера частиц  $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$  от степени допирования имеет нелинейный характер, но при увеличении  $x$  размер уменьшается.

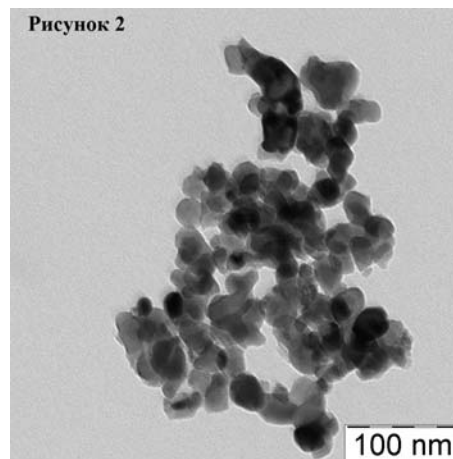
Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 673).



**Рисунок 1.** Дифрактограммы образцов  $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ , синтезированных золь-гель методом, после отжига при 750 °C, 60 мин. 1-  $YFeO_3$ , 2-  $Y_{0.95}Zn_{0.05}FeO_3$ , 3-  $Y_{0.9}Zn_{0.1}FeO_3$ , 4-  $Y_{0.85}Zn_{0.15}FeO_3$ , 5-  $Y_{0.8}Zn_{0.2}FeO_3$ , 6-  $Y_{0.7}Zn_{0.3}FeO_3$ , 7-  $Y_{0.6}Zn_{0.4}FeO_3$ .

**Рисунок 2.** ПЭМ-изображение  $Y_{0.8}Zn_{0.2}FeO_3$ .



## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКСАРЕНОВ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Киселева Ю.В., Рыжкина И.С., Коновалов А.И.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
kiselevayu@iopc.ru

На основе результатов, полученных комплексом физико-химических методов (динамическое светорассеяние, микроэлектрофорез, кондуктометрия, тензиометрия, pH-метрия, диалькометрия, поляриметрия, атомно-силовая микроскопия, УФ-спектроскопия, спектроскопия ЭПР) обнаружены неизвестные ранее явления: образование в водных растворах наноразмерных молекулярных ансамблей различной природы — супрамолекулярных доменов в интервале от 1 до  $10^{-5}$  М [1] и наноассоциатов в



интервале расчетных концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-20}$  М [2], формирование и перестройки которых могут обуславливать немонотонные изменения физико-химических и биологических свойств растворов. Одним из важнейших условий образования супрамолекулярных доменов и наноассоциатов является определенное строение вещества. В работе исследовано влияние химического и пространственного строения амфифильных производных каликс[4]резорцинаренов (**1-4**), *n*-сульфонатокаликс[*n*]аренов (*n*=4-8) (**5-10**) и тетратиакаликс[4]аренов (**11, 12**) на самоорганизацию и физико-химические свойства водных и водно-органических (30 об.% ДМФА, ДМСО) растворов. Показано, что высокоразбавленные растворы каликсаренов являются дисперсными системами, в которых в зависимости от природы гидрофильных заместителей по верхнему ободу макроцикла (**1-4**), гидрофобности молекул (**5-10**), различий в размерах макроциклической полости (**5-10**) и конформации молекул (**11, 12**) в различных интервалах концентраций образуются мицеллы, супрамолекулярные домены и наноассоциаты [3-6], обуславливающие возникновение необычных физико-химических свойств растворов. На примере **1** и **11** доказано, что образование и перестройка наноассоциатов являются причиной возникновения оптической и биологической активности растворов [3]. Причина синергетического снижения поверхностного натяжения смешанной системы на основе высокоразбавленных растворов ПАВ и каликсарена **5** обсуждается с позиций образования и перестройки супрамолекулярных доменов и наноассоциатов [5]. На примере **11** и **12** показано влияние пространственного строения каликсаренов в конформации «конус» и «1,3-альтернат» на самоорганизацию, физико-химические и биологические свойства растворов в широкой области концентраций [6].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00002).*

1. S. Samal, K. E. Geckeler. *Chem. Commun.*, 2001, 2224-2225.
2. А.И. Коновалов, И.С. Рыжкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, **1**, 1-14.
3. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева и др. *Доклады АН*, 2012, **447**, 56-62.
4. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009, **12**, 2424-2429.
5. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, **7**, 1297-1305.
6. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева и др. *Доклады АН*, 2013, **453**, 65-71.

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕМПЛАТАХ КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ СВЕРХВЫСОКОЙ ЕМКОСТИ

Дементьева О.В., Виноградова М.М., Карцева М.Е., Фролова Л.В., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Рудой В.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва*  
dema\_ol@mail.ru

Мезопористые наночастицы кремнезема (МНК), характеризующиеся большой удельной поверхностью и упорядоченной системой пор, диаметр которых может составлять от 2-х до 50-ти нм, являются одним из наиболее распространенных типов контейнеров для различных соединений, в первую очередь, – для лекарственных препаратов [1]. Основным способом получения таких частиц является темплатный золь-гель синтез. Он заключается в гидролизе и поликонденсации органосиланов в водных или водно-спиртовых средах в присутствии *инертного* органического темплата – мицелл поверхностно-активного вещества. По окончании синтеза темплат удаляют путем высокотемпературной или химической обработки МНК, а затем загружают в полученные наноконтейнеры целевое вещество.

Нами предлагается принципиально иной подход к решению проблемы капсулирования некоторых классов функциональных соединений в МНК. Он базируется на двух основных положениях. Во-первых, известно, что в процессе золь-гель синтеза МНК молекулы мицеллярного темплата частично встраиваются в стенки пор  $\text{SiO}_2$ -матрицы [2]. Во-вторых, наночастицы кремнезема способны медленно растворяться не только в кислых и щелочных водных средах, но и в растворах со значениями pH, близкими к нейтральным [3]. Такое растворение, согласно нашим предварительным данным [4], приводит к постепенному самопроизвольному выходу молекул мицеллярного темплата из МНК в дисперсионную среду. Как следствие, при выборе в качестве целевого вещества *мицеллообразующего функционального соединения* появляется возможность совмещения стадий темплатного золь-гель синтеза МНК и их загрузки этим целевым веществом. В результате могут быть созданы наноразмерные контейнеры сверхвысокой емкости с варьируемой в широких пределах скоростью «разгрузки».

1. J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin. *Small*, 2010, **6**, P. 1952-1967.
2. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla et al. *Chem. Mater.*, 1994, **6**, P. 1176-1179.
3. H. Yamada, C. Urata, Y. Aoyama et al. *Chem. Mater.*, 2012, **24**, P. 1462-1471.
4. О.В. Дементьева, М.М. Виноградова, Л.В. Фролова и др. *Коллоид. журн.*, 2014, **76**, С. 22–27.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ЭКСТРАКЦИЕЙ В ФОРМЕ ЛАУРИЛСУЛЬФАТОВ

Джевага Н.В.

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

[Dzhevaga331@mail.ru](mailto:Dzhevaga331@mail.ru)

Метод экстракции возможно применять для извлечения катионов металлов из отработанных промышленных растворов [1], [2]. Процесс экстракции обеспечивает высокую эффективность комплексной переработки минерального сырья и вторичных ресурсов. Одной из нерешенных задач при извлечении целевых компонентов из техногенного сырья экстракцией является подбор селективного экстрагента, исключающего расслаивание органической фазы с появлением взвесей и выпадение осадков. Экстракционным способом возможно извлечение как катионов тяжелых металлов, так и редкоземельных [3]. Например, при экстракции церия (III) диалкилбензиламмонием в ксилоле в условиях, приближенных к промышленным, установили, что извлечение отсутствует из сильноокислых растворов ( $C_{H_2SO_4}$  более 0,1 М). Коэффициент распределения достигает своего максимального значения при  $pH = 3-4$  и равен 40, церий находится в форме дисульфата.

В представленной работе исследовалась эффективность извлечения РЗМ экстракцией в системе соль РЗМ – лаурилсульфат натрия – изооктиловый спирт на примере катионов самария (III). Лаурилсульфат натрия (NaDS) нерастворим в неполярных растворителях, также практически нерастворим в спиртах. В эксперименте NaDS вводили в водную фазу, а в качестве экстрагента использовали изооктиловый спирт ( $C_8H_{18}O$ , 2-этил-1-гексанол). Установлено, что NaDS переходит в органическую фазу в виде сольватов  $Ln(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$ , экранируемые с внешней стороны неполярными радикалами. Содержание целевого компонента в модельном водном растворе соответствовало промышленным образцам и составляла 0,01 – 0,001 М. Концентрация лаурилсульфата натрия эквивалентна стехиометрии реакции. Отношение водной фазы и органической равно 1 : 40. Рассчитанные коэффициенты распределения между водной и органической фазами в интервале  $pH 3 \div 8$  варьируют в интервале от 200 до 240.

Были проведены расчеты значений энергий Гиббса сольватации  $\Delta_s G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль для наиболее эффективных и распространенных экстрагентов.

| $\Delta_s G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль | ТБФ            | ТАБАН          | HNaft           | Hol             | NaDS            |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $Sm^{3+}$                             | $-3,8 \pm 0,2$ | $-5,3 \pm 0,5$ | $-22,2 \pm 0,5$ | $-35,8 \pm 0,5$ | $-70,0 \pm 0,5$ |

где ТБФ – трибутилфосфат, ТАБАН – триалкилбензиламмония нитрат, HNaft – нафтенная кислота, Hol – олеиновая кислота.

Согласно полученным результатам приходим к выводу, что лаурилсульфат натрия имеет наиболее отрицательную энергию Гиббса сольватации  $\Delta_s G^{\circ}_{298}$ , соответственно максимальный коэффициент распределения.

По сравнению с известными аналогами предложенная модель позволяет эффективно извлекать РЗМ из поликомпонентных растворов.

Работа выполнена согласно заданию Министерства образования и науки Российской Федерации проект № 3.8633.2013 на 2013-2015 гг.

1. А.Г. Касиков, А.М. Петрова. *Журнал прикладной химии*, 2009, **82**, 203-209.
2. В.И. Волк, А.Ю. Вахрушин. *Цветная металлургия*, 1998, **11-12**, 18-21.
3. С.С. Набойченко, В.Н. Смирнов. *Металлургия*, 1974. 271.

## НАНОСФЕРЫ КРЕМНЕЗЕМА С АМИНОСОДЕРЖАЩИМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СЛОЕМ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1,2-БИС(ТРИЭТОКСИСИЛИЛ)ЭТАНА

Столярчук Н.В., Мельник И.В., Зуб Ю.Л.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Национальная академия наук Украины,

17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03680 Украина; [stolyarchuk@isc.gov.ua](mailto:stolyarchuk@isc.gov.ua)

Данная работа посвящена поиску оптимальных условий одностадийного синтеза сферических наночастиц кремнезема, содержащих в поверхностном слое 3-аминопропильные группы,  $\equiv Si(CH_2)_3NH_2$ . Аминсодержащие частицы были получены с использованием реакции гидролитической поликонденсации 1,2-бис(триэтоксисилил)этана (БТЭСЭ) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) в аммиачной среде (т. е. аналогично методу Штобера) в присутствии этанола (или *изо*-пропанола) в качестве растворителя. При этом варьировалось соотношение реагирующих компонентов (1:1, 2:1, 4:1 (мол.)), порядок их введения, продолжительность предварительного гидролиза БТЭСЭ и перемешивания раствора (золя) (см. табл.). В качестве катализатора при гидролизе БТЭСЭ использовали  $NH_4F$ .



Таблица. Некоторые характеристики синтезированных образцов

| Образец | Соотношение БТЭСЭ/АПТЭС | Катализатор       | Продолжительность гидролиза БТЭСЭ, час | Содержание аминогрупп, ммоль/г | Размер частиц, нм | Структурно-адсорбционные характеристики |                            |                |
|---------|-------------------------|-------------------|----------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------|
|         |                         |                   |                                        |                                |                   | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г            | $V_s$ , см <sup>3</sup> /г | $d_{ВЛН}$ , нм |
| 1       | 1:1                     | -                 | 1                                      | -                              | 80-100            | 117                                     | 0,239                      | 2,5            |
| 2       | 1:1                     | NH <sub>4</sub> F | 1                                      | 2,4                            | 70                | 40                                      | 0,039                      | 3,9            |
| 3       | 1:1                     | NH <sub>4</sub> F | 3                                      | 3,8                            | 40                | 20                                      | -                          | -              |
| 4       | 2:1                     | NH <sub>4</sub> F | 1                                      | 2,5                            | 50-80             | 480                                     | 1,231                      | 8,7            |
| 5       | 4:1                     | NH <sub>4</sub> F | 1                                      | 1,0                            | 40-50             | 440                                     | 1,520                      | 2,2            |

В ИК- спектрах полученных материалов в области 3300-3370 см<sup>-1</sup> и 1590 см<sup>-1</sup> идентифицируются полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям аминогруппы. Данные СЭМ и ПЭМ свидетельствуют об образовании сферических наночастиц размером 40-100 нм (см. табл.) с узким распределением частиц по размерам. Структурно-адсорбционные характеристики, рассчитанные по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, свидетельствуют о невысоких значениях величин удельной поверхности в случае соотношения 1:1. С увеличением в реакционном растворе концентрации БТЭСЭ значения  $S_{уд}$  существенно возрастают. Скорее всего, наблюдаемые для образцов 4 и 5 частицы представляют собой агрегаты более мелких частиц (глобул), что характерно для ксерогелей. Содержание 3-аминопропильных функциональных групп, определенное обратным кислотно-основным титрованием, закономерно уменьшается с увеличением концентрации каркасообразующего агента. Большинство функциональных групп находятся на поверхности образованных частиц, о чем свидетельствуют и данные по сорбции металлов, в первую очередь, ионов меди(II).

Следовательно, варьируя условия синтеза, можно получать сферические наночастицы кремнезема размером от 40 до 100 нм, содержащие аминные группы.

Авторы благодарят ЦНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42).

#### ПЕРОКСО-МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧНЫЙ АНАТАЗ

Ильяева М.В.<sup>1</sup>, Кривцов И.В.<sup>1</sup>, Авдин В.В.<sup>1</sup>, Хайнаков С.А.<sup>2</sup>, Гарсия, Х.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Университет Овьедо, Овьедо, Испания  
mylegenda@gmail.com

Введение диоксида кремния в систему, содержащую диоксид титана, может повысить фотокаталитическую активность последнего, путем увеличения удельной поверхности смешанного оксида и гидроксильности поверхности. Однако SiO<sub>2</sub> как правило, снижает кристалличность диоксида титана, что приводит к увеличению скорости рекомбинации электронных пар. Данная работа направлена на разработку нового метода синтеза, позволяющего комбинировать высокое содержание SiO<sub>2</sub> в смешанном оксиде с высокой кристалличностью TiO<sub>2</sub>.

Недавно разработанный метод получения композитного оксида TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> из водного прекурсора, содержащего пероксотитановую и кремниевую кислоты, [1] является альтернативой использованию токсичных и нестабильных алкоксидов. Композитные ксерогели на основе TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> были синтезированы пероксо-методом, включающим осаждение из раствора пероксотитановой и кремниевой кислот. Для сравнения были синтезированы ксерогели методом соосаждения неорганических солей. Композитные TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> оксиды были синтезированы методом гидротермальной обработки раствора пероксотитановой и кремниевой кислот в автоклавах при температуре 180°C в течение 48 часов. Соотношение Si/Ti в образцах варьировали.

В процессе растворения композитного TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> гидрогеля в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуется раствор, содержащий пероксотитановую кислоту и олигомерные фрагменты SiO<sub>2</sub>. Доказательств наличия связей Si-O-O-Ti в композитных ксерогелях нами обнаружено не было. Установлено, что композитные TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ксерогели обладают значительно большей степенью гомогенности (связи Si-O-Ti) по сравнению с образцами, синтезированными пероксо-методом, в то время как в образцах, полученных пероксо-методом, присутствует конденсированный диоксид кремния.

Гидротермальная обработка прекурсора, содержащего пероксотитановую и кремниевую кислоты, позволяет повышать кристалличность фазы анатаза по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub>, полученным в аналогичных условиях. При эквимольном соотношении TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> размер кристаллов анатаза достигает 33 нм, тогда как в чистом TiO<sub>2</sub> всего 10 нм. Введение SiO<sub>2</sub> не приводит к увеличению удельной

поверхности и объема пор, однако данные образцы обладают улучшенной фотокаталитической активностью, в 5 раз превосходящей активность фотокатализатора Degussa P25 в реакции разложения метиленового синего. Было определено, что кристалличность анатаза и присутствие связей Si-O-Ti на поверхности кристалла в наибольшей степени влияют на фотокаталитическое разложение метиленового синего под УФ излучением. Соотношение Si/Ti 0,4 является оптимальным по причинам самой высокой активности и гомогенности образца в сравнении с остальными.

1. I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, S.A. Khainakov, D.A. Uchaev, J.R. Garcia. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 2013, **67**, 665-669.

## ОСВЕЩЕНИЕ КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Козловский А.В., Маляр И.В., Стецюра С.В.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*  
*kozlowsky@bk.ru*

Гибридные структуры на основе кремния (планарные подложки или ядра) и полимерного интерфейсного покрытия перспективны для создания био- и хемосенсоров потенциометрического типа. Поскольку полиэлектролитные молекулы в растворе обладают эффективным зарядом, то для создания таких структур возможно использование технологии послойной адсорбции заряженных слоев. Имеется ряд работ с предложением подобных сенсорных структур (и методов их создания) для детекции ДНК, холестерина и др. [1]. Имеются также и другие актуальные направления биомедицинских нанотехнологий, в которых вопросы электростатического взаимодействия биообъектов и органического интерфейса с подложкой и управления этим взаимодействием особенно важны для изучения - например, это моделирование проницаемости полиэлектролитных мембран.

В работах [2, 3] нами было показано, что освещение влияет на толщину и шероховатость слоя катионных полиэлектролитных молекул, адсорбированных на поверхности кремниевых подложек. Освещение из диапазона длин волн, соответствующего области собственного поглощения кремниевой подложки, во время адсорбции низкомолекулярного полиэтиленimina приводило одновременно к снижению шероховатости и интегральной толщины осаждаемого органического покрытия независимо от типа проводимости. Также показано, что наблюдаемое явление вызвано изменением конформации адсорбированных молекул из-за роста их электростатического взаимодействия с кремниевой подложкой в результате туннелирования генерируемых светом электронов на акцепторные уровни в туннельно тонком слое естественного оксида на поверхности кремния. Было отмечено, что если знак эффекта фотостимулированной адсорбции полиэлектролитных молекул не зависит от типа проводимости кремниевой подложки (толщина адсорбируемого слоя всегда уменьшалась при освещении), то относительная величина изменения при тех же параметрах освещения выше для *n*-Si. В настоящее время проведены эксперименты и получены положительные результаты с другими катионными и анионными полиэлектролитами, такими как полидиалилдиметиламмоний хлорид (PDDMAC) и оксидаза глюкозы.

Таким образом, основным результатом работы на данном этапе является установление возможности управления процессом адсорбции катионного полиэлектролита с помощью освещения, в результате которого однородность полимерного покрытия по морфологии улучшается на 30-50%, поверхностного потенциала - до 30% (метод зонда Кельвина), химического состава - до 50% (метод Оже-картирования), а также показана возможность создания периодической структуры с различными адсорбционными свойствами с микронным разрешением.

*Работа выполнена по тематике проекта РНФ 14-19-00029 и при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-02-31089-мол. а).*

1. H. Ohnuki, R. Honjo, H. Endo, T. Imakubo, M. Izumi. *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 596–599.
2. I.V. Malyar, D.A. Gorin, S. Santer, S.V. Stetsyura. *Langmuir*, 2013, **29**, 16058–16065.
3. И.В. Маляр, S. Santer, С.В. Стецюра. *Письма в ЖТФ*, 2013, **39**, 69-76.

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГОЛЛАНДИТОВЫХ ФАЗ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Кучаева С.К.

*Институт химии силикатов им. Гребенищикова РАН,*  
*Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2 e-mail: [besprozvannikh@front.ru](mailto:besprozvannikh@front.ru)*

Исследования последних лет показали перспективность применения сложных оксидов типа калиевых голландитов в качестве катализаторов окисления CO и H<sub>2</sub>, а также в реакции восстановления NO в присутствии углеводородов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния химического состава и методов синтеза материалов на основе голландитовых фаз (Ho), кристаллизующихся в системе  $K_2O-Fe_2O_3-TiO_2$ , на их каталитическую активность в реакциях окисления CO и  $H_2$ .

Синтез образцов осуществлялся с использованием двух методов: 1) механического измельчения оксидов и карбонатов; 2) методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

Фазовый состав полученных материалов исследовали методом РФА. Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Удельная поверхность определялась методом БЭТ. Каталитическую активность образцов в реакциях окисления CO ( $C_0=2$  об.%+ 98 об.% воздуха) и  $H_2$  ( $C_0=3$  об.%+ 97 об.% воздуха) исследовали на проточных установках. Анализ смеси производили на хроматографе Цвет-500. Полученные результаты представлены в таблице.

**Состав и каталитическая активность исследованных образцов**

| Состав и каталитическая активность исследованных образцов |                 |                                              |                             |                                                                              |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Состав по шихте                                           | Фазовый состав  | Удельная<br>поверхность, $S_{уд}$<br>$м^2/г$ | Насыпная масса,<br>$г/см^3$ | Производительность,<br>( $10^{-6}$ моль/ $г \cdot с$ ) в р-ции<br>окисления: |           |
|                                                           |                 |                                              |                             | $H_2$                                                                        | $CO$      |
| Механическое измельчение                                  |                 |                                              |                             | при 150°C                                                                    | при 450°C |
| $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$                                       | Ho, $Fe_2TiO_5$ | < 3                                          | 1.65                        | 68                                                                           | 10        |
| $K_2Fe_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$                           | Ho              | < 3                                          | 1.65                        | 65                                                                           | 41        |
| $K_2Fe_{2.25}Ti_{5.8125}O_{16}$                           | Ho, $Fe_2TiO_5$ | < 3                                          | 1.8                         | 55                                                                           | 33        |
| Золь-гель                                                 |                 |                                              |                             | при 150°C                                                                    | при 300°C |
| $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$                                       | Ho              | 16                                           | 0.7                         | 185                                                                          | 121       |
| $K_2Fe_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$                           | Ho              | 12                                           | 0.55                        | 259                                                                          | 61        |
| $K_2Fe_{2.25}Ti_{5.8125}O_{16}$                           | Ho, $Fe_2TiO_5$ | 15                                           | 0.6                         | 225                                                                          | 123       |

Анализ проведенных исследований показал, что наилучшая каталитическая активность в реакциях окисления CO и  $H_2$  наблюдается в голландитах и материалах на основе голландитовых фаз, приготовленных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ мол\_а № 14-03-31294*

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ГЛИОКСАЛЕМ

Ерицян М.Л.<sup>1</sup>, Зулумян Н.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ереванский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, Ереван, Армения

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии НАН РА, Ереван, Армения

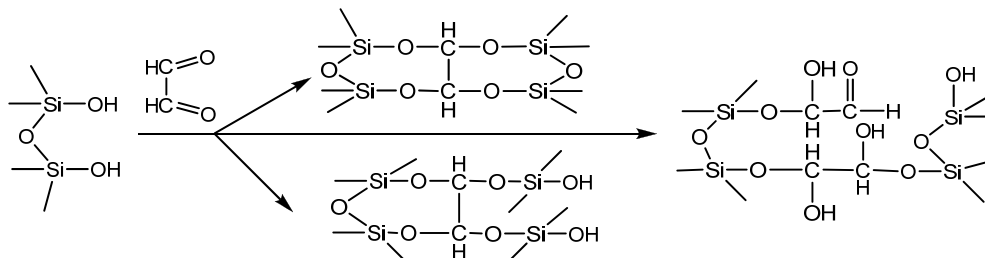
*Isahakyananna@yahoo.com*

В результате поликонденсации растворимых кремниевых кислот, извлеченных из серпентинов  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ , с помощью нового подхода к термокислотной обработки этих пород, удалось получить аморфный кремнезем, отличающийся рядом характерных особенностей: высокой гидрофильностью, развитой поверхностью, тонкодисперсностью и повышенной химической активностью [1, 2].

Для придания аморфному кремнезему, полученного из серпентинов золь-гель методом, совмещающей способности со многими органическими полимерами и смолами проводится его модификация диальдегидами, в частности, глиоксалем. Модификация указанного геля также осуществляется с целью получения полимер-минеральных материалов, отличающихся повышенной термо- и теплостойкостью, а также высокими физико-механическими свойствами.

Учитывая выше изложенное, модификация кремнезема проведена в водном растворе глиоксаля в интервале температур 75-85 °С.

Следует отметить, что реакция взаимодействия между аморфным диоксидом кремния и глиоксалем происходит за счет наличия на поверхности свободных гидроксильных групп. Схему возможного взаимодействия можно представить в следующем виде:



Модифицированный кремнезем исследован с помощью ИК спектроскопии и ДТА. На ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в областях колебаний  $1720$ ;  $1640\text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний карбонильных групп и деформационных колебаний ОН групп соответственно.

На ИК спектре присутствие широкой полосы в интервале частот  $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и на ДТА интенсивный эндотермический эффект с минимумом  $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сопровождающийся потерей массы, говорит в пользу наличия свободных ОН групп.

1. Н.О. Зулумян, З.Г. Оганесян, А.Р. Исаакян. *Ж. прикл. химии*, 2007, **80**, 1047-1049.
2. Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, П.А. Пирумян, А.А. Бегларян. *Ж. физ. химии*, 2010, **84**, 791-793.

### НАНЕСЕННЫЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С РАЗВИТОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ $\text{Mo}_2\text{C}$

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
ngavrilova@muctr.ru

Мембранные катализаторы на основе карбида молибдена представляют значительный интерес для процессов переработки углеводородов, в частности в реакции углекислотной конверсии метана. Мембранные катализаторы, фактически, представляют собой один из видов гетерогенных катализаторов. Поэтому для их получения применимы те же методы и подходы. Данная работа посвящена получению нанесенных мембранных катализаторов золь-гель методом.

В одном из вариантов реализации нанесенный мембранный катализатор представляет собой систему, состоящую из исходной микрофильтрационной мембраны (подложки), дополнительного слоя носителя для катализатора с развитой удельной поверхностью и активного компонента, распределенного по поверхности этого дополнительного слоя. В качестве прекурсора активного компонента использовали молибденовую синь - нанодисперсию, частицы которой состоят из оксидов молибдена со степенью окисления молибдена, меняющейся от 5 до 6. Размер частиц в таком золе не превышает  $5\text{ нм}$ .

Первым этапом получения нанесенного мембранного катализатора была модификация исходной корундовой микрофильтрационной подложки путем нафилтрования суспензии бемита (оксигидроксида алюминия) и последующей термообработки. Это позволило создать дополнительный слой носителя из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с развитой пористой структурой. Данные, полученные по результатам низкотемпературной адсорбции азота, показали, что модификация позволила увеличить значение удельной поверхности практически в 3 раза с  $0,4\text{ м}^2/\text{г}$  до  $1,4\text{ м}^2/\text{г}$ , увеличить объем мезопор в 10 раз (до значения  $0,01\text{ см}^3/\text{г}$ ), и уменьшить преобладающий диаметр пор от  $200\text{--}300\text{ нм}$  до  $10\text{ нм}$ .

Вторым этапом получения катализатора было нанесение активного компонента на поверхность носителя золь-гель методом. Варьируемыми параметрами при нанесении были концентрация золя и его время контакта с носителем.

Время контакта носителя с золем меняли в интервале от 3 до 60 с. Приготовленные образцы исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноструктурным анализом. Было установлено, что оптимальное значение концентрации золя составляет 2 масс. %, а время контакта при нанесении не должно превышать 10 с. При больших значениях времени контакта и концентрации происходит полное заполнение межчастичного пространства в слое носителя, что значительно снижает пористость и проницаемость образцов.

## МОЛИБДЕНОВЫЕ СИНИ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

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

MDBazhenova@muctr.ru, ngavrilova@muctr.ru

Молибденовые сини представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза представлена молибденооксидными кластерами, содержащими молибден в степени окисления +5 и +6. Эти системы привлекают исследователей из разных областей науки, таких как биохимия, медицина, оптика, электроника и аналитическая химия. А также катализ, поскольку кластеры молибденовых синей практически монодисперсны и обладают нанометровым размером. Кроме того, эти дисперсные системы являются перспективным прекурсором псевдометаллических соединений молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoN}$ ,  $\text{MoB}$ ), обладающих уникальными свойствами. Например, сходство электронного строения карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$  с палладием  $\text{Pd}$ , может обеспечивать высокую каталитическую активность, близкую к благородным металлам и возможность выгодной замены дорогостоящих палладиевых катализаторов на карбид молибдена. Целью данной работы было синтез стабильных молибденовых синей, определение их коллоидно-химических свойств, а также их применение в качестве прекурсоров катализаторов.

Молибденовые сини синтезировали добавлением раствора органического восстановителя (глюкозы) в подкисленный раствор гептамолибдата аммония (ГМА) при перемешивании. Установлен диапазон концентраций ГМА, в котором происходит образование молибденовых синей. Ниже минимальной концентрации, соответствующей 0,0001 М, образования молибденовых синей не происходит, а максимальная концентрация ГМА обусловлена растворимостью глюкозы при максимальном соотношении исходных реагентов и составляет 0,075 М. В ходе определения оптимальных условий синтеза, проведенными спектрофотометрическим и титриметрическим анализами были определены оптимальные молярное соотношение исходных реагентов, которое составило  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]/[\text{Mo}]=7:1$ , и молярное соотношение  $[\text{H}^+]/[\text{Mo}]$ , которое составило  $[\text{H}^+]/[\text{Mo}]=0,5$ , что соответствует  $\text{pH}\approx 2$ .

Установлено, что независимо от температуры синтеза и порядка добавления реагентов дисперсная фаза представлена кольцеобразными частицами, размер которых не превышает 5 нм. Синтезированные системы стабильны в области  $\text{pH}$  от 0,5 до 3,0. Исследовано влияние  $\text{pH}$  на  $\zeta$ -потенциал частиц. Показано, что в области  $\text{pH}$  от 0,7 до 3,0 дисперсная фаза имеет отрицательный заряд, при  $\text{pH}$  менее 0,7 – положительный. С помощью термогравиметрического анализа установлено, что максимальная исходная концентрация синтезируемых синей составляет 3,5% масс. в пересчете на  $\text{MoO}_3$ , которая может быть увеличена методом упаривания.

В результате реологических исследований установлено, что даже свежесинтезированные молибденовые сини (с концентрацией 2% масс. в пересчете на  $\text{MoO}_3$ ) обладают тиксотропной структурой, похожей по свойствам на коагуляционную. На основе синтезированных стабильных дисперсий были получены мембранные катализаторы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным распределением катализатора по объему носителя. Полученные образцы испытаны как катализаторы реакции углекислотной конверсии метана, в отношении которой они показали высокую каталитическую активность.

РЕФЛЕКТНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ  $\text{TiO}_2$ Криволапов Д.С.<sup>1</sup>, Кособудский И.Д.<sup>2,3</sup>, Горин Д.А.<sup>1</sup>, Ушаков Н.М.<sup>3</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Саратовский филиал

Просветление поверхностей элементов оптических систем используется для уменьшения потерь интенсивности падающего излучения на отражение, т.е. увеличения пропускной способности материала. Применение антиотражающих покрытий актуально не только для устройств отображения информации, фотоэлементов, оптических линз, но и для средне- и даже крупногабаритного листового стекла, которое, в свою очередь, может выступать в качестве витражей, защитных стекол различного назначения, архитектурных компонентов и т.п. Например, на защитном стекле солнечных батарей отражается примерно 8-9% падающего света во время фотоэлектрического процесса, что в свою очередь снижает величину тока, вырабатываемого солнечными элементами и, как следствие, снижает КПД солнечных батарей. Эти потери можно снизить путём нанесения просветляющего многослойного покрытия, в состав которого будут входить слои как с большим (рефлективный  $\text{TiO}_2$  слой), так и с меньшим (антирефлективный  $\text{SiO}_2$  слой) относительно стекла

показателем преломления. Такая структура покрытия уменьшит разницу между показателем преломления воздуха и стекла, и позволит снизить коэффициент отражения вплоть до нуля.

На данный момент существует множество методов нанесения покрытий, такие как PVD, CVD, метод магнетронного напыления и т.д. Все эти технологии являются дорогостоящими, высоко требовательными к чистоте прекурсоров и достаточно сложными методами нанесения. Альтернативным, менее требовательным и экономичным способом является золь-гель технология, в частности, метод адсорбции из раствора, который позволяет контролировать параметры получаемых покрытий во время нанесения и получать однородные плёнки требуемой толщины.

Нами было разработано рефлектное покрытие на основе наночастиц диоксида титана для натриево-кальциевого силикатного стекла, для дальнейшего его применения в качестве составляющей многослойных просветляющих покрытий. В качестве прекурсора для золя  $\text{TiO}_2$  выступал тетра-бутоксититан  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ , в качестве растворителя азеотропная смесь этанола ( $\omega \approx 96\%$ ) и воды ( $\omega \approx 4\%$ ). Толщина покрытия контролировалась путём изменения скорости вытягивания подложки из золя, которая варьировалась от  $50 \pm 5$  до  $250 \pm 5$  мм/мин. Термическая обработка образцов осуществлялась для увеличения адгезии покрытия к стеклу, а так же для увеличения твёрдости покрытия.

В целях определения фазового состава и показателя преломления полученных покрытий был проведён рентгенофазовый структурный анализ, ИК-Фурье спектроскопия и эллипсометрия, результаты которых показали, что покрытия рентгеноаморфны, состоят из диоксида титана и обладают показателем преломления  $n \approx 2.2$  на длине волны  $\lambda = 550$  нм. Результаты измерений коэффициента отражения на спектрофотометре представлены на рисунке 1.

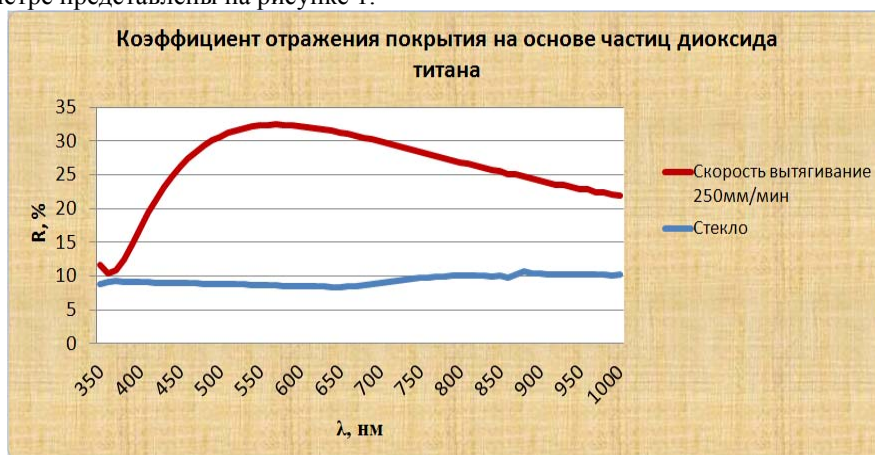


Рисунок 1 – Коэффициент отражения  $\text{TiO}_2$  покрытий

Данные результаты говорят о том, что при нанесении покрытия толщиной от 40 до 55 нм на обе стороны стекла коэффициент отражения образца увеличивается на 25% для длины волны  $\lambda = 550$  нм.

Таким образом, нами был разработана и получена однородная рефлектная  $\text{TiO}_2$  плёнка, обладающая подходящими оптическими свойствами для применения в качестве промежуточного слоя многослойного просветляющего покрытия. Золи, из которых наносились покрытия, легко воспроизводимы и стабильны в течение продолжительного периода.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Сафонова Л.П., Шмуклер Л.Э.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

*lps@isc-ras.ru*

Полимерные гели являются альтернативой твердых электролитов. В гелях достигается электропроводность порядка  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре, что достаточно для их практического использования в электрохимических устройствах различного типа.

В работе изучено влияние природы кислоты (серной, фосфорной, фторфосфорной, салициловой и бензойной), растворителя (*N,N*-диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида, пропиленкарбоната), полимера (полиметилметакрилата (PMMA), поливинилиденфторида (PVdF), поливинилхлорида (PVC)), состава полимерной смеси и концентрации на свойства гелевых электролитов.

Гелевые электролиты были получены прямым растворением навесок полимеров в растворах кислот с апротонными растворителями при постоянном перемешивании и температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 90 минут.



Затем температура снижалась до 60°C, и система выдерживалась при данной температуре так же в течение 90 минут. В результате были получены бесцветные, прозрачные, стабильные во времени гели, в которых при низкой концентрации кислоты достигается удельная электропроводность  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Выявлена зависимость электропроводности гелевых электролитов от констант диссоциации кислот. Установлено, что электропроводность полученных полимерных гелей выше электропроводности растворов кислот в диметилформамиде, которые использовали при приготовлении гелей. Обнаружено, что зависимость электропроводности гелевых электролитов от концентрации кислот и полимеров, а также состава смеси полимеров имеет экстремальный характер.

Для формирования мембран в работе использовались гели на основе монополимера PVdF и его смеси с РММА при различном соотношении полимерных компонентов. Мембраны разливались на тефлоновой подложке в сухом боксе. К сожалению, методика формирования мембран требует доработки, так как нам не удалось получить однородную поверхность после удаления растворителя. Удельная электропроводность мембран на основе PVdF соизмерима с проводимостью гелей, из которых они были сформированы. Проводимость мембраны, полученной из геля на основе смеси полимеров РММА – PVdF, на порядок ниже электропроводности гелевого электролита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12-03-97534 и 14-03-00481). Импедансометрические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

### ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Кривцов И.В.<sup>1</sup>, Ильяева М.В.<sup>1</sup>, Авдин В.В.<sup>1</sup>, Хайнаков С.А.<sup>2</sup>, Гарсия Х.Р.<sup>2</sup>, Ордонез С.<sup>2</sup>, Диаз Э.<sup>2</sup>, Фаба Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Университет Овьедо, Овьедо, Испания

[zapasoul@gmail.com](mailto:zapasoul@gmail.com), [krivtcoviv@susu.ac.ru](mailto:krivtcoviv@susu.ac.ru)

Пероксокомплексы ряда переходных металлов являются альтернативными прекурсорами по отношению к алкоксидам и неорганическим солям для золь-гель синтеза оксидных катализаторов. В работе представлены новые методы получения материалов на основе оксидов титана и циркония из водорастворимых пероксокомплексов, исследованы их физико-химические, структурные характеристики и каталитическая активность в реакциях фотокатализа и альдольной конденсации.

Одним из способов повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение смешанных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Синтез данных материалов с использованием нового прекурсора [1], состоящего из пероксотитановой и кремниевой кислот с последующей гидротермальной обработкой позволяет управлять свойствами  $\text{TiO}_2$  и его фотокаталитической активностью. Обнаружено, что кристалличность анатаза растёт с увеличением содержания диоксида кремния до эквимольного соотношения с  $\text{TiO}_2$ . Наибольшую фотокаталитическую активность, превышающую активность коммерческого фотокатализатора Degussa P25 в 5 раз, имеет смешанный оксид с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , равным 0,4. Высокая каталитическая активность объясняется высокой кристалличностью анатаза и формированием на поверхности кристаллов связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ , являющихся сорбционными центрами.

Фотокаталитические свойства диоксида титана определяются соотношением фаз, размером и дефектностью кристаллов. Разработан метод золь-гель синтеза, основанный на осаждении гидратированного  $\text{TiO}_2$  из водного пероксокомплекса титана органическими растворителями, который позволяет синтезировать недопированный анатаз  $\text{TiO}_2$ , с контролируемой дефектностью кристаллов и тем самым повышать температурный порог формирования рутила. Данный катализатор, прокалённый до 1000 °C, сохраняет 100% анатаза и имеет более высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего по сравнению с фотокатализатором Degussa P25, термически обработанным при той же температуре. Пероксо-метод получения смешанных оксидов  $\text{ZrO}_2/\text{MgO}$  позволяет повышать гомогенность комплексного оксида, так как высокая степень внедрения  $\text{MgO}$  в кубическую решетку оксида циркония достигается даже при малых количествах ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в исходной реакционной смеси. Смешанный оксид  $\text{ZrO}_2/\text{MgO}$ , полученный по предложенной методике, по сравнению с осажденным, обладает меньшим размером кристаллов и большей дисперсностью активных кислотных и основных центров. Это позволяет достигать высокой конверсии и высокой селективности к формированию мезителена при использовании  $\text{ZrO}_2/\text{MgO}$  в качестве катализатора газовой фазной самоконденсации ацетона [2].

[1] I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, S.A. Khainakov, D.A. Uchaev, J.R. Garcia. *Journal Sol-Gel. Science and Technology*, 2013, **67**, 665-669.

[2] I. Krivtsov, L. Faba, E. Diaz, S. Ordenez, V. Avdin, S. Khainakov, J.R. Garcia. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **477**, 26-33.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Пономаренко С.М., Ченцов А.М., Родионцев И.А.

Федеральное бюджетное учреждение «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии», Саратов, Россия

*a\_chentsov@mail.ru*

Гели и суспензии оксигидрата железа (III) являются материалами, перспективными в технологии сорбционной очистки вод от соединений мышьяка. Одной из проблем на пути их практического применения является наличие примесей растворимых солей, образовавшихся при синтезе таких материалов (например, галогенидов щелочных металлов, аммония). Естественно, использование подобного сорбента в очистке питьевых вод возможно лишь после его предварительной отмывки от этих солей до концентраций ниже ПДК.

Для удаления водорастворимых солей из суспензий наиболее часто используется промывка осадков на фильтровальном оборудовании, которую проводят двумя принципиально различными способами: 1) осадок промывают непосредственно на фильтре пропуская через него промывной жидкости и 2) осадок передают в резервуар для перемешивания с промывной жидкостью, а затем полученную суспензию разделяют на фильтре. Промывка может осуществляться на фильтрах периодического действия и непрерывнодействующих фильтрах.

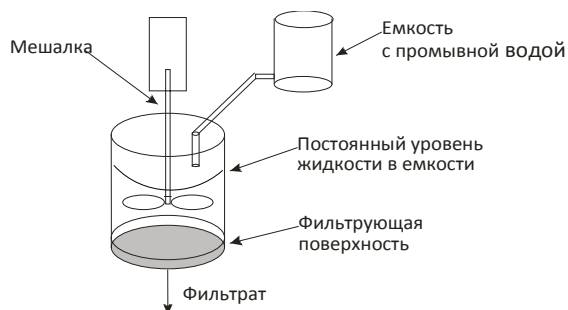


Рисунок 1 – Установка для отмывки сорбента

Для определения оптимального способа удаления водорастворимых солей из высокодисперсных систем, помимо обычно используемого метода (экстрагирование примесей несколькими малыми порциями промывной жидкости и последующее пропускание через фильтр), было проведено моделирование процессов промывки методом вытеснения и методом разбавления на фильтрах периодического и непрерывного действия, а также были исследованы модели отмывки сорбента методом периодического и непрерывного фильтрования с перемешиванием. Схема экспериментальной установки для моделирования процесса отмывки сорбента методом непрерывного фильтрования с перемешиванием приведена на рисунке 1. В качестве модельной системы использовали гели и высокодисперсные суспензии оксигидрата железа, загрязненные хлоридом аммония. Концентрация хлорид-ионов на выходе из системы (после прохождения через фильтр) измерялась аргентометрически. Исследования проводились при комнатной температуре и различных начальных концентрациях хлорида аммония. При моделировании отмывки сорбента методом периодического и непрерывного фильтрования с перемешиванием скорость перемешивания не варьировалась.

Эффективность той или иной модели отмывки сорбента оценивалась по зависимости концентрации хлорид-ионов в фильтрате от объема промывной воды. Установлено, что эффективность удаления водорастворимых солей из оксигидрата железа методом непрерывного фильтрования с перемешиванием существенно выше, чем другими рассмотренными методами. Использование данного метода позволит значительно повысить производительность процесса отмывки сорбента от примесей водорастворимых солей, снизить расход воды на промывку, капитальные и эксплуатационные расходы.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ, ПРИРОДНЫХ ВОД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

Пономаренко С.М., Родионцев И.А., Ченцов А.М.

Федеральное бюджетное учреждение «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии», Саратов, Россия

*posemi07@rambler.ru*

В последние годы все чаще встает проблема загрязнения природных водоисточников мышьяком в форме арсенитов (более токсичная форма) и арсенатов. Основными причинами ухудшения качества воды являются ее нерациональное использование и несовершенство существующих технологий очистки техногенных сточных вод. Несоответствие качества питьевой воды нормативам по содержанию соединений мышьяка стало проблемой для целого ряда государств. Она может приобрести актуальность и в России. Поэтому существует острая необходимость в разработке эффективных и безопасных способов глубокой очистки питьевой воды, природных вод и технологических растворов от примесей соединений мышьяка.

Анализ сведений, приведенных в литературе, показывает, что наиболее перспективными являются технологии, основанные на адсорбции соединений мышьяка. Наиболее часто для сорбционной очистки мышьяксодержащих растворов используются сорбенты на основе соединений железа, такие как оксигидрат железа (III) и сульфид железа (II). Недостатком подобных сорбентов является то, что при хранении меняются их гранулометрический состав, степень дисперсности, ухудшаются сорбционные свойства, а многие промышленно выпускаемые мышьякселективные сорбенты отличаются дороговизной.

В связи с вышесказанным, очевидна актуальность поиска новых и интенсификация уже известных способов очистки питьевой воды, природных вод и технологических растворов от соединений мышьяка. Поэтому было изучено влияние продолжительности обработки, интенсивности ультразвукового воздействия на получение высокодисперсных суспензий оксигидрата железа (III) и сульфида железа (II), а также на процесс очистки водных сред от ионов мышьяка (III).

Выяснено, что использование ультразвукового воздействия на реакционную среду во время проведения синтеза сорбентов на основе соединений железа позволяет получать стабилизированные частицы контролируемого размера с узким распределением по крупности, что обеспечивает повышение емкости сорбента за счет увеличения площади эффективной поверхности.

Показано, что ультразвуковое воздействие при проведении сорбционной очистки питьевой воды, природных вод и технологических растворов от соединений мышьяка приводит к значительной интенсификации указанных процессов. Так, снижение исходной концентрации (исследовались растворы с содержанием As (III) 5-100 мг/л) до остаточной концентрации 0,001 мг/л (в 10 раз меньше величины ПДК, установленной ВОЗ) происходит в течение 5-15 минут обработки при соотношении (по массе) сорбент/очищаемый раствор, равном 0,001, как при использовании оксигидрата железа (III), так и сульфида железа (II). Следует отметить, что результат сорбции остается неизменным вне зависимости от способа внесения сорбента в очищаемый раствор (использование заранее синтезированного сорбента либо проведение синтеза сорбента непосредственно в очищаемом растворе).

Таким образом, рассматриваемый способ глубокой очистки питьевой воды, природных вод и технологических растворов от соединений мышьяка является высокопроизводительным процессом, характеризующимся невысокими эксплуатационными расходам.

## ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Шичалин О.О.<sup>1,2</sup>, Папынов Е.К.<sup>2</sup>, Майоров В.Ю.<sup>2</sup>, Ткаченко И.А.<sup>2</sup>, Кобыляков С.П.<sup>1</sup>,  
Сокольницкая Т.А.<sup>1,2</sup>, Авраменко В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[oleg\\_shich@mail.ru](mailto:oleg_shich@mail.ru)

Несмотря на огромное разнообразие методов синтеза  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  систем, предпочтение отдается тем, которые способны направленно изменять состав, структуру и функциональные свойства получаемых материалов. Однако наиболее перспективным является комбинирование нескольких методов синтеза, что обеспечивает получение материалов с уникальными индивидуальными характеристиками и специфическими свойствами. Так, например, в настоящей работе представлен комплексный подход для синтеза пористых каталитических и сорбционно активных оксидов железа, который основан на совместном применении золь-гель технологии, обеспечивающей формирование неорганической основы материала (каркаса) и темплатного синтеза, способствующего структуризации пористого объема твердого тела (рис. 1 А, Б). Контроль формы и размера пор в темплатном золь-гель синтезе (ТЗГС) обеспечен коллоидным темплатом - силоксан-акрилатной эмульсией (средний размер частиц 160 нм), формирование необходимого состава твердой фазы (магнетит или гематит) достигается режимами термообработки материала на стадии отжига темплата.

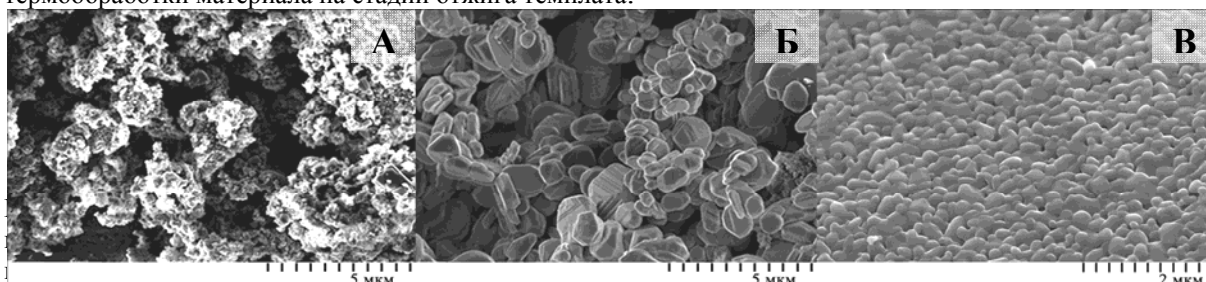


Рис.1. СЭМ-изображения пористых оксидов железа полученных темплатным золь-гель синтезом при прокаливании: А- 600 °С ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -магнетит), Б- 900 °С ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -гематит), и В- композитный материал полученный методом SPS (смесь оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Повышение магнитных свойств и эксплуатационных характеристик синтезированных железо-оксидных систем предлагается проводить путем их консолидации в токе искровой плазмы – технология искрового плазменного спекания «Spark Plasma Sintering» (SPS). Метод обеспечивает получение конструкционно прочных  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  композитных материалов (модуль Юнга 167,4 МПа) с величиной намагниченности, порядка 28 э.м.е./г, что в разы превышает параметры исходных материалов (табл. 1).

Табл.1. Магнитные характеристики пористых оксидов железа полученных темплатным золь-гель синтезом и композитов на их основе консолидированных методом SPS.

| Метод | Образец     | Т синтеза, °С | Фазовый состав                                          | М, э.м.е./г | Нс, Ое |
|-------|-------------|---------------|---------------------------------------------------------|-------------|--------|
| ТЗГС  | Fe(т)-1     | 600           | смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 18,3        | 70     |
|       | Fe(т)-2     | 900           | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                 | 0,8         | 1240   |
| SPS   | Fe(т/sps)-1 | 760           | смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 26,4        | 90     |
|       | Fe(т/sps)-2 | 1100          | смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 28          | 94     |

Исследование выполнено при поддержке ДВФУ.

### НОВЫЕ ПОДХОДЫ В СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ТИПУ БИОСОВМЕСТИМОЙ НАНОКЕРАМИКИ

Папынов Е.К.<sup>1</sup>, Шичалин О.О.<sup>1,2</sup>, Майоров В.Ю.<sup>1</sup>, Кобыляков С.П.<sup>2</sup>, Сокольницкая Т.А.<sup>1,2</sup>, Авраменко В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

[papynov@mail.ru](mailto:papynov@mail.ru)

Высокий уровень современных технологий по производству силикатной керамики обеспечивает получение материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками и свойствами, в число которых входит: коррозионная стойкость, механическая прочность, износостойкость, термостабильность, отсутствие электропроводности. При этом исключительная химическая инертность, биологическая активность и структурные особенности синтетических силикатных композитов позволяют отнести их к отдельному типу материалов – биокерамике, практическая значимость которой в современной медицине безгранична.

В настоящей работе представлен оригинальный подход для синтеза керамических материалов на основе кристаллического волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) с развитой бипористой структурой и высокой механической прочностью. Высокое качество синтезируемых материалов обеспечивается за счет применения комплекса методов в последовательном исполнении:

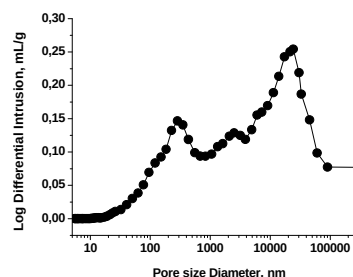
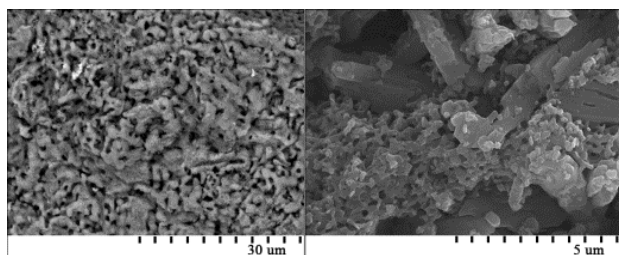
- темплатный золь-гель синтез – «мокрый» синтез композитного материала на основе гидросиликата кальция содержащего темплатирующий агент (мицеллы силоксан-акрилатного латекса, средний размер 100-500 нм);

- искровое плазменное спекание – электрофизический метод консолидирования порошкового силикатного золь-гель композита содержащего мелкодисперсный углеродный наполнитель (средний размер частиц от 100-1000 мкм), при этом осуществляется перевод рентгеноаморфного гидросиликата кальция в структуру высшего порядка и прочности – кристаллизационную структуру волластонита;

- термообработка (обжиг) – обеспечивает формирование развитой бипористой системы у консолидированных волластонитовых материалов, за счет термоокислительной деструкции (выгорания) темплата и углеродного наполнителя.

Конструкционная прочность пористой структуры волластонитовой керамики обеспечивается при условии соблюдения выявленных и установленных в рамках данной работы оптимальных параметров протекания химических и физико-химических процессов в условиях сочетания вышеописанных жидкого- и твердофазного синтезах.

Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии и ртутной порометрии керамического материала на основе пористого волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ).



Совокупность уникальных свойств и характеристик полученных синтетических волластонитов, таких как развитая структура пористой поверхности (бипористость), которая подобна структуре костной ткани, химический состав подходящий для различных биоактивных сред, а также механическая прочность (свыше 1000 кг/см<sup>2</sup>) отвечающая за износостойкость делает их весьма перспективным решением для медицинской практики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Дальний Восток»*

### **РЕАКЦИОННО ФОРМИРУЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПОКРЫТИИ**

Логвинков С.М., Борисенко О.Н., Михайлова Е.А., Попенко Г.С., Кобзин В.Г., Ивашура А.А.  
*Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, Харьков, Украина*  
[smlogvinkov@yandex.ua](mailto:smlogvinkov@yandex.ua)

Керамические изделия для микро-, ультра- и нанофильтрации приобретают решающее значение для новых технологических процессов передовых отраслей промышленности. Наиболее эффективную селективную по размерному фактору проницаемость можно обеспечить лишь за счет мембран. Керамические мембраны неразъемны с подложкой, представляющей конструкционную основу фильтрующего изделия. Вместе с тем, в отличие от полимерных и металлических мембран, керамические мембраны имеют ряд конкурентных преимуществ, прежде всего – возможность эксплуатации при высоких температурах и в условиях воздействия агрессивных сред разного характера. Рассматриваются факторы, определяющие наукоемкость разработок и трудоемкость многостадийных технологий керамических мембран на керамических подложках. Анализируются наиболее распространенные формы фильтрующих изделий с керамической мембраной, основные способы подготовки поверхности подложки под покрытие и методы нанесения покрытий. Сопоставляются характеристики поровой структуры различных типов мембран и подложек, полученных по различным методам и составам материалов.

Приводятся примеры организации контролируемой пористости подложек корундомуллитокордиеритового фазового состава и мембраны, формирующейся из золь-гельных композиций в процессе реакционного спекания. В качестве золь-гельных композиций рассматриваются варианты на основе гидролизатов тетраэтоксисилана и растворов солей и оксисолей. Обосновывается целесообразность формирования модулированных структур материала подложки за счет фазового распада по спинодальному механизму кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов, при котором основная мода эффективного размера пор определена межблочными расстояниями до 1 мкм. В качестве основного принципа выбора состава золь-гельных композиций принят принцип быстрого синтеза (с высокой скоростью в начале спекающего обжига) сложных оксидов, способных вступать в твердофазные обменные реакции со сложными оксидами подложки. При этом доминантное формирование селективной пористости мембран задается на наноразмерном уровне за счет начала самоорганизующихся процессов при сопряжении отдельных реакций в новый единый механизм твердофазного взаимодействия при достижении температуры стационарного состояния.

### **ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ХИТОЗАНОМ**

Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Азарова Ю.А.  
*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*  
[avoit@ich.dvo.ru](mailto:avoit@ich.dvo.ru)

Органо-неорганические гибридные материалы привлекательны с точки зрения потенциального сочетания различных свойств органической и неорганических компонент внутри единого композита. Новые или улучшенные свойства композитов могут возникать, как результат взаимодействия на границе раздела органической и неорганической составляющей. Это особенно актуально для материалов, технологические характеристики которых определяются поверхностными свойствами (адсорбенты, электродные материалы, катализаторы). Осаждение оксидов металлов, хитозана или совместно пленок из оксида металла/хитозана на высокоразвитую поверхность углеродных волокон (УВ) обеспечивает сочетание ионообменных свойств и хороших гидродинамических характеристик получаемых сорбционных материалов.

Нами получены и испытаны в качестве сорбентов для извлечения As(V) из растворов в области низких концентраций три группы гибридных сорбционных материалов. Нанесение оксидов металлов, хитозана



или их совместное осаждение осуществляли как химическим способом (импрегнированием углеродной матрицы солями металлов или адсорбцией), так и электроосаждением компонентов на поверхность УВ, используемого в качестве электрода.

Нанесение диоксида марганца на УВ осуществляли путем химического осаждения из растворов, содержащих перманганат калия и хлорид марганца, либо электрохимическим способом из растворов с различными прекурсорами также в присутствии хитозана при катодном осаждении в потенциостатическом режиме. Хитозан-углеродные композиты получены путем осаждения хитозана в различных солевых формах сильным электролитом или его адсорбции на поверхность углеродного волокна, а также в форме основания при катодном осаждении хитозана. Третья группа сорбентов: УВ, хитозан и хитозан-углеродные композиты, модифицированные молибденом. Материалы получены путем адсорбции молибдена из кислых растворов молибдата натрия с различной концентрацией.

Изменение состояния поверхности углеродного волокна в процессе модификации оксидами марганца и хитозаном оценивали методом циклической вольтамперометрии. Валентное состояние марганца, а также пленки хитозана на поверхности УВ были охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Необработанное волокно практически не извлекает мышьяк в исследуемых условиях (0.5 мг/л, pH 3) в отличие от УВ, модифицированного синтетическими оксидами марганца. Однако полное удаление As(V) обеспечивает только сорбент с химически осажденным оксидом марганца в форме бернессита. Хитозан-углеродные сорбенты малоэффективны для удаления мышьяка из раствора указанной концентрации, так же как исходное УВ и хитозан. Наиболее полное выделение As из растворов происходит при применении углеродного волокна и гибридных хитозан-углеродных материалов, модифицированных молибденом. При этом количество осажденного Мо (от 9.5 до 100 мг Мо/ г УВ) не влияет на эффективность сорбента. При использовании модифицированных молибденом материалов, за исключением хитозана, содержание мышьяка в растворах снижается до уровня  $< 0.005$  мг/л.

#### СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСТАТКИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Дударко О.А.<sup>1</sup>, М. Jaroniec<sup>2</sup>, Слесаренко В.В.<sup>1</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Национальная академия наук Украины, 17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина; [dudarko@bigmir.net](mailto:dudarko@bigmir.net)

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242 USA

Несмотря на то, что темплатный синтез мезопористых кремнезёмов с использованием в качестве ПАВ блочных сополимеров был описан более 15 лет назад [1], до сих пор ведется поиск более совершенных методик их синтеза. Это обусловлено тем, что получаемые таким образом кремнезёмы имеют не только высокую  $S_{уд}$ , значительный  $V_c$  пор, причем последние характеризуются одинаковой формой и размерами, но и существенную механическую прочность. Данные параметры важны с точки зрения практического применения таких материалов, особенно если речь идет об их подклассе – функционализированных мезопористых кремнезёмах (МК). Установление факторов, влияющих при синтезе таких гибридных материалов на их морфологические характеристики, параметры пористой структуры, содержание функциональных групп, строение и поведение поверхностного слоя, позволяет вести направленный синтез, т.е. получать МК с параметрами, которые оптимальны для решения поставленной задачи. В данной работе выполнено сравнительное исследование МК, содержащих остатки фосфоновой кислоты,  $\equiv Si(CH_2)_2P(O)(OH)_2$ . Их синтез осуществлялся с использованием метасиликата натрия, что удешевляет конечный продукт,  $(EtO)_3Si(CH_2)_2P(O)(OEt)_2$  и Pluronic 123. Среда при мицеллообразовании создавалась конц. соляной (образцы 1С и 2С) и уксусной (3А, 4А) кислотами. Применялась микроволновая и гидротермальная обработка мезофаз. Кроме того, варьировалось и соотношение реагирующих компонентов. Удаление ПАВ из мезофаз осуществлялось подкисленным этанолом. Синтезированные образцы изучались с помощью: дифрактометрии, термогравиметрии, адсорбционного метода, ПЭМ, СЭМ, ИК спектроскопии (см. табл. 1).

Табл. 1. Структурные параметры полученных мезопористых образцов

| Образец |       | S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г | V <sub>c</sub> , см <sup>3</sup> /г | <sup>1</sup> d <sub>m</sub> , nm | <sup>2</sup> a <sub>0</sub> , nm | <sup>3</sup> h <sub>w</sub> , nm |
|---------|-------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1C      | 5:1   | 678                                  | 0.81                                | 7.6                              | 12.3                             | 2.0                              |
| 2C      | 2:1   | 547                                  | 0.75                                | 7.2                              | 13.2                             | 2.3                              |
| 3A      | 5:1   | 533                                  | 0.55                                | 6.9                              | 12.0                             | 2.5                              |
| 4A      | 2.5:1 | 362                                  | 0.40                                | 6.4                              | 12.6                             | 3.5                              |

<sup>1</sup> диаметр пор рассчитан по методу KJS [1]; <sup>2</sup> расстояние между центрами пор по данным дифрактометрии; <sup>3</sup> толщина стенок пор.



Установлено, что уменьшение кислотности приводит к формированию малоупорядоченной пространственной структуры. В присутствии уксусной кислоты формируются более толстые стенки между порами, что обуславливает уменьшение параметров пористой структуры (см. табл. 1). Проведено сопоставление и сорбционных свойств синтезированных образцов на примере РЗЭ и актиноидов.

О.А.Дударко. благодарит Fulbright Scholar Program за финансовую поддержку (грант ID 68120263, 2012-2013), а В.В.Слесаренко, Ю.Л.Зуб – ГЦНТИ Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект 6.22.5.42).

1. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024-6036. 2. M. Jaroniec, L.A. Solovyov. *Langmuir*, **22**, 2006, 6757-6560.

## REMOVAL OF ANIONIC CONTAMINANTS USING MODIFIED SWELLING AND NONSWELLING LAYER SILICATES

Tobilko V.<sup>1</sup>, Kovalchuk I.<sup>2</sup>, Pylypenko I.<sup>1</sup>, Kornilovych B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, National Technical University "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine;

<sup>2</sup>Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

[kov\\_irina73@mail.ru](mailto:kov_irina73@mail.ru)

One of the most common and difficult environmental problems in industrial countries is the presence of heavy metal-, radionuclide- or chlorinated solvent-contaminated soil and groundwater.

During last decade zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$  or ZVI) has been extensively investigated as an environmentally benign chemical reductant toward various types dangerous toxicants. Recently it was shown that ZVI nanoscale particles demonstrate high surface-to-volume ratios, and, thus, higher surface activity in sorption-reduction processes. But the great problem in using nanoscale ZVI in environmental applications is how to prevent its aggregation and to enhance its stability and reusability. In order to solve these problems, the modification and/or stabilization of ZVI nanoparticles in solid matrices such as resins, porous carbon, polymers, mesoporous silica (MCM-41) has been attempted. Clay minerals, which belong to the phyllosilicate group are effective and cheap materials for adsorption of different cationic contaminants and may be perspective solid matrices for immobilization of nanoscale ZVI [1].

The objective of this work was to synthesize and characterize clay-supported nanoscale ZVI and to test it for the removal of aqueous organic and inorganic uranium [2]. Hexadecyl trimethylammonium (HDTMA) modified clay minerals - montmorillonite and palygorskite was used to support iron nanoparticles. The synthesis of iron nanoparticles was conducted with the use of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaBH}_4$  (reductant) in water-ethanol palygorskite dispersion. The presence of organo-clay apparently decreased the extent of aggregation and the size of the iron particles.

The results demonstrated that clay-supported nanoscale ZVI was easily dispersed in water and effective in the removal of U (VI) from contaminated real groundwater in uranium mining and processing region (Zhovty Vody city). It was also shown that different complexing agents with high affinity for uranium such as EDTA, NTA, humic substances, etc., which are common in groundwater did not significant effect on the sorption process and uranium-EDTA and uranium-fulvic acid complexes also may be effectively removed by modified clays.

1. .Yu. Kornilovych, O.R. Andrievskaya, M.M. Plemynnikov, L.M. Spasyonova, Physical chemistry of silica and nanosilicates, Osvita Ukrainy: Kyiv, 2013.

2. B.Yu. Kornilovych, O.G. Sorokin, V.M. Pavlenko, Yu.I. Koshik, Environmental Protection Technologies in Uranium Mining and Processing Industry, Norma: Kyiv, 2011.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Бусыгина Е.А., Никитина Л.В., Кособудский И.Д., Васильков М.Ю.

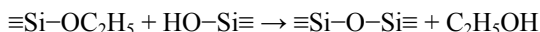
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

[lnikitina08@gmail.com](mailto:lnikitina08@gmail.com)

В настоящее время возникла острая необходимость в создании материалов с новыми, заранее заданными свойствами. Возможность получения таких материалов открывается на основе химических коллоидных процессов. Многообещающими в этом отношении являются процессы превращения золя в гель, а далее в твёрдое тело (золь-гель технологии). Золь-гель процессы имеют ряд преимуществ, так, например, они способны проходить: при низких температурах, атмосферном давлении и при этом создаются материалы регулируемого состава и структуры.

Наиболее перспективными направлениями в создании новых высококачественных материалов и изделий по золь-гель-технологии являются: волоконная оптика, интегральная оптика и опто-электроника с применением новых типов золь-гель-пленок и легированных слоев на кварцевых и кремниевых подложках; разработка новых типов композиционных материалов, в том числе оптических нанокомпозитов с нелинейными характеристиками и композитов органико-неорганической природы; создание ультрапористых сверхчистых материалов для фильтров и мембранной техники, а также пористых матриц для газовых, химических и биосенсоров и др.

Данная работа посвящена синтезу полимерных наночастиц  $(\text{SiO}_2)_n$ , определению оптимального соотношения исходных компонентов и условий синтеза, изучению структуры частиц дисперсной фазы золя. Золи диоксида кремния синтезировали путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии катализатора (уксусной кислоты). Во время реакции гидролиза этоксигруппа тетраэтоксисилана (ТЭОС) реагирует с молекулой воды, формируя промежуточное соединение  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$ . Мгновенно после гидролиза происходит реакция конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$  реагирует либо с этоксигруппой другой молекулы ТЭОС, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя Si-O-Si мостики. Обе реакции конденсации могут быть представлены в виде:



В ходе исследований варьировались концентрация компонентов, используемых в процессе синтеза золя  $(\text{SiO}_2)_n$  (ТЭОС, воды, этанола, уксусной кислоты), условия синтеза (длительность и температура перемешивания) и определялось влияние всех этих параметров на время гелеобразования золя, что является мерой его стабильности.

На основании проведенных исследований было определено оптимальное молярное соотношение компонентов смеси: ТЭОС/вода/этанол/уксусная кислота – 0,25/0,95/8,00/0,10. Оптимальная температура синтеза составляла  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , длительность перемешивания раствора –  $120 \pm 5$  мин.

Для исследования структуры и свойств полученных материалов использовался комплекс физико-химических методов, в том числе ИК-Фурье спектроскопия, рентгенофазовый анализ, оптическая микроскопия и др.

В дальнейшем данный золь  $(\text{SiO}_2)_n$  использовался для модификации термопластичных полимеров, а также для нанесения покрытия на стекло методом адсорбции из раствора с целью повышения его оптического пропускания.

## БИОЦИДНЫЕ ГЕЛИ ИЗ ТРИГЛИЦЕРИДОВ, ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА И ИОНОВ СЕРЕБРА

Михаловский И.С.<sup>1</sup>, Тарасевич В.А.<sup>2</sup>, Самойлов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный экономический университет (кафедра физикохимии материалов и производственных технологий)

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси  
jozef\_m@tut.by

Защита объектов от биологического повреждения требует поиска новых подходов к разработке эффективных биоцидных материалов широкого спектра действия. В работе приведены результаты исследований по созданию биоцидных гелей на основе ненасыщенных триглицеридов жирных кислот, содержащих биоактивный состав из производных полигексаметиленгуанидингидрохлорида (ПГМГ) и ионов серебра. Использование недорогих триглицеридов растительного происхождения дает положительные решения задач на экономическую эффективность и экологическую безопасность продуктов.

Биоцидные гели получали следующим способом. В триглицериды олеиновой или рицинолевой жирных кислот вводили водный 10 % мас. раствор ПГМГ с 0,1 % масс. нитратом серебра. Триглицериды с ПГМГ и серебром интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки. Затем данную дисперсию обрабатывали ультразвуком на установке ИЛ100-6/1 «ИНЛАБ» (РФ). Частота звуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. Полученную дисперсную систему предварительно инкубировали 3 ч при комнатной температуре ( $18 - 20^\circ\text{C}$ ), затем центрифугировали 20 мин при 3000 об/мин, температуре  $20^\circ\text{C}$  с использованием центрифуги «Hettich Universal 320R» (ФРГ). В результате получали двухфазную систему с выраженной границей раздела фаз. Верхняя фаза представляет собой однородную субстанцию с консистенцией мази, в значительной степени превышающей по вязкости триглицериды (нижняя фаза).

Можно утверждать, что в отличие от водной среды, в которой триглицериды жирных кислот с полигуанидинами образуют однородную агрегативно- и седиментационно- устойчивую дисперсную систему [1], в липидной среде триглицериды и полигуанидины в тех же пропорциях формируют фазу в виде геля.

Полученные субстанции с большой концентрацией ПГМГ будут иметь антимикробные свойства, поскольку полигуанидины обладают высокой биоцидной активностью [2]. Присутствие в низких концентрациях ионов серебра не влияет на консистенцию геля, однако расширяет спектр биоцидного действия.

Таким образом, биоцидные гели из триглицеридов, полигексаметиленгуанидинов и серебра могут стать основой новых биоцидных продуктов широкого применения.

1. И.С. Михаловский, Г.Б. Мельникова, В.А. Тарасевич, М.В. Самойлов. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2010, **8**, 861- 868.

2. В.А. Тарасевич, В.Н. Макалун, Н.А. Белясова, Л.И. Антоновская, В.А. Добыш. *Вести Нац. акад. наук Беларуси*, Сер. хим. наук, 2010, № 3, 78-83.

## BIONANOCOMPOSITE HYDROGELS BASED ON NANOCRYSTALLINE CELLULOSE AND TITANIUM DIOXIDE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Galkina O.L.<sup>1,2</sup>, Seisenbaeva G.A.<sup>2</sup>, Kessler V.G.<sup>2</sup>, Agafonov A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia;*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden*

[olgalgalkina@mail.ru](mailto:olgalgalkina@mail.ru)

Over the past decade, a considerable attention has been turned towards new types of composites materials comprising a polymer and inorganic filler. Such materials synergistically combine the properties of organic substrate and inorganic modifier. Nanocomposite hydrogels based on nanocrystalline cellulose are new generation nanomaterials possessing wide range of practical applications: in pharmacology and medicine, in tissue engineering, as components biosensors and microfluidics, as selective membranes for microencapsulation and drug delivery, and as barriers to protect mucosal tissue. Recently, the direction dealing with the nanocomposite materials based on titanium dioxide and cellulose for antibacterial coatings and drug carriers has advanced especially intensively. Nanosized titania due to its unique photophysical and chemical properties, non-toxicity, and biocompatibility, is a promising material and finds great prospects for practical application in different fields. Thus, the combination of physical and chemical properties of nanocrystalline cellulose with specific properties of nanosized titanium dioxide opens endless possibilities to create new highly efficient nanocomposites, possessing simultaneously a whole range of functional properties, and defining a broad scope of practical application.

The aim of the present work is the development of a new method for synthesis of bionanocomposite hydrogels based on nanocrystalline cellulose and cross-linked titania nanoparticles. To obtain nanocrystalline cellulose (NCC) we have developed a method based on the use of cuprammonium complex to convert raw cotton into a molecular solution with subsequent regeneration by acidic hydrolysis. Further treatment of NCC by nanocrystalline titania hydrosol using 1,2,3,4 – butanetetracarboxylic acid as cross-linking agent showed strong fixation nanoparticles on the surface of cotton fibers via covalent bonding. Based on the IR spectroscopy, it has been established that TiO<sub>2</sub> nanoparticles are cross-linked to the surface of a cotton fiber by formation of transverse ester bonds with 1,2,3,4 – butanetetracarboxylic acid. The absorption peaks in the 1800–1600 cm<sup>-1</sup> region are assigned to carboxylate groups in bionanocomposites formed after TiO<sub>2</sub> modification with the use of the cross-linking agent BTCA. Physical and chemical properties of the bionanocomposite hydrogels were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The XRD results showed the increase in the degree of crystallinity for the obtained bionanocomposites produced from cellulose via the acid hydrolysis in comparison with those obtained from raw cotton. According to SEM analysis, the TiO<sub>2</sub>-modified bionanocomposite hydrogel has uniform morphology and contains TiO<sub>2</sub> nanoparticles with amorphous structure evenly distributed over the whole surface.

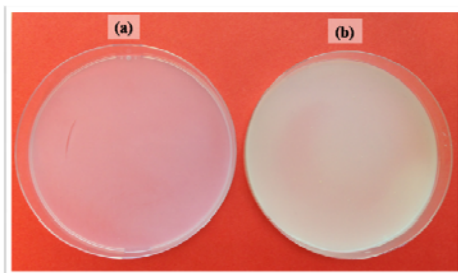


Fig.1 Images of the pure (a) and TiO<sub>2</sub>-modified bionanocomposite hydrogels (b)

O. Galkina would like to express her gratitude for the Swedish Institute scholarship

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Дышин А.А., Елисеева О.В., Киселев М.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[aad@isc-ras.ru](mailto:aad@isc-ras.ru)

В настоящее время одной из самых актуальных задач является поиск новых материалов для фотоники с повышенной механической устойчивостью. Благодаря своей аномально высокой прозрачности, опалоподобные структуры являются уникальными матрицами для получения оптических устройств. Сложность получения таких материалов, в первую очередь, связана с трудностями, возникающими при получении опалоподобных структур с точно заданными размерами частиц.

Целью работы была импрегнация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в опалоподобную матрицу и исследование структурных и люминесцентных характеристик полученного композита.

Субмикронные и нанометровые сферические частицы аморфного диоксида кремния были получены многоступенчатым золь-гель методом Штобера [1-3], который позволяет получать опалоподобные структуры, состоящие из монодисперсных шаров диаметром от 40 нм до 2200 нм со стандартным отклонением от среднего значения ~5 %.

Для импрегнации ОУНТ были использованы предварительно приготовленные суспензии ОУНТ в смеси этиловый спирт + ПАВ, которые непосредственно вводились в ТЭОС при синтезе опаловой матрицы.

Матрицы искусственных опалов получены методом седиментации из раствора монодисперсных сфер  $\text{SiO}_2$  с диаметром сферы в диапазоне от 150 до 200 нм.

Для удаления органических составляющих полученные матрицы были высушены при температуре 110 °С и впоследствии отожжены при температуре 300 °С и прокалены при температуре 900 °С в течение 15, 24 и 30 часов соответственно.

При выполнении работы была разработана методика синтеза опалоподобных матриц импрегнированных ОУНТ. Получившиеся образцы изучались методом Raman-спектроскопии. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

*Авторы благодарят зав. лабораторией физических исследований Института экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, к.ф.-м.н. Г.В. Бондаренко, за неоценимую помощь при проведении Raman-спектроскопических экспериментов.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-00166 а*

1. V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko. Mechanism of formation and nanostructure of Stober silica particles. *Nanotechnology*, 2011, **V.22**. №27. P. 275718
2. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid. Interface Sci.* 1968, **V. 26**. P. 62.
3. I.A. Karpov, E.N. Samarov, V.M. Masalov, S.I. Bozhko, G.A. Emelchenko. The Intrinsic Structure of Spherical Particles of Opal. *Physics of the Solid State*. 2005, **V.47**. №2. P. 347.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Коренькова С.Ф., Сидоренко Ю.В., Гурьянов А.М.

Самарский государственный архитектурно-строительный университет,

г. Самара, Россия [sm-samgasa@mail.ru](mailto:sm-samgasa@mail.ru)

Возможность применения техногенного сырья, полученного в процессе осаждения минеральных частиц из сточных вод, в производстве стройпродукции доказано, в частности, в работе [1]. Особенностью технологии является образование пастообразного отхода (шлама) в результате сложных физико-химических реакций; его принадлежность к нанотехногенной продукции обосновано технологией золь-гель. Комплекс научно-практических исследований подтвердил отношение шламов к нанотехногенному сырью со всеми присущими свойствами; размерность значительной части частиц составляет 40 ... 80 нм [2]. Материал с подобной дисперсностью является гидрогелем и обладает фрактальной структурой, а также структурно-реологическими характеристиками. По условию образования подобных наноотходов можно подразделить на две группы: первая получена в результате гидролитической полимеризации раствора хлористых и серноокислых солей металлов (сточная вода); вторая – в ходе улавливания пылевидных частиц на промышленных предприятиях. В зависимости от технологии очистки сточных вод на предприятии отходы можно условно разделить на карбонатные, известково-карбонатные, алюминатные и гидроксидные. Наноразмерность последних значительно выше, т.к. основная масса шламов представлена гидроксидами металлов. В результате исследований получены значения фрактальной размерности шламов, что хорошо соотносится с их составом [3]: алюмокальциевый – 2,81;

гидроксидный – 2,67; известково-карбонатный – 1,97; карбонатный – 1,9. По мере увеличения фрактальной размерности возрастает адгезионная способность шламов, что обусловлено повышенным содержанием гидроксидов металлов (в первую очередь алюминия и железа). Алумокальциевые и гидроксидные шламы, благодаря высоким показателям фрактальной размерности, можно объединить в группу, основное назначение которой – формирование контактной зоны в сложносоставленных композициях на основе цемента. Известково-карбонатные и карбонатные шламы обладают определенной химической активностью и участвуют в образовании новообразований на стадии приготовления бетонных и растворных смесей. Таким образом, получение техногенного сырья в системе “золь-гель” сопутствует определенному технологическому процессу, тем самым подтверждая его принадлежность к наноразмерной сырьевой продукции, назначение которой весьма разнообразно [4, 5].

1. Т.Б. Арбузова. *Тр. ин-та ВНИИ цементной промышленности*, 1990, **99**, 95–101.
2. S.F. Korenkova, Y.V. Sidorenko, A.M. Guryanov. *European Journal Of Natural History*, 2012, **2**, 34 - 36.
3. С.Ф. Коренькова, И.В. Якушин, В.Г. Зимина. *Башкирский химический журнал*, 2007, **14-4**, 114-119.
4. С.Ф. Коренькова, Ю.В. Сидоренко. *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*, 2010, **3**, 26-32.
5. С.Ф. Коренькова, Ю.В. Сидоренко. *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*, 2011, **5**, 53-60.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Саляхова М.А.<sup>1</sup>, Пухачева Э.Н.<sup>2</sup>, Уваев В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Казанский химический научно-исследовательский институт», Казань, Россия  
[milya\\_salyah@mail.ru](mailto:milya_salyah@mail.ru)

В последнее время много внимания уделяется разработке материалов, обладающих способностью разлагать органические вещества в результате фотокаталитического окисления при облучении ультрафиолетовым или солнечным светом. Начало XXI века охарактеризовалось созданием нового направления в науке и технике – нанотехнологии. На основе нанотехнологии производятся новые композитные материалы, обладающие уникальными свойствами. Разработан материал с фотокаталитическими свойствами, обладающий комплексом свойств – адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью. Материал с фотокаталитическими свойствами получен в результате пропитки текстильной основы водной дисперсией, содержащей комплекс диоксида титана с диоксидом кремния с последующей тепловой обработкой. Формирование фотокаталитического слоя на текстильной основе происходит по золь-гель технологии в результате превращения метастабильного коллоидного раствора в твердое состояние и проходит через следующие стадии золь → гель → кремнезем с внедренным в него с фотокатализатором диоксидом титана анатазной модификации [1].

При формировании фотокаталитического слоя отдельные волокна не повреждаются и структура текстильной основы не изменяется.

Фотокаталитическая активность оценивали фотометрическим методом по изменению концентрации раствора метилового оранжевого за счет его окисления при облучении образца фотокаталитического материала, помещенного в раствор индикатора ультрафиолетовым светом с мощностью падающего излучения 10-20 мВт/см<sup>2</sup>. Фотокаталитическая активность материала составляет 79-83 %.

Материал с фотокаталитическими свойствами может использоваться для очистки воздуха от примесей органических веществ в замкнутых помещениях, в том числе в сооружениях коллективных сооружений.

1. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов [Текст] / Н.А. Шабанова, В.В.Попов, П.Д.Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309с.

### ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Семенова И.С., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

[Semira.16.92@mail.ru](mailto:Semira.16.92@mail.ru)

Высокое качество и отличные эксплуатационные свойства алюминатов кальция, обусловленные их высокой прочностью, термической стойкостью, позволяют использовать их в качестве промышленных катализаторов и сорбентов, которые относятся к функциональным материалам и являются наукоёмкой продукцией широкого межотраслевого применения. Форма, размер гранул и удельная поверхность



непосредственно влияют на активность таких материалов. При получении катализаторов и сорбентов с развитой геометрической поверхностью решающее влияние приобретает завершающая стадия формирования. Целью нашей работы является исследование влияния растворителя на формирование структуры алюмината кальция и морфологию его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Для получения моноалюмината кальция использовали нонагидрат нитрата алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ), тетрагидрат нитрата кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), в качестве комплексообразующего и полимеризующего реагента использовали моногидрат лимонной кислоты ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ) и этиленгликоль соответственно. Компоненты брали в стехиометрическом соотношении. Для изучения влияния растворителя на морфологию поверхности алюмината кальция варьировали соотношение этиленгликоля и воды в реакционном объеме. Прекурсоры подвергали термической обработке в сушильном шкафу при 130 °С. Для формирования кристаллической структуры образцы обжигали в муфельной печи при 1000 °С в течение 5 часов со скоростью нагрева 5 °С/мин. Идентификацию продукта проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения. Данные анализа показали, что продукт обладает высокой степенью сформированности и на 100% состоит из  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000. Фотографии поверхности образцов представлены на рисунке.

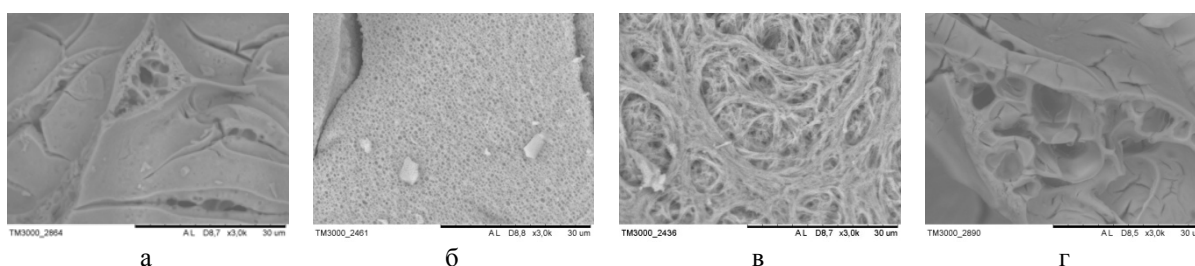


Рис. Морфология поверхности алюмината кальция, полученного при мольном соотношении реагентов

$\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}:\text{Eg}:\text{H}_2\text{O}$  равном:

а – 1:2:3:0:0; б – 1:2:3:30:30; в – 1:2:3:30:0; г – 1:2:3:0:30

Синтез алюмината кальция без введения растворителя, т.е. в собственной кристаллизационной воде, приводит к формированию неоднородной поверхности. Увеличение доли многоатомного спирта способствует развитой поверхности, состоящей из нитевидных кристаллов.

## ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ-МАГНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Гавриленко Е.А., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

[lnm@chem.tsu.ru](mailto:lnm@chem.tsu.ru)

В настоящее время одной из актуальных проблем материаловедения является создание новых полифункциональных люминофоров с различными цветами свечения. Поэтому ведется активная разработка новых способов синтеза материалов. Одними из перспективных соединений являются сложные алюминаты щелочно-земельных металлов состава  $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  (М – Ca, Sr, Ba), активированные ионами редкоземельных элементов. В данной работе для синтеза алюмината кальция-магния использован метод Печини, в основе которого лежит золь-гель процесс. Выбор способа синтеза основан на его преимуществах, которые заключаются в вариативности при подборе соотношений исходных компонентов, обеспечении однородности системы, в отсутствии необходимости в сложном техническом оснащении.

Целью данной работы является исследование процесса формирования алюмината кальция-магния, полученного золь-гель методом. В качестве исходных реагентов использовали тетрагидрат нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), гексагидрат нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нонагидрат нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и моногидрат лимонной кислоты ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ) в мольных соотношениях компонентов  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit} = 1:1:10:12$ . Компоненты растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1,5 часа для завершения реакции поликонденсации. Последовательную термическую обработку проводили в сушильном шкафу при 130 °С и в муфельной печи при температурах до 1200 °С.



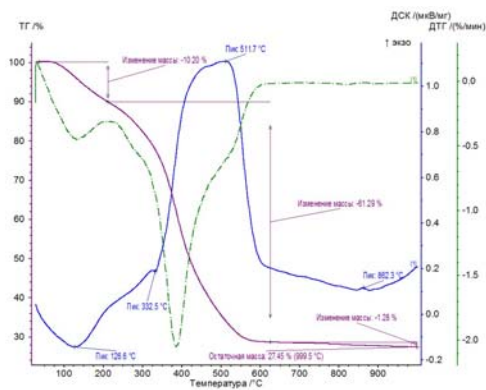


Рисунок. Термограмма образца, приготовленного из нитратов магния, кальция, алюминия и лимонной кислоты, высушенного при 130 °C

Для исследования процесса формирования сложного алюмината использовали термический анализ (NETZCH STA 449C) прекурсора, результаты которого показали, что образование конечного продукта происходит через ряд стадий связанных с удалением растворителя (до 150 °C), горением органических компонентов (350 – 600 °C) и формированием конечного продукта (выше 900 °C).

По данным рентгенофазового анализа, выполненном на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, установлено, что формирование сложного алюмината кальция-магния происходит через стадии получения алюмината магния  $MgAl_2O_4$  при 800 °C и алюминатов кальция состава  $CaAl_4O_7$  и  $CaAl_{12}O_{19}$  при 1100 °C. Образование сложного алюмината  $CaMgAl_{10}O_{17}$  наблюдается только при 1200 °C.

Морфологию поверхности и однородность состава прекурсора и готового порошка сложного алюмината исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа Hitachi TM 3000 с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 70. Образец представляет собой агломераты спекшихся частиц размером 5 – 10 мкм. Микрорентгеноспектральный анализ показал, наличие всех элементов в каждой исследуемой точке образца. Мольные соотношения элементов Ca, Mg, Al и O соответствуют составу  $CaMgAl_{10}O_{17}$ .

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ СОРБЕНТОВ СИСТЕМЫ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ-СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД

Гороховский А.В., Никитюк Т.В., Третьяченко Е.В., Качалина А.О., Быков К. С.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия  
algo54@mail.ru

Структура композиционных материалов, получаемых золь-гель методом, может представлять собой матрицу (неорганическую — оксидную или органическую — полимерную), в которой равномерно распределены наноразмерные включения второй фазы (например, люминофоры, магнитные, каталитические и другие компоненты), придающие синтезируемым материалам необходимые свойства [1]. Гидроталькитоподобные соединения - природные и синтетические слоистые гидроксиды (СДГ) представляют собой соединения состава  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2[anion^n]_{x/n} \cdot mH_2O$ . Структура слоистых двойных гидроксидов представляет собой систему из гидроксильных слоев, имеющих положительный заряд - плоская система из катионов двух- и трехвалентных металлов, октаэдрически координированных гидроксогруппами. Характерная для слоистых гидроксидов структура определяет особенности их сорбционных свойств. Межслоевое пространство вмещает довольно объемные молекулы и расстояние между слоями может увеличиваться в ходе интеркаляции молекул-гостей [2]. Известно, что слоистые титанаты характеризуются относительно высокой адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью. Полититанаты калия (ПТК) представляют собой новый вид неорганических полимеров (с общей химической формулой  $K_2O \cdot nTiO_2$ , где n изменяется в пределах от 2 до 6), имеющих чешуйчатую форму частиц с условным диаметром 200–800 нм и толщиной 20–50 нм. Слои ПТК сформированы полианионами (спаренными титан-кислородными октаэдрами), в пространстве между которыми расположены ионы калия, гидроксония, молекулы воды [3].

Из-за схожести структуры частиц ПТК и СДГ, нами апробированы слоистые двойные гидроксиды на основе цинка и трехвалентного хрома в качестве модификаторов, высаженных на ПТК, с целью получения композиционных материалов, обладающих сорбционными свойствами. Нами проведено непосредственное формирование наноструктур СДГ в объеме матрицы ПТК в процессе химической модификации последней в массовом соотношении 1:1. На суспензии полититаната калия проводили соосаждение СДГ из растворов солей (нитратов или сульфатов соответствующих металлов в молярном соотношении  $M^{2+}:M^{3+}=2:1$ , общая концентрация катионов – 1 моль/л) 3М раствором КОН при постоянной скорости прикапывания 2-5 мл/мин, поддерживая постоянной щелочную среду (pH=9-9,5). Синтезированные образцы апробированы в фотокатализе, сорбции в качестве композиционных материалов.

1. А.И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. *Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов*, СПб.: Изд-во «Лань», 2013, 304 с.

2. И.Г.Рыльцова, Ю.Н.Матяш, О.Е.Лебедева. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2010, **10**, 1, 108-114.

3. Е.В. Третьяченко, А.В. Гороховский, Г.Ю. Юрков, М.А. Видулова, Д.С. Ковалева, А.А. Манцуров. *Нанотехника*, 2012, **3**, 56-59.

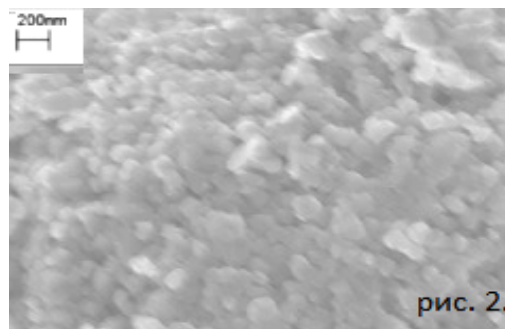
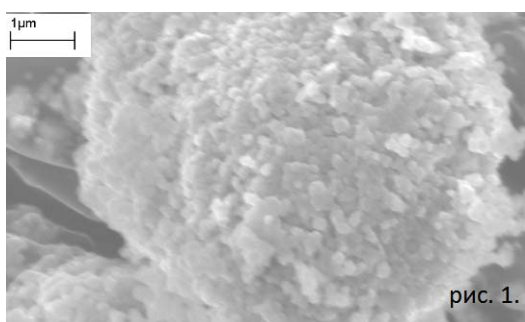
## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА В РАСТВОРАХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Кузнецова С.А.<sup>1</sup>, Скориков В.М.<sup>1</sup>, Жереб В.П.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
svetkuzn@igic.ras.ru

Ортоферрит висмута  $\text{BiFeO}_3$  является одним из наиболее перспективных материалов для нового направления микроэлектроники – спинтроники. При этом синтез образцов  $\text{BiFeO}_3$ , свободных от примеси других фаз ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ ), существенно ухудшающих их электрические, магнитные и оптические свойства, сопряжен со значительными трудностями. В представленной работе синтез осуществляли золь-гель методом из нитратов железа и висмута в этиленгликоле. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до затвердения реакционной массы, в дальнейшем остаток подвергали медленному нагреванию с последующей выдержкой при различных температурах. Обработанный таким образом промежуточный продукт отжигали при температурах до 600 °С в течение нескольких часов. Фазовый состав и морфологию синтезированных образцов феррита висмута исследовали с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, а также растровой электронной микроскопии. Полученные образцы содержат, по данным количественного рентгенофазового анализа [1],  $100 \pm 0,25$  мас. %  $\text{BiFeO}_3$ . Морфология крупных агрегатов наноразмерных частиц ортоферрита висмута представлена на РЭМ-фотографиях (рис. 1, 2). Из рис. 2 видно, что формирование крупных (от 10 до 50 мкм) частиц (рис. 1) происходит в результате агрегации образующихся в процессе синтеза наночастиц  $\text{BiFeO}_3$  среднего размера около 100 нм.



Особенностью использованного способа синтеза ортоферрита висмута является образование после предварительного отжига метастабильной  $\beta$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Весьма несовершенный характер кристаллической структуры  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , находящейся в смеси с аморфной фазой, по данным ДТА, обеспечивает их интенсивное взаимодействие в условиях окончательного отжига.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00297-а.

1. И.С. Якимов, А.Н. Залогов и др. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2011, **77**, 29-34.

## СИНТЕЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ СВС В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОГЕЛЯХ

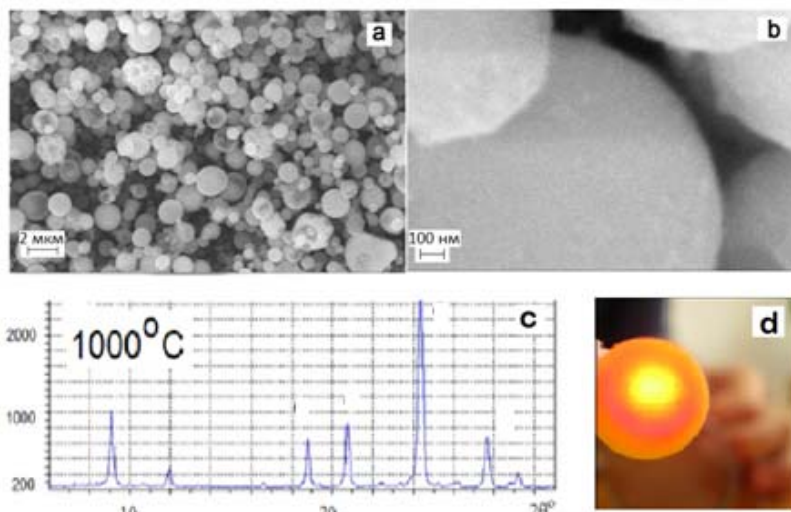
Галахов А.В., Зеленский В.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Поликристаллическая прозрачная керамика на базе алюмоиттриевого граната (YAG керамика) в настоящее время успешно используется для изготовления активных тел твердотельных лазеров высокой мощности. В отличие от традиционно применяемой для этих целей монокристалльной, получаемой трудоемким выращиванием из расплава, поликристаллическая производится по традиционной порошковой керамической технологии, что сулит заметный технический и экономический эффект. Обычно для получения такой керамики используют смесь исходных порошковых компонентов высокой чистоты и дисперсности ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Отформованные заготовки подвергают реакционному спеканию при 1750 °С. Высокая дисперсность применяемого порошкового сырья обуславливает применение в такой технологии современных

недорогих методов: изостатическое прессование, спекание под давлением – горячее прессование. Часть этих проблем можно решить, применяя предварительно синтезированное порошковое сырье, умеренной дисперсности, но с высокой активностью при спекании [1].



*a, b - наноструктурированные порошки алюмоиттриевого граната, c-рентгенограмма порошков, d - YAG керамика, просвечивание лучом лазера*

Порошки получали распылительным пиролизом - рис.а и b – из раствора минеральных солей. При невысокой дисперсности ( $d_{ср}=1,24$  мкм) они обладали внутренней поликристаллической структурой с нанометровым размером зерна ( $d_{ср}=42$  нм). Порошки состояли из алюмоиттриевого граната - рис.b. Других фаз в составе зарегистрировано не было. Образцы для спекания получали одноосным прессованием. Спекание проводили в вакууме. После 6-ти часовой выдержки при 1750°C материал приобретал прозрачность – рис.d.

Представленные здесь результаты могут оказаться полезными для организации технологии получения поликристаллической прозрачной YAG керамики.

1. Наноструктурированные порошки для керамики. Галахов А.В., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9-10. С. 131-1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ IN VITRO

Иванов К. В.,<sup>1</sup> Алексеева О. В.,<sup>1</sup> Багровская Н.А.,<sup>1</sup> Агафонов А. В.<sup>1</sup> Ситникова О. Г.,<sup>2</sup> Назаров С.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ «Ивановский НИИ материнства и детства им. В. Н. Городкова» Минздрава России, Иваново, Россия

ivk@isc-ras.ru

Высокодисперсный диоксид кремния имеет высокую развитую поверхность, термическую и механическую устойчивость и обладает биологической инертностью, поэтому находит широкое применение в биологии и медицине в качестве носителя лекарственных и биологически активных веществ, а также энтеросорбентов и адсорбентов с широким спектром действия. Сведения о направленности свободнорадикальных и окислительных процессах в биологических жидкостях с участием кремнезема носят противоречивый характер.

В связи с этим целью данной работы является синтез и изучение структурных особенностей диоксида кремния и исследование его влияния на процесс перекисного окисления липидов сыворотки крови in vitro. Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  синтезировали золь-гель методом. В качестве прекурсора использовали тетраэтоксилан. Полученный продукт представлял собой порошок белого цвета. Размер частиц сухого порошка  $\text{SiO}_2$  и в суспензии в физиологическом растворе определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе «Zetasizer Nano ZS» в диапазоне от 0,3 нм до 10 микрон и на атомно-силовом микроскопе Solver 47 PRO (NT-MDT). Текстурированные характеристики твердофазного кремнезема: удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам, определяли методом сорбции и капиллярной конденсации газов на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e. Структуру

синтезированных порошков изучали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2. ИК-спектры диоксида кремния в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 4000-500 см<sup>-1</sup>. Методом индуцированной хемилюминесценции на приборе БХЛ-07 исследована биологическая активность суспензий диоксида кремния на процесс перекисного окисления липидов сыворотки крови *in vitro*.

Установлено, что порошок кремнезема имеет мезопористую структуру с диаметром пор  $d=4$  нм и развитую удельную поверхность  $S_{уд}=397$  м<sup>2</sup>/г.

Исследование биологической активности порошков SiO<sub>2</sub> по отношению к пероксид-радикалам в «сливной» сыворотке крови, показали, что суспензии кремнезема с содержанием частиц SiO<sub>2</sub> в количестве  $20 \cdot 10^8$  обладают способностью, как активировать, так и подавлять процессы свободнорадикального окисления липидов сыворотки крови *in vitro*. Предполагается, что антиоксидантные свойства суспензии, вероятно, связаны со способностью диоксида кремния адсорбировать органические радикалы (RO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), образующиеся в процессе перекисного окисления липидов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р\_центр\_а*

### КИНЕТИКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ИЗ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Горохолинская Е.О., Олейникова Д.Ф.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Энгельс, Россия  
larisa\_potehina@mail.ru*

Наноструктурированные полупроницаемые мембраны находят широкое применение в различных отраслях промышленности для фильтрационного разделения и фракционирования многокомпонентных смесей. В данной работе изложены результаты исследования кинетики процессов золь-гель синтеза диацетатцеллюлозных мембран из гомогенных и гетерогенных смесей. В качестве исходного полимерного сырья для приготовления растворов использован порошкообразный диацетат целлюлозы (ДАЦ) хлопкового происхождения. Растворителем ДАЦ служил ацетон. Для формирования мембран применялись две группы растворов: гомогенные и гетерогенные. В первую группу входили растворы, представляющие собой однофазные жидкие смеси (растворенный полимер+протофильные жидкости). Вторую группу представляли полимерные гетерогенные системы, включающие кроме жидкофазной среды твердую дисперсную фазу. В качестве твердой дисперсной фазы использованы термообработанные отходы обмолота проса. На основе формовочных смесей второй группы можно получать наполненные полимерные мембранные композиции, обладающие расширенным диапазоном регулирования их структурных и функциональных характеристик. Рецептатура предложенных полимерных композиционных смесей для формирования наноструктурированных фильтрационных мембран защищена патентом на изобретение. Исследование кинетики формирования мембран, проведенное с использованием методов спектра мутности, эталонной контактной порометрии, а также оптической и электронной микроскопии, показало, что полное растворение полимера до молекулярно-однородного уровня даже в термодинамически хороших растворителях недостижимо. Нерастворенные и неразрушенные полностью кристаллиты и их фрагменты образуют в растворе микрогелевые частицы (МГЧ) с большими, чем у макромолекул полимера, размерами. Поэтому формовочные растворы первой группы уже не являются по своей структуре золями, и фазовая инверсия проходит по схеме: золь 2 → гель, а не по схеме:

золь 1 → золь 2 → гель, как считалось до сих пор. Исходная формовочная смесь второй группы является дисперсной системой, состоящей из жидкофазной растворяющей среды с дисперсной фазой в виде МГЧ и твердой дисперсной фазой в виде частиц наполнителя. Таким образом, в начальный момент фазоинверсионного процесса будем иметь золь с двумя дисперсными фазами (жидкой и твердой) в маточном полимерном растворе. Поэтому процесс перехода золя в гель в данной системе отличается от процесса фазовой инверсии в чисто полимерной жидкофазной системе. Действительно, как показали съемки под микроскопом, появление в маточном растворе твердой дисперсной фазы приводит к адсорбции на частицах наполнителя полимерных макромолекул и образованию внешней полимерной пленки, что способствует формированию специфической комбинированной пористой структуры получаемых мембран. На основе результатов проведенного исследования в работе предложены модели золь-гель процессов, происходящих при изготовлении наноструктурированных фильтрационных мембран из гомогенных и гетерогенных полимерных смесей.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯМ, МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Гурьянов А.М.<sup>1</sup>, Коренькова С.Ф.<sup>1</sup>, Лебедев В.Т.<sup>2</sup>, Лебедев В.М.<sup>2</sup>, Сидоренко Ю.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный архитектурно-строительный университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия  
gurjanovam@mail.ru

В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовалось распределение частиц в шламовых промышленных отходах, образующихся в процессах водоочистки, водоумягчения и обработки сточных вод различных технологических процессов. Получение шламовых отходов связано с процессом осаждения минеральных частиц, что позволяет отнести их к продуктам золь-гель технологий. Рассматривались образцы карбонатных и алюминатных шламов, применяемых в качестве модифицирующих добавок и наполнителей при производстве строительных материалов на основе цементных композиций.

Измерения проводились на дифрактометре «Мембрана-2», установленном на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова. Длина волны нейтронов  $\lambda = 0,3$  нм при ширине линии  $\Delta\lambda/\lambda = 0,3$ . Диапазон передаваемых нейтронных импульсов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  находился в пределах от  $0,03$  нм<sup>-1</sup> до  $0,8$  нм<sup>-1</sup>. Рассеянные на образцах нейтроны регистрировались в интервале углов  $-2^\circ \leq \theta \leq 2^\circ$ . Образцы шлама, представляющие собой гелеобразную пасту, помещались в мишенное устройство – полость в кадмиевой пластине толщиной 2 мм и общей площадью 260 мм<sup>2</sup>. Объем полости составлял 0,52 см<sup>3</sup>. С обеих сторон полость закрывалась алюминиевой фольгой толщиной 50 мкм.

Сечения рассеяния  $\sigma(q)$ , отнесенные к единице объема исследуемого вещества и к единичному телесному углу, как функции переданного нейтронного импульса  $q$ , получались из экспериментальных спектров с учетом фона и вклада прошедшего через образец пучка нейтронов без взаимодействия с ним (трансмиссии) при нормировке данных на интенсивности рассеяния для стандартного образца известного сечения (1 мм H<sub>2</sub>O).

Из полученных экспериментальных данных для сечений рассеяния нейтронов Фурье-преобразованием восстанавливались распределения рассеивающих объектов в диапазоне расстояний 10-100 нм. При этом средний радиус рассеивающих структур варьировался в пределах от 40 до 55 нм.

Сечения рассеяния рассмотренных образцов характеризовались степенной зависимостью от переданного нейтронного импульса  $\sigma \propto q^{-n}$ , что является типичным для фрактальных структур. Для области малых значений передаваемых импульсов, соответствующих большим расстояниям,  $n=D$ , а для области, соответствующей малым расстояниям,  $n = 6-D_s$ , где  $D$  и  $D_s$  – размерности объемного и поверхностного фракталов соответственно. Для исследованных образцов шламов фрактальные размерности  $D \approx D_s$  и принимают значения в диапазоне 2,3-2,7.

Таким образом, исследованные образцы карбонатных и алюминатных шламов содержат нанодисперсную составляющую, представляющую собой фрактальные кластеры.

## PREPARATION OF SORBENTS FROM LOCAL RAW MATERIALS ON “SOL-GEL” TECHNOLOGY FOR CHROMATOGRAPHY

Sayitkulov Sh.M., Muhamadiev N.Q., Saidov Kh.M.

Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan

[s\\_shuhrat@samdu.uz](mailto:s_shuhrat@samdu.uz)

Oxides of some metals and metalloids are widely used as a sorbent in chromatography. Recently works in this direction have moved towards an application of oxides monoliths and their coatings. Preparation of monoliths and their coatings on the surface of different sorbents is the reason for rapid development of the works in this field.

Therefore an elaboration of sorbents preparation methods for chromatography using natural raw materials in Uzbekistan including an application of “sol-gel” technology is one of the actual problems at the same time with having theoretical and practical importance.

The main goal of the work is preparation of sorbents on the basis of aluminium oxide from local raw materials on “sol-gel” technology for chromatography and investigation of their chromatographic properties.

For preparation of sorbents on the basis of aluminium oxide for chromatography the bentonite with the composition: SiO<sub>2</sub>-50,0-53,0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16-19 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1-5 %, CaO – 0,5-2,0 %, MgO – 3,5-4,5 %, Na<sub>2</sub>O – 1,3-2,0 %, K<sub>2</sub>O – 0,5-2,5 %, other admixtures up to – 15-18 %, which is found in Kattakurgan district border of Samarkand region in Uzbekistan has been used.



The stages of sorbents preparation the basis of aluminium oxide using bentonite on “sol-gel” technology:

1-stage. Separation of aluminium as aluminates from raw materials composition.

2-stage. Precipitate  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (aluminium hydroxide) from aluminates solutions and purifying the sediment.

3-stage. Converting  $\text{Al}(\text{OH})_3$  into sol.

4-stage. Converting the sol into gel.

5-stage. Drying stage – letting the liquids out of the structures of the gel.

6-stage. Sorbent preparation process. In this stage a sorbent is prepared from gel. For it a dried gel is burnt in  $600-900^\circ\text{C}$  and in the result a porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sorbent is prepared. The porosity level of the sorbent and its chromatographic, as well as mechanical characteristics depended on the process temperature, the gel formation conditions, the nature of the surface active substances and the other factors.

Different samples of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were obtained on abovementioned stages.

The geometric and sorption properties of obtained  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples have been studied by standard methods. Findings are given in the table.

| Sample | $S_c, \text{m}^2/\text{g}$ | $d_c, \text{nm}$ | $V_c, \text{cm}^3/\text{g}$ | pH of aqueous suspension | Particle shape | $A_s$ | $R_s$ |
|--------|----------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|-------|-------|
| 1      | $342 \pm 24$               | $6,5 \pm 0,5$    | 0,91                        | 6,6                      | Not the same   | 1,05  | 1,76  |
| 2      | $376 \pm 27$               | $6,6 \pm 0,5$    | 0,90                        | 6,7                      | Not the same   | 1,04  | 1,56  |
| 3      | $400 \pm 30$               | $6,4 \pm 0,5$    | 0,85                        | 6,6                      | Not the same   | 1,0   | 1,84  |
| 4      | $380 \pm 28$               | $6,6 \pm 0,5$    | 0,88                        | 6,7                      | Not the same   | 1,02  | 1,65  |
| 5      | $374 \pm 23$               | $6,8 \pm 0,5$    | 0,89                        | 6,6                      | Not the same   | 1,03  | 1,62  |

Appendix:  $S_c$  – porous surface area,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $d_c$ -porosity diameter, nm;  $V_c$ -porous surface volume,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $A_s$ -asymmetry coefficient;  $R_s$ -separation level of propane-butane mixture.

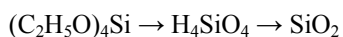
## REPARATION OF SURFACE – POROUS SILICA GELS ON “SOL-GEL” TECHNOLOGY AND INVESTIGATION OF THEIR GEOMETRIC STRUCTURE BY ADSORPTION METHOD

Muhamadiev N.Q., Sayitkulov Sh.M.  
*Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan*  
[m\\_nurali@samdu.uz](mailto:m_nurali@samdu.uz)

Silica gel has high adsorption capacity, preferential adsorption, getting regenerated many times without losing adsorption activity, particles' specific hardness, thermal stability, its preparation possibility as granule and powder and other qualities. The efficiency of adsorption process depends on the wise choice of silica gel porous structure and on the modification by different reagents. It is determined by its preparation and modification conditions. Therefore, the advantages of chromatography is thoroughly determined with the creation of adsorbents set with the same geometric structure and chemical composition of the surface. It demands to prepare porous silica gels and to continue the investigation of their geometric structure.

The main goal of the work is to prepare surface-porous silica gels on “sol-gel” technology method and to investigate their geometric structure by adsorption method.

For preparation of surface-porous adsorbents the method of porous layer coating to the glass balls surface with the help of colloidal solution of  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  has been used. When ethers of  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  are dried they get completely hydrolyzed and then are reduced to silice ( $\text{SiO}_2$ ):



By changing ethers and reaction flow conditions the silica gels with different porosity level have been prepared and they were an investigation source for that work. Specific surface of all silica gels samples were measured by low temperature adsorption method of krypton.

To study structure details of the samples the adsorption isotherms of benzene and water were obtained in  $25^\circ\text{C}$  in vacuum adsorption equipment – Mac-Ben-Bakr's quartz balance equipped with spring and by the help of them on BET method the specific surface area ( $S$ ) parameters, the specific surface of the adsorption layer formed in the beginning of capillary condensation of porosity volumes ( $S''$ ), the distribution curve on efficiency diameter and the boundary values of adsorbed steam volume ( $V_s$ ) determined.



Geometric details of surface-porous silica gels

| Silica gel samples | S          |                | Porosity volume, $\text{cm}^3/\text{г}$ | Porosity diameter, $\text{\AA}$ | S'' |
|--------------------|------------|----------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-----|
|                    | On benzene | On water steam |                                         |                                 |     |
| KCK-2              | 291        | 256            | 1,15                                    | 120                             | 337 |
| KCK-2,5            | 348        | 351            | 0,90                                    | 95                              | 396 |
| Sample-1           | 718        | 508            | 0,59                                    | 35                              | 628 |
| Sample-2           | 636        | 662            | 0,36                                    | 28                              | 794 |

It is shown from the table that the geometric details of the surface-porous adsorbents samples are thoroughly the same with the details of the adsorbents manufactured on an industry scale. At the same time they excel in geometric identity of their surface and purity. It allows to use the investigated samples as a sorbent in adsorption chromatography.

### НАНОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ $\text{C}_2$ -УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Файзуллаев Н.И.<sup>1</sup>, Мухамадиев Н.К.<sup>1</sup>, Ачилов Д.Х.<sup>1</sup>, Саримсокова Н.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан

<sup>2</sup>Наманганский инженерно-педагогический институт, Наманган, Узбекистан  
[dtoshmatova@inbox.ru](mailto:dtoshmatova@inbox.ru)

В нашей лаборатории разработан новый нанокатализатор для синтеза  $\text{C}_2$ -углеводородов из природного газа позволяющий осуществлять процесс с высокой эффективностью, высокими конверсиями метана и селективностью по этилену, использовать агрегаты широкого спектра единичной мощности - от плотных до промышленных. При этом процесс осуществляется непрерывно и без остановок на перегрузку и регенерацию. Для приготовления катализатора состава  $x\text{Na}_2\text{MoO}_4 - y\text{Mn}_2\text{O}_3 - z\text{ZrO}_2$  использовали «золь-гель» метод. Применение золь-гель метода для приготовления  $x\text{Na}_2\text{MoO}_4 - y\text{Mn}_2\text{O}_3 - z\text{ZrO}_2$  позволило получить наноразмерные частицы, в отличие от обычной пропитки носителя. Исследования фазового состава каталитических систем проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием  $\text{SiK}_\alpha$  – источника излучения, а содержание натрия в катализаторах определяли на фотометре ПАЖ-1.

Катализатор в процессе синтеза находится в мелкодисперсном состоянии, в виде кипящего слоя, обеспечивая оптимальную поверхность контакта. Для осуществления процесса используется реакционный блок, состоящий из двух аппаратов: реактора и регенератора, причем обеспечивается, постоянный перетек регенерированного катализатора из регенератора в реактор и отработанного катализатора из реактора в регенератор. Организация процесса позволяет выводить из транспортных линий часть дезактивированного катализатора и добавлять свежий катализатор для компенсации уноса и поддержания активности без остановки агрегатов на перегрузку. Таким образом, в синтезе постоянно участвует регенерированный катализатор, обладающий высокой активностью, процесс осуществляется непрерывно, поскольку стадии синтеза и регенерации разведены по разным аппаратам; при этом обеспечивается высокая безопасность процесса. Оригинальный состав и технология катализатора обеспечивают устойчивость частиц катализатора к истиранию и баланс истираемости частиц катализатора и активного срока службы. Катализатор не требователен к качеству сырья - может использоваться природного газа. Процесс осуществляется в изотермическом режиме, который обеспечивается оптимальной температурой сырья, скоростью циркуляции и температурой циркулирующего катализатора, выполняющего дополнительно роль теплоносителя. Процесс отработан на плотной установке.

Использование данного катализатора обеспечивает выход  $\text{C}_2$ -углеводородов по метану более 42 %.

### СИНТЕЗ АЦЕТОНА ПРЯМОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Файзуллаев Н.И.<sup>1</sup>, Турабджанов С.М.<sup>2</sup>, Мухамадиев Н.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
[dtoshmatova@inbox.ru](mailto:dtoshmatova@inbox.ru)

Золь-гель технология-это одним из способов получения нанокатализаторов, основанный на синтезе из коллоидных частиц неорганических и неорганно-органических гибридных материалов.

Применение в нефтехимическом синтезе золь-гель метод может обеспечить получение кристаллических наночастиц и понизить температуру синтеза однофазного продукта. Поэтому в настоящее время актуальными являются исследования, посвященные синтезу нанокатализаторов для нефтехимического синтеза.

Синтез нанокатализатора состава:  $(\text{ZnO})_x \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_y \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$  осуществлялся путем осаждения геля из водных растворов исходных компонентов с последующей высокотемпературной обработкой полученного осадка. Исходными компонентами являлись нитраты цинка, железа и окситрихлорид ванадия. В качестве осадителя использовалась однозамещенный фосфорнокислый аммоний и гидроксид аммония.

Нами было проведено 20 опытов с различными нанокатализаторами с целью получения ацетона прямой гидратацией ацетилен. Лучшие результаты были получены с катализаторами состава:  $(\text{ZnO})_x \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_y \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$ .

В результате проведенных экспериментов выбран эффективный катализатор, обладающий высоким активностью, селективностью, производительностью и стабильностью действия. Разработанный катализатор в течение длительного времени сохраняет свою активность. Было изучено влияние температуры, соотношения вода:ацетилен, объемной скорости, состава катализатора на выход целевых продуктов и степень конверсии ацетилен.

Выведено кинетическое уравнение, адекватно описывающее экспериментальные результаты во всем изученном диапазоне изменения параметров, определены его константы.

С помощью, которого осуществлена оптимизация процесса синтеза ацетона из ацетилен:  $T=425^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{C}_2\text{H}_2} = 60$  л/час;  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 440$  г. Выход ацетона 86,4 %.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2$ ИЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
[boytsova@gmail.com](mailto:boytsova@gmail.com)

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

Пленки были выращены на гибких полимерных (PET) и стеклянных подложках, покрытых оксидом индия-олова (ITO). В ходе синтеза, установлены оптимальные условия получения однофазных кристаллических пленок со структурой анатаза на стеклянных подложках (температура, давление, продолжительность эксперимента, концентрация и состав раствора, из которого происходит образование пленки). Кристаллическая структура и фазовый состав пленок охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии. Пленки на полимерной многослойной подложке аморфны, имеют пористую структуру и в некоторых случаях «сетчатую» поверхность, что вызвано большой разницей коэффициентов поверхностного натяжения различных слоев подложки.

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

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

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

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ SPIN-COATING МЕТОДА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

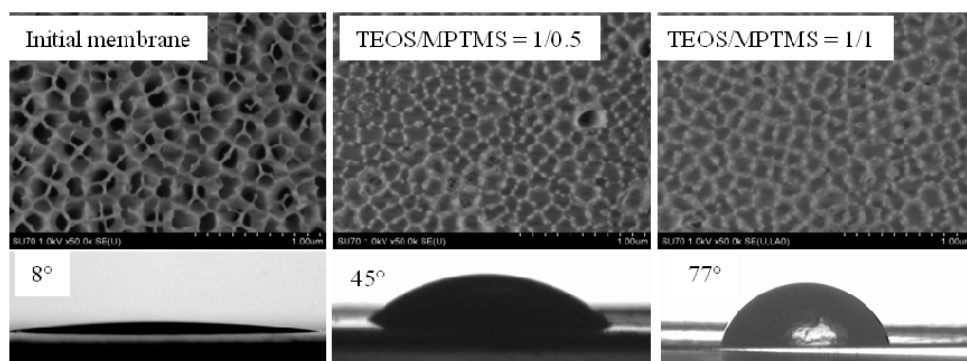
Томина В.В.<sup>1</sup>, Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Карейва А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им.А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Факультет химии Вильнюсского Университета, Вильнюс, Литва

v.v.tomina@mail.ru

Ранее нами была проведена функционализация поверхности керамических  $Al_2O_3$  микрофльтрационных мембран полисилоксановыми слоями, содержащими тиольные группы [1], с целью применения их для извлечения следовых количеств тяжелых металлов из воды. Для формирования однородного покрытия было решено использовать spin-coating метод, который, как известно, позволяет добиваться более однородного распределения золь по поверхности. С этой целью готовили золи (детальные методики приведены в [1], [2]) при разных соотношениях тетраэтоксисилан (ТЭОС)/3-меркаптопропил-триметоксисилан (МПТМС) и наносили их по 0,1 мл при помощи Spincoater Model P6700 Series (Speciality Coating Systems, Inc) на поверхность мембраны (Anodics 25), варьируя скорость вращения в зависимости от концентрации функционализирующего золь. Полученные образцы исследовали при помощи СЭМ, ЭДС анализа, ИК и КР спектроскопии, а также измерения краевого угла смачивания. С использованием СЭМ показано формирование на поверхности мембран покрытий, степень гидрофильности/гидрофобности которых зависит от соотношения ТЭОС/МПТМС. Увеличение доли МПТМС сопровождается увеличением краевого угла смачивания и, соответственно, гидрофобизации поверхностного слоя (см. рис.). Наличие HS-групп в нем подтверждается данными ИК и КР спектроскопии, а также результатами ЭДС анализа. Кроме того, согласно данным ЭДС, соотношение в молях S/Si в поверхностном слое соответствует теоретически рассчитанному, что свидетельствует о полноте прохождения реакции гидролитической со-поликонденсации алкоксисиланов.



Полученные образцы мембран были протестированны на способность задерживать ионы серебра (I) из воды

Авторы благодарят программу НАТО Наука ради мира SPS.NUKR.SFP 984398 за финансовую поддержку работы.

[1] V.V. Tomina, I.V. Melnyk, Yu.L. Zub. *Proc. NAP*, 2013, **2**, 02FNC17-1–4.

[2] V.V. Tomina, I.V. Mel'nik, R.P. Pogorilyi, V.M. Kochkodan, Yu.L. Zub. *J. Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013,

**49**, 386–391

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

vitnik68@mail.ru

Как известно, карбид титана является одним из наиболее практически востребованных соединений благодаря таким своим свойствам, как высокая температура плавления (выше 3000°C), широкая область гомогенности и фазовая стабильность, а также исключительно высокая твёрдость. Основные перспективные области применения TiC – это авиа- и ракетостроение, производство

высокотемпературного оборудования, огнеупорных и абразивных материалов. В то же время всё более актуальной задачей становится разработка универсальных способов, позволяющих синтезировать высокодисперсный карбид титана как в виде порошков, так и в качестве тонких плёнок и матриц высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов. Использование приёмов золь-гель технологии даёт возможность синтезировать различные типы наноматериалов и контролировать их свойства, в частности изменяя кинетические параметры стадии золь-гель перехода воздействием различных факторов.

Таким образом, целью данной работы являлось изучения влияния различных факторов на процесс гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида титана.

В качестве реагентов использовались: тетрабутоксититан – источник титана, ацетилацетон – хелатирующий агент, спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы – источник углерода, н-бутанол – растворитель, спиртовой раствор воды – гидролизующий компонент. После смешения всех компонентов инициировался гидролиз  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  и поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости раствора. Кинетика данного процесса изучалась с помощью ротационной вискозиметрии (скорость сдвига 100 об./мин) при варьировании следующих факторов: степень замещения алкоксильных фрагментов на  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ -лиганды, концентрация воды, концентрация титана, температура раствора. В результате была установлена степень влияния каждого из указанных параметров на кинетику стадии золь-гель перехода, что особенно важно в процессах получения тонких плёнок и керамоматричных композиционных материалов. Образованные гели подвергались ступенчатой сушке с образованием ксерогелей, после чего производилась стадия карбонизации ( $400\div 600^\circ\text{C}$ ,  $2\div 5$  часов, пониженное давление) и формирование высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ ». Далее выполнялась высокотемпературная обработка ( $1000\div 1400^\circ\text{C}$ ) в условиях динамического вакуума, в результате чего происходил карботермический синтез нанокристаллического карбида титана. Зависимость реакционной способности смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ », фазового состава, морфологии и термического поведения продуктов от влияния различных факторов при золь-гель переходе изучалась с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и совмещённого (ТГА/ДСК) термического анализа.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{SbO}_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Гайтко О.М.<sup>1</sup>, Кувшинова Т.Б.<sup>1</sup>, Руднев П.О.<sup>2</sup>, Егорышева А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

[olenka-gajtko@yandex.ru](mailto:olenka-gajtko@yandex.ru)

Утилизация органических отходов является острой проблемой современного общества. Одним из методов решения этой задачи является разложение загрязнителей с использованием фотокатализаторов. На сегодняшний день промышленно используемым является диоксид титана  $\text{TiO}_2$ , однако, ширина его запрещенной зоны (3,2 эВ) позволяет использовать всего 5% диапазона солнечного света. Поэтому поиск фотокатализаторов, поглощающих в видимой области спектра, является актуальной задачей. Перспективными материалами, с этой точки зрения, могут быть сложные висмутсодержащие пирохлоры. Это было продемонстрировано на примере  $\text{Bi}_2\text{MTaO}_7$  ( $\text{M} = \text{In, Ga and Fe}$ )[1] и  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al, Fe, Ga, In}$ )[2]. Однако, все исследуемые к настоящему моменту образцы были получены твердофазным методом, который не позволяет синтезировать нанокристаллические порошки. Для повышения фотокаталитической активности необходимы материалы с широко развитой площадью поверхности частиц. Целью данного исследования стала разработка методики низкотемпературного синтеза  $\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{SbO}_7$ , позволяющая получать нанопорошки с контролируемой морфологией и размером частиц.

Наиболее простым в техническом исполнении методом получения наночастиц является метод соосаждения с последующим отжигом. Однако соосаждение таких разных по своей химической природе элементов, как висмут, железо и сурьма, не является тривиальной задачей и требует тщательного выбора исходных прекурсоров, растворителя, осадителя, их концентраций и др. Исходными реагентами были выбраны  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Продemonстрирована принципиальная невозможность использования в качестве растворителя азотной, серной, хлорной и уксусных кислот, и установлено, что единственным подходящим растворителем может служить соляная кислота. Показано, что использование в качестве осадителя раствора аммиака или моноэтаноламина дает наилучшие результаты. Важным этапом разработки методики был выбор порядка соосаждения (прямое и обратное) и его скорости. В зависимости от условий эксперимента, образующиеся осадки были аморфными или содержали кристаллический  $\text{BiOCl}$ , разложение которого являлось лимитирующей стадией для образования пирохлора и требовало повышения температуры отжига.

Показано, что параметрами эффективного управления морфологией и размером частиц являются избыток осадителя, температура и время отжига.

В результате оптимизации условий были синтезированы поликристаллические образцы с размерами частиц 10÷80 нм. Разработанная методика позволила снизить температуру отжига до 550°C и сократить время термической обработки до 3 часов, что существенно меньше, чем при твердофазном синтезе (980°C, 100-200 часов).

[1] J. Wang, Z. Zou, J.Ye. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **Vol.66**, pp.349–355.

[2] K.L. Rosas-Barrera, J.L. Ropero-Vegab et al. *Catalysis Today*, 2011, **Vol. 166**, pp.135–139.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ( грант № 14-03-00262 А)

## GEL FORMATION AND STRUCTURE OF HYBRID CHITOSAN–SILICONE-CONTAINING HYDROGELS

Larchenko E.Yu., Shadrina E.V., Khonina T.G.

Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

shadrina@ios.uran.ru

Sol–gel synthesis and study of the structure and properties of pharmacologically active hydrogels based on silicon glycerolates have been conducted in our Institute [1]. The published data contain no information on the use of silicon glycerolates for the synthesis of hybrid chitosan–silicone-containing hydrogels. At the same time, bioactive macromolecules of chitosan were found to be involved in biomimetic silica sol–gel synthesis.

The objective of present work was to synthesize new hybrid chitosan–silicon glycerohydrogels by sol–gel method, to investigate the influence of concentrations of the silicon glycerolates and chitosan on the gel formation process and to study structural features of the gels.

Tetrakis(2,3-dihydroxypropoxy)silane  $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$  (**1**) and dimethylbis(2,3-dihydroxypropoxy)silane  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_2$  combined with silane (**1**) at the molar ratio 1 : 2 (**2**) [2] were used as the precursors to obtain the hybrid hydrogels. The precursors were used as glycerol solutions at the precursor–glycerol molar ratio of 1 : 3. The content of chitosan in aqueous solutions was from 0.10 to 5.00 wt.%. While using 0.50 wt.% chitosan solution, it was found that gels were formed at concentration of precursors **1** and **2** starting from 5 and 30 wt.%, respectively. The precursors were completely compatible with chitosan solutions, and the phase separation or precipitation was not observed. Monolithic stable hydrogels were obtained at the precursors **1** and **2** concentration of 38 and 45 wt.%, respectively.

We found the dependence of the gelation time on the chitosan concentration in the range from 0.03 to 1.05 wt.%; the precursor concentrations were 38 (**1**) and 45 (**2**) wt.%. Significant deceleration of gelation occurred already at 0.03 wt.% chitosan concentration; when the concentration was higher than 0.18 wt.% the gelation time did not change (**1**) or increased insignificantly (**2**). Thus, chitosan retards gelation from silicon glycerolates unlike the formation of biocomposites based on chitosan macromolecules and colloidal particles  $\text{SiO}_2$  [3].

To study the morphological structure of hybrid hydrogels, the aerogels were prepared from monolithic hydrogels by supercritical  $\text{CO}_2$ -drying. The hydrogel compositions corresponded to the molar ratio **1(2)** :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  : chitosan = 1.00 : 3.00 : 19.70 : 0.03; and for comparison we used aerogels obtained from hydrogels without chitosan of the following composition: **1(2)** :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 3 : 20. The SEM data show that chitosan-containing aerogels have a more ordered morphostructure, chitosan being a template at their formation.

This work was supported by the Sverdlovsk Region Government and the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 13-03-96110-r\_ural\_a).

1.T.G. Khonina, A.P. Safonov, E.V. Shadrina, M.V. Ivanenko, A.I. Suvorova, O.N. Chupakhin. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **365**, 81-89.

2.E.Yu. Larchenko, T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov. *Perspective materials*, 211, **13(2)**, 978-983.

3.Y. Shchipunov, N. Ivanova, V. Silant'ev. *Green Chem.*, 2009, **11**, 1758-1761.

## АКТИВНОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Оганян С.Г., Козорез А.А., Пылинина А.И., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, ул.Миклухо-Маклая,6

sofyaogan@gmail.com, pylinina@list.ru

Несмотря на значительный опыт использования катализаторов на основе диоксида циркония, физико-химические закономерности их формирования изучены мало. Во многом это связано с метастабильностью каталитически активной формы диоксида циркония, вследствие чего структурные и каталитические свойства катализаторов очень чувствительны к особенностям приготовления и природы модификатора.



В настоящей работе по методике, разработанной в ИМЕТ РАН, был приготовлен аморфный гидратированный  $ZrO_2$ , из которого при  $950^\circ C$  формируется тетрагональная фаза, стабилизированная оксидом иттрия [1]. Для увеличения пористости и уменьшения размера частиц  $ZrO_2$  в раствор прекурсора ( $ZrOCl_2$ ) вводится поливинилпирролидон, что позволяет увеличить удельную поверхность частиц ксерогеля с 77 до 180-200  $m^2/g$ . У кристаллических образцов она снижается до  $\sim 20 m^2/g$ .

Методом пропитки аморфного и кристаллического оксидного носителя, синтезированного в присутствии полимера, были получены образцы, содержащие 1, 3 и 5 вес.% меди (прекурсор  $CuCl_2$ ). Каталитическая активность образцов в превращениях этанола тестировали в интервале температур  $200-400^\circ C$  в проточных условиях с хроматографическим анализом веществ. Перед началом опытов катализаторы в реакторе подвергались термообработке в токе He или восстановлению в токе  $H_2$  при  $400^\circ C$ .

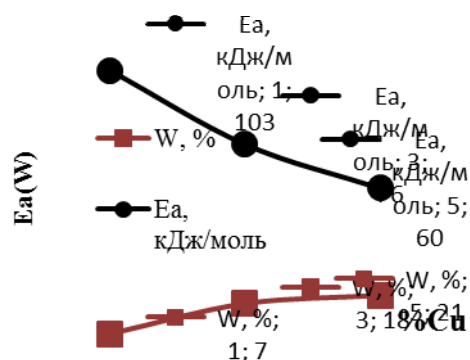
Присутствие меди и кристалличность  $ZrO_2$  существенно влияют на селективность превращения спирта. На аморфном  $ZrO_2$  без меди протекает реакция дегидратации, а на образцах с медью независимо от формы носителя – реакция дегидрирования спирта с селективностью  $S$  по ацетальдегиду 95-100% и увеличением конверсии  $W$  (в табл. указаны данные для  $380^\circ C$ ). Восстановление  $Cu^{2+}/ZrO_2$  с аморфным и кристаллическим носителем позволяет повысить конверсию спирта в 1,5 и 2,5 раза соответственно.

Характеристики каталитической активности  $ZrO_2$  и  $Cu/ZrO_2$  в дегидрировании этанола

| Образец            | Аморфный $ZrO_2$ |               |       |           | Кристаллический $t-ZrO_2$ |               |       |           |
|--------------------|------------------|---------------|-------|-----------|---------------------------|---------------|-------|-----------|
|                    | $W_{380}, \%$    | $S_{380}, \%$ | $E_a$ | $\ln N_0$ | $W_{380}, \%$             | $S_{380}, \%$ | $E_a$ | $\ln N_0$ |
| $ZrO_2$            | 6                | 19            | 98    | +2,9      | 9                         | 82            | 57    | -5,5      |
| 5% $Cu^{2+}/ZrO_2$ | 21               | 94            | 60    | -3,7      | 15                        | 100           | 76    | -0,9      |
| 5% $Cu/ZrO_2$ red  | 34               | 95            | 52    | -5,1      | 43                        | 100           | 87    | +2,2      |

Выход ацетальдегида на  $Cu^{+2}/ZrO_2$  аморф возрастает с увеличением содержания меди (см. рис.) вследствие снижения энергии активации реакции  $E_a$ , что говорит о повышении прочности связи спирта с активным центром. После восстановления образцов значение  $E_a$  изменяется в пределах  $8 \div 10$  кДж/моль и рост активности обусловлен разными причинами в случае аморфной и кристаллической форм носителя.

[1] Н.А.Михайлина, Май До, И.И. Михаленко, С.В.Куцев, Л.И. Подзорова. Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам. г.Звенигород. – 2013 г. – [www.nano.imetran.ru](http://www.nano.imetran.ru)



## POLYMERIC AND COLLOIDAL HYDROGELS BASED ON TITANIUM POLYOLATES

Ivanenko M.V., Khonina T.G.

Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, Russia, [mvivanenko@el.ru](mailto:mvivanenko@el.ru)

Sol-gel processing is widely used for obtaining of various types of silica and titania materials. Alkoxy-silicon and alkoxy-titanium derivatives are conventional precursors for their production. The mechanism of sol-gel transformation for silica and titania precursors is well documented [1]. It is conventional to distinguish colloidal and polymeric gelation, and colloidal and polymeric gels, respectively. Colloidal gels are formed from the sols, which are the products of hydrolysis and condensation reactions of precursors in sol-gel processing; polymeric gels are formed always from clear transparent solutions of precursors, where hydrolysis and condensation reactions also take place, but no colloidal particles can be observed. A result of this gelation type is formation of polymeric three-dimensional network (dispersed phase) with a structure which is significantly different from that obtained from colloidal type of gelation. Unlike alkoxy-precursors polyolate-precursors (silicon- and titanium-containing derivatives of polyatomic alcohols) were investigated in lesser degree, at the same time titanium tetrapolyethylene glycolate as a precursor previously was not used [4, 5].

The purpose of this work was the investigation of nature of hydrogels prepared by the sol-gel method using a novel biocompatible precursor – titanium tetrapolyethylene glycolate.



Titanium tetrapolyethylene glycolate  $\text{Ti}(\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_9\text{H})_4$  was obtained by transesterification of tetrabutoxytitanium using polyethylene glycol (PEG-400). It was shown that titanium tetrapolyethylene glycolate could form as polymeric and colloidal hydrogels. The dominating gelation type stems from the relative rates of hydrolysis and condensation reactions, which are basically governed by pH of medium, hydrolysis water content and the excess of polyol. Polymeric hydrogels as a rule are formed in mild conditions in the excess of polyethylene glycol and at relatively low water content. The corresponding precursor, when hydrolysed in the excess water, produces strongly crosslinked structure instead of linear polymers. Titanium glycerolates in the excess of glycerol  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 10\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (colloidal solution of glycerol) as a rule form opaque colloidal hydrogels at  $\text{pH} > 1,5$  [6] unlike titanium polyethylene glycolates.

*This work was supported by the Presidium of Russian Academy of Sciences (Project No. 12-P-3-1030).*

1. A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Boston: Kluwer, 1998, 408 pp.
2. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Prog. Solid St. Chem.*, 1988, **18**, 259–341.
3. C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley. *J. Membrane Sci.*, 1994, **94**, 85–102.
4. Y. Chen, Y. Yi, J.D. Brennan, M.A. Brook. *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5326–5335.
5. M.A. Brook, Y. Chen, K. Guo, Z. Zhang, J. D. Brennan. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1469–1479.
6. T.G. Khonina, A. P. Safronov, E.V. Shadrina, M.V. Ivanenko, A.I. Suvorova, O.N. Chupakhin. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **365**, 81–89.

## CHITOSAN–SILICONE-CONTAINING GLYCEROHYDROGELS WITH A BROAD RANGE OF PHARMACOLOGICAL ACTIVITY

Larchenko E.Yu., Shadrina E.V., Khonina T.G.

*Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia  
lena.larchenko@yandex.ru*

We synthesized new chitosan–silicone-containing glycerohydrogels on the basis of silicon tetraglycerolate or combined silicon di- and tetraglycerolates and chitosan at molar ratio  $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{chitosan} = 1.00 : 3.00 : 18.97 : 0.11$  or  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_2 : \text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{chitosan} = 0.50 : 1.00 : 3.00 : 19.00 : 0.11$ , correspondingly. Earlier it has been shown that hydrogels on the basis of silicon tetraglycerolate exhibit pronounced wound-healing, regenerative and transcutaneous activity [1]; this effect was more pronounced in the case of combined silicon glycerolates [2]. We assume that the introduction of chitosan, which has own physiological activity (antibacterial, regenerative, haemostatic, osmotic) [3, 4], will expand the spectrum of their pharmacological activity.

Thus, the objective of present work was the investigation of pharmacological activity of chitosan–silicone-containing glycerohydrogels.

The tests of acute toxicity found that studied chitosan–silicone-containing glycerohydrogels exerted no negative effect on the whole organism of experimental animals (mice and rats). Wound healing was studied using a model of the II–IIIa degree thermal burn for experimental animals (rats). The efficiency of treatment by investigated hydrogels in healing terms was ~35% compared to control (without treating). Inflammation and purulent exudation disappeared due to curing, and a softer and more elastic after-burn paunch was formed.

To study the haemostatic action of the hydrogels, the rat tails were mechanically damaged by longitudinal cutting and the incision wounds of mouse liver were made. The time of stopping bleeding was determined and compared with the control animals (without using hydrogels). The effect of hydrogels on blood coagulation was also investigated. Haemostatic action of the hydrogels was additionally evaluated using heparin as an anticoagulant. It has been shown that time of bleeding from visceral organ (liver) and peripheral incised wound in the control group animals was significantly greater than in the case of use hydrogels. Haemostatic effect manifested itself to a greater extent on a background of the pre-introduction of heparin.

*This work was supported by the Sverdlovsk Region Government and the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 13-03-96110-r\_ural\_a).*

1. T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov, T.G. Boyakovskaya, A.L. Suvorov, E.V. Shadrina. *Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2008, **42**, 609–613 [*Khim.-Farm. Zh.*, 2008, **11**, 5–9].
2. T.G. Khonina, E.V. Shadrina, A.A. Boyko, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov, A.A. Volkov, V.D. Burda. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 2010, **59**, 1–6 [*Izv. AN. Ser. Khim.*, 2010, **1**, 76–81].
3. R. Jayakumar, N. Nwe, S. Tokura and H. Tamura. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2007, **40**, 175–181.
4. K. Madhumathi, P.T. Sudheesh Kumar, K.C. Kavya, T. Furuike, H. Tamura, S.V. Nair, R. Jayakumar. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2009, **45**, 289–292.

## THE STRUCTURAL FEATURES OF ZINC–SILICONE-CONTAINING GLYCEROHYDROGELS

Bondarev A.N.<sup>1</sup>, Shtan'ko I.N.<sup>1</sup>, Bogdanova E.A.<sup>2</sup>, Lebedev A.E.<sup>3</sup>, Lovskaya D.D.<sup>3</sup>, Khonina T.G.<sup>1</sup><sup>1</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia<sup>3</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

alex.ural@mail.ru

New biologically active zinc–silicone-containing glycerohydrogels [1] were obtained by the reaction between silicon tetraglycerolates  $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$  synthesized in excess of glycerol (solution in glycerol) [2, 3], zinc monoglycerolate  $\text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3$  in excess of glycerol (colloid solution) [4] and water at a molar ratio of  $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$  equal to  $k : 1 : x : y$ , where  $1 \leq k \leq 4$ ,  $7 \leq x \leq 26$ ,  $20 \leq y \leq 100$ . The optimum composition of glycerohydrogel ( $k = 2$ ,  $x = 14$ ,  $y = 80$ ) from the standpoint of pharmaceutical characteristics (stable in storage, required consistency, ease of not traumatic application to the skin and mucous membranes, the efficiency of pharmacological effect) was determined.

The purpose of this work was to investigate the structural features of zincsilicone-containing glycerohydrogel.

The dispersion phase of the optimum composition hydrogel was separated by the cold exhaustive extraction and characterized by the methods of elemental analysis, atomic-emission spectrometry, IR spectroscopy and X-ray diffraction. The presence of silicon-organic component and crystal zinc monoglycerolate in dispersion phase of hydrogel was shown.

The corresponding aerogel was obtained by the method of supercritical  $\text{CO}_2$  extraction of the hydrogel. Aerogel was investigated by the SEM method. It was shown that zinc monoglycerolate regulated and stabilized the hydrogel structure, most likely, due to the intermolecular interaction through  $\text{Si} \cdots \text{O} \cdots \text{Zn}$  and  $\text{Si} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$  coordination bonds without formation of covalent bonds.

Based on obtained results it can be assumed that the three-dimensional network of zinc-silicone-containing glycerohydrogel was formed as a result of hydrolysis and subsequent condensation of silicon glycerolates, the most active precursors in sol-gel process.

This work was supported by the Presidium of Russian Academy of Sciences (Project No. 12-P-3-1030).

1. I.N. Shtan'ko, T.G. Khonina, *Rossiiskii Immunologicheskii Zhurnal (in Russian)*, 2013, **2-3 (7(16))**, 211.
2. T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov, T.G. Boyakovskaya, A.L. Suvorov, E.V. Shadrina. *Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2008, **42**, 609–613 [*Khim.-Farm. Zh.*, 2008, **11**, 5–9].
3. T.G. Khonina, E.V. Shadrina, A.A. Boyko, O.N. Chupakhin, L.P. Larionov, A.A. Volkov, V.D. Burda. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 2010, **59**, 1–6 [*Izv. AN. Ser. Khim.*, 2010, **1**, 76–81].
4. M.Y. Cheong, A.H. Hazimah. *J. Oil Palm Res.*, 2012, **24**, 1287–1295.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ Sr-АНОРТИТОВОЙ КЕРАМИКИ И ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
НАНОДИСПЕРСНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДАЧайникова А.С.<sup>1</sup>, Орлова Л.А.<sup>2</sup>, Попович Н.В.<sup>2</sup>, Щеголева Н.Е.<sup>1</sup>, Ваганова М.Л.<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
anna-chanikova@mail.ru

Высокотемпературная алюмосиликатная керамика и стеклокерамика (сподуменовая, кордиеритовая, анортитовая) перспективна для применения в различных областях науки и техники в силу высоких значений термических, механических и диэлектрических свойств. Большой интерес представляет керамика стехиометрического состава стронциевого анортита, характеризующегося высокой температурой плавления – 1710°C, хорошими механическими свойствами –  $E=100$  ГПа,  $\delta_{\text{изг.}} = 100\text{--}120$  МПа, низкими значениями ТКЛР –  $(26\text{--}48) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и диэлектрических характеристик ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ). Поскольку традиционная технология этой керамики связана с повышенными температурами, в качестве перспективного способа ее получения рассматривается золь-гель метод.

Недостатком Sr-анортитовой керамики, как и всех керамических и стеклокерамических материалов является хрупкость. Возможный способ решения этой проблемы – ее армирование различными наполнителями, лидирующее место среди которых в последние годы занимают углеродные нанотрубки.

Перспективным также представляется применение других нанодисперсных форм углерода: графена и наноалмаза. Высокая удельная поверхность данных наполнителей в сочетании с их уникальными физико-механическими свойствами может позволить повысить трещиностойкость, изменить функциональные характеристики Sr-анортитовой керамики и расширить область ее применения.

В ходе данного исследования была отработана методика получения керамики состава стронциевого анортита, модифицированной многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), графеном и наноалмазом, путем синтеза порошка матрицы золь-гель методом, последующего его перемешивания с наполнителями с применением ультразвука высокой частоты и обжига в атмосфере аргона. Полученные образцы характеризовались относительной плотностью 93-94 % и мелкокристаллической структурой. Их фазовый состав был представлен моноклинным стронциевым анортитом. Введение наполнителей не повлияло на процессы спекания и фазообразования керамики. Также была изучена возможность введения МУНТ непосредственно в золь матрицы, что в дальнейшем может позволить повысить равномерность их распределения в объеме керамики.

При изучении механических свойств материалов было установлено, что армирование МУНТ и графеном, вследствие высокого их характеристического соотношения, приводит к повышению трещиностойкости керамики практически в 2 раза, в отличие от наноалмаза, сферическая форма которого не позволила достичь увеличения критического коэффициента интенсивности напряжений при его введении в керамику. Полученные результаты доказывают, что при армировании керамики определяющее действие на трещиностойкость оказывает характеристическое соотношение наполнителя.

Исследование термических свойств позволило выявить защитную функцию керамики по отношению к наполнителям, заключающуюся в предотвращении их окисления при воздействии повышенных температур. Температура начала окисления увеличилась на 650-750°C, а температура начала деформации составила 1400°C. Разработанные материалы перспективны для применения в авиакосмической технике, химической промышленности и автомобилестроении.

#### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$**

Лютова Е.С., Борило Л.П., Спивакова Л.Н.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
katyaivanova@sibmail.com*

Как известно, материалы на основе силикофосфатных систем обладают биологической совместимостью, при имплантировании в живой организм не оказывают отрицательного воздействия на ткани, отторжение имплантата не происходит. Разработано и изучено много вариантов использования керамических материалов на основе фосфатов кальция в организме. Несмотря на высокий уровень исследований и значительное количество изученных силикатных биокomпозиционных материалов, до сих пор не выявлены базовые закономерности «состав – структура – биологический отклик», не установлены параметры, позволяющие синтезировать материалы с заданной биологической активностью и направленно ее регулировать. Поэтому необходимо комплексное исследование, направленное на совершенствование составов и свойств биоактивных материалов.

Цель работы – изучить биоактивные свойства полученных материалов/

Для исследования биологической активности тонкопленочных композиционных материалов для системы  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$  был приготовлен пленкообразующий раствор с содержанием  $\text{SiO}_2$  – 52 мас. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 18 мас.%,  $\text{CaO}$  – 30 мас. %. В качестве исходных материалов использовали тетразтоксисилан, хлорид кальция, ортофосфорная кислота и этиловый спирт с общей концентрацией 0,4 моль/л. пленки получали методом вытягивания со скоростью 5 мм/с, с последующей термообработкой при 60-80°C в течении 20 мин и при 600°C в течении 1 ч.

При изучении морфологии поверхности было установлено, что метод вытягивания позволяет получить равномерное пленочное покрытие. При нанесении раствора на поверхность титана, пленка формируется, но адгезия отсутствует. На оксидированной поверхности титана золь-гель пленка дополняет рельеф и усиливает адгезионные свойства.

Биологическую активность исследовали в искусственных условиях, в среде SBF (раствор, имитирующий бесклеточную жидкость тела). Когда материал реагирует с водным раствором, происходят как химические, так и структурные изменения на поверхности в зависимости от времени, что ведет к изменению pH раствора.

Увеличение pH свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемых материалов, что способствует кристаллизации апатита на поверхности материала. В течении 4 недель выдержки образцов в растворе SBF, было измерено изменение массы образцов.

В первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечению суток начинается уменьшение массы на 0,8 – 0,6 %, это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После двух суток и на протяжении 4 недель выдержки в растворе происходит непрерывный рост массы образцов.

При нанесении золь-гель покрытия на оксидированной поверхности титана за счет связей Si–O–Si миграция  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  группы на поверхность, рост и кристаллизация аморфного слоя  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  с включением растворимых кальция и фосфатов из раствора происходит быстрее. Введение кремния в структуру материала приводит к повышению биоактивности соответствующих имплантатов.

По результатам РФА видно, что на поверхности образцов после погружения в SBF образуется гидроксилapatит, волластонит, хлорapatит.

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г.

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск*

*[andreiivanets@yandex.ru](mailto:andreiivanets@yandex.ru)*

Мембранно-каталитические материалы совмещают в себе свойства катализаторов и мембран. Благодаря этому использование мембранно-каталитических материалов в различных химических реакциях позволяет увеличить степень выхода продуктов реакции, селективность, уменьшить размеры каталитического реактора и т.д. Наиболее широкое распространение данные материалы получили в процессах дегидрирования, дегидратации и окисления [1].

В настоящей работе предлагается использование мембранно-каталитических материалов для процессов очистки воды от соединений железа и марганца. Для обезжелезивания и деманганации воды широко применяются гранулированные катализаторы на основе диоксида марганца, которые имеют ряд недостатков: течение жидкости происходит исключительно по каналам, образованными пустотами в укладке зерен, что значительно снижает эффективную поверхность контакта между реагирующими веществами и катализатором, кроме того для их регенерации (промывка обратным током воды) требуются значительное количество воды – 5-10%.

Мембранно-каталитические материалы синтезировали на основе кварцевых макропористых подложек: размер пор 40-50 мкм, открытая пористость 30%, длина 10 см, внешний диаметр 16 мм, внутренний диаметр 10 мм [2-4]. Формирование каталитически-активного покрытия диоксида марганца осуществляли пропиткой керамических матриц 0,4М раствором хлорида марганца (II) с последующей выдержкой в парах аммиака и термообработкой при 200 °С в течение 3 ч. При этом керамические подложки предварительно модифицировали путем формирования мезопористого диоксида кремния в порах матрицы. Модифицирование осуществляли методом горячего окунания [5] с использованием в качестве прекурсора деионизированного силиказоля (4 масс. %  $\text{SiO}_2$ , pH 2,4) с дальнейшей термообработкой образцов при 200 °С в течение 3ч.

Показано, что в результате модифицирования керамической матрицы диоксидом кремния в ее порах формируется мезопористое кремнеземное покрытие со средним размером пор 7,0 нм и удельной поверхностью 280 м<sup>2</sup>/г [6]. Увеличение количества пропиток с 2 до 6 приводит к увеличению толщины формируемого слоя с 0,7 до 2,3 мкм. Попытки нанесения диоксида марганца на немодифицированную подложку приводят к формированию несплошного покрытия, которое в процессе пропускания через образец воды полностью смывается. Вне зависимости от количества пропиток (от 2 до 6), синтезированные мембранно-каталитические материалы показали высокую каталитическую активность в процессе окисления двухвалентного железа в воде, при этом происходит снижение концентрации железа (II) с 5,0 до 0,1 мг/л (скорость пропускания воды 500 л/(ч·м<sup>2</sup>), pH 6,5, температура 10-12°С).

Высокая каталитическая активность полученных материалов обусловлена, главным образом, высокой пористостью промежуточного слоя кремнезема, высокой адгезией и равномерным распределением диоксида марганца на поверхности модифицированной керамики. Синтезированные материалы могут эффективно использоваться в процессе каталитического обезжелезивания воды.

1. A. Julbe, D. Farrusseng, Ch. Guizard. Journal of Membrane Science, 2001, 181, 3–20.
2. A.I. Rat'ko, A.I. Ivanets, S.M. Azarov, et al. Protection of Metals, 2008, 44, 2, 202–207.
3. A.I. Rat'ko, A.I. Ivanets, S.M. Azarov. Inorganic Materials, 2008, 44, 7, 778–784.
4. A.I. Rat'ko, A.I. Ivanets, E.A. Stepanova, et al. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2009, 45, 2, 207–211.
5. M. Asaeda, K. Okazaki, A. Nakatani. Ceramic Transactions, 1992, 31, 411–420.
6. T.F. Kuznetsova, A.I. Rat'ko, A.I. Ivanets, et al. Kolloidnii zhurnal, 2009, 71, 4, 507–512.

# ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ

Трусова Е.А.<sup>1</sup>, Хрущёва А.А.<sup>1</sup>, Шелехов Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет

Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

[anastasiya.xr@gmail.com](mailto:anastasiya.xr@gmail.com)

Оксид алюминия в гамма-модификации является высококачественным полупродуктом для получения огнеупорных материалов, эндопротезов, катализаторов, мембран, адсорбентов и др. [1]. Среди множества методов получения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  нами выбран модифицированный золь-гель метод синтеза, как наиболее экологически и экономически приемлемый [2]. Целью данной работы является создание лабораторной технологии получения нанопорошков  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с регулируемой дисперсностью.

В качестве источника алюминия был использован  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Соль растворяли в деионизованной воде при перемешивании (500 об./мин.) и подогреве (85°C). В качестве образователя и стабилизатора золя был использован моноэтаноламин (МЭА) при мольном отношении МЭА/Al = 0,5÷3,0. При термообработке геля использовали ступенчатый график нагрева с изотермой при 900°C продолжительностью ( $\tau$ ) от 1 до 9 ч. Полученные нанопорошки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовали с помощью комплекса инструментальных методов: рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М (Россия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением), диффузионной аэрозольной спектроскопии (ДАС).

По данным рентгеновской дифракции, полученные порошки (МЭА/Al = 2,0;  $\tau$  = 1 ч) представляли собой смесь дефектных шпинелей  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сF56/сF16 = 80/20, вес.). Согласно расчету по методу Ритвельда, средний размер кристаллитов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышал 10 нм. При увеличении продолжительности прокаливания (900°C) до 9 ч фазовый состав порошка оставался практически прежним, однако появлялась примесь корунда со средним размером кристаллитов до 100 нм, доля которой не превышала 1 вес.%. При этом расчетный средний размер кристаллитов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивался до 25 нм, а распределение по размерам частиц становилось более широким, по данным ДАС.

Установлено, что при изменении концентрации исходной соли в растворе в интервале 0,04÷0,30 М, дисперсность и фазовый состав не менялись. При уменьшении величины мольного отношения МЭА/Al до 0,5 наблюдались изменения отношения шпинелей  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сF56/сF16 = 56/44, вес.). Согласно данным ДАС, нанопорошки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имели узкое распределение частиц по размерам, во всей серии опытов (25 образцов) оно составляло 10-25 нм.

Таким образом, разработана лабораторная технология получения нанопорошков  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с узким распределением по размеру частиц, и позволяющая тонко регулировать их дисперсность.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-02-00517\_а, 13-03-00350\_а*

[1] В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов. М., Металлургия, (1977), 304 с.

[2] S.D. Vaidya, N.V. Thakkar. Effect of temperature, pH and ageing time on hydration of rho alumina by studying phase composition and surface properties of transition alumina obtained after thermal dehydration. Mat. Let., 51 (2001) 295-300.

## THE OPTIMUM HYDROPHILIC COATING SEARCH FOR SUPERPARAMAGNETIC IRON-OXIDE NANOPARTICLES WITH HIGH RELAXIVITY FOR ITS USE IN BIOANALYSIS

Stepanov A.S.<sup>1</sup>, Burilov V.A.<sup>2</sup>, Mustafina A.R.<sup>1</sup>, Rummeli M.-H.<sup>3</sup>, Mendes R.G.<sup>3</sup>, Amirov R.R.<sup>2</sup>, Lukashenko S.S.<sup>1</sup>, Zvereva E.E.<sup>1</sup>, Katsuba S.A.<sup>1</sup>, Elistratova Y.G.<sup>1</sup>, Nizameev I.R.<sup>1</sup>, Kadirov M.K.<sup>1</sup>, Antipin I.S.<sup>1</sup>, Kononov A.I.<sup>1</sup>, Zairov R.R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

<sup>2</sup> Kazan Federal (Volga Region) University, Kazan, Russia

<sup>3</sup> Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

[aleksestepanov@yandex.ru](mailto:aleksestepanov@yandex.ru)

Superparamagnetic iron-oxide nanoparticles attract considerable attention of researches due to its application in medicine, bioanalysis and catalysis. Water-solubility, colloidal stability, high relaxivity, narrow size distribution and biocompatibility are the most important factors for the particles' quality what can be achieved by surface hydrophilization. We have applied hydrophilization of oleate-capped iron-oxide nanoparticles to make them

water-soluble. The following amphiphilic molecules were used to modify iron-oxide surface: triton X-100(405), tiron, triblock copolymers with different architecture of poly(ethyleneoxide) (PEO) and poly(propyleneoxide) (PPO) blocks (polyethyleneimine), ethyleneoxide-ethylenecarbonate derivatives of *p*-tert-butylphenol (EET) with various hydrophilic chain length. According to dynamic light scattering data the obtained nanoparticles form clusters in aqueous media within the size limits of 99-300 nm. The revealed PDI values for our colloids fall in the range 0.14-0.80. The transverse relaxation rates of water protons in the presence of hydrophilic iron oxide nanoclusters have been investigated by means of nuclear magnetic relaxation. It turned out that the least relaxivity is observed for nanoclusters coated by tiron what correlates with its high PDI value (0.8) due to colloidal instability. In contrast, the highest relaxivity has been revealed for nanoclusters modified by triton X-100 and EET. The high relaxivity of these colloids is conditioned mainly by their enhanced colloidal stability (PDI 0.14 and 0.22). We have also exemplified the effect of temperature and counterions on relaxivity. The magnetic relaxation measurements at various temperatures indicate the decrease of relaxivity with the temperature rise. This is explained by dehydration of polyethyleneoxide blocks of non-ionic surfactants and triblock-copolymers. The presence of adenosine-mono(di, tri)phosphates results in relaxivity decrease what can be explained by the influence of counterions on the diffusion of water molecules within the electrical double layer surrounding the positively-charged surface of nanoclusters. To sum up, the effect of different factors such as clustering under different hydrophilization mode, temperature and presence of counterions on relaxivity has been studied in our work [1].

*This research has been supported with grant for young scientists (MK-4617.2012.3) and RFBR (№ 13-03-12436\_ofi\_M2).*

I. A.S. Stepanov, V.A. Burilov, A.R. Mustafina, M.-H. Rummeli, R.G. Mendes, R.R. Amirov, S.S. Lukashenko, E.E. Zvereva, S.A. Katsuba, Y.G. Elistratova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, I.S. Antipin, A.I. Kononov. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **443**, 450-458.

## МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ПОЛИМЕРКОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ

Зыкова Е.С., Хозин В.Г.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Россия  
barblzka@mail.ru, Khozin@ksaba.ru*

Композиционные материалы (КМ) и, особенно, полимерные композиты (ПКМ), в том числе и полимеркомпозитная арматура (ПКА), занимают лидирующие позиции в современном материаловедении и, по-видимому, эта их роль сохранится в будущем [1].

Известно [2], что самые высокопрочные композиты – волокнистые, состоящие из направленно-ориентированных стеклянных, базальтовых, угольных, арамидных волокон, и полимерного связующего, находящегося в период формирования композита (и формования изделия из него) в вязко-текучем состоянии, переходящем затем в твердое, (точнее, в упруго-вязкое).

В России в последние 5-7 лет наблюдается рост объемов производства и потребления полимеркомпозитной арматуры (ПКА). Полимерное связующее в ПКА – непрерывная фаза, матрица, которая обладает присущими всем органическим полимерам конструктивными недостатками: высокой деформативностью, низкой теплостойкостью (до 140-180 °С). Первый проявляется в низком модуле упругости и высокой ползучести при статических нагрузках, обусловленных цепным строением макромолекул, и, отсюда, вынужденно-эластическими деформациями: второй – низкой температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температурой стеклования –  $T_g$ ), обусловленной термофлуктуационным характером межмолекулярных физических связей (ван-дер-ваальсовых, водородных, донорно-акцепторных). Эти специфические свойства всех полимерных связующих вносят соответствующий негативный вклад в конструктивные свойства ПКА и, соответственно, в эксплуатационные показатели армированных ею несущих бетонных конструкций: прочность, деформативность, надежность. Поэтому роль связующих в ПКА, при относительно малом объемном содержании, очень велика, и задача их модификации с целью усиления – чрезвычайно важна.

В качестве матрицы используются связующие – это жидкие эпоксидные смолы (чаще эпоксидиановые, а именно ЭД-20 и ее аналоги), отверждаемые, в основном, ангидридами органических кислот (для производства ПКА широко используют изо-МТГФА). Так же большой интерес в качестве отвердителя представляют жидкие ароматические амины, т.к. обладают более высокой теплостойкостью, водостойкостью и стойкостью к агрессивным средам по сравнению с традиционно используемыми эпоксидангидридными связующими для ПКА. Ранее было изучено и оптимизировано соотношение компонентов (эпоксидиановая смола : отвердитель ароматический амин), подобран оптимальный



тепловой режим отверждения, изучены температурно-временные режимы доотверждения и жизнеспособность эпоксиаминных связующих.

Цель исследования состояла в изучении возможности и эффективности модифицировании эпоксиаминного связующего модификаторами различной природы, направленной на увеличение его главных конструкционных показателей: механической прочности, теплостойкости.

1. Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. Композитные материалы. Механика и технология, 2004, 448.
2. Дж.Люблин. Справочник по композиционным материалам: Кн.1., 1988, 448с.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА, ОБЛАДАЮЩЕГО РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА**

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

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,  
ул. Академическая, д.1, Россия. e-mail: [ask@isc-rac.ru](mailto:ask@isc-rac.ru)*

В последнее время золь-гель технология получения ультрадисперсных порошков находит широкое применение благодаря возможности получения высокочистых продуктов с заданным распределением частиц, с различным сочетанием компонентов. Золь-гель технология основана на превращениях, происходящих в последовательности: гидролиз → полимеризация → нуклеация → рост частиц → формирование золя → гель.

Гидролиз является наиболее важной стадией золь-гель процесса. На качество материала влияет катализатор гидролиза, pH, количество воды, тип алкильной группы алкоксида, вид растворителя, температура. Экспериментально установлено, что гомогенная поликонденсация, фазообразование, и рост частиц, происходящие на различных стадиях гидролиза, приводят к формированию золя и геля. При этом рост температуры и pH являются факторами, увеличивающими скорость различных стадий гидролиза и роста частиц, управляющими их размерами и степенью кристалличности материалов. Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния pH среды на структурные и физико-химические особенности наночастиц диоксида титана получаемого золь-гель методом в водной среде с использованием двух различных способов. Первый способ заключался в гидролизе в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана  $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$  и определенными значениями pH от 4 до 11 спиртового раствора прекурсора. Второй способ заключался в смешении изопропилата титана с уксусной кислотой или аммиаком в изопропиловом спирте и последующим гидролизом полученной смеси путем разбавления ее в воде до получения отношения  $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$ . Проведен анализ влияния условий синтеза на физико-химические свойства и структуру формируемых в процессе гидролиза материалов.

Физико-химические свойства полученных материалов исследовались методами рентгено-фазового анализа, ИК – спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до  $10^5$  Гц измеряли с помощью RCL - метра Е7-20 при комнатной температуре.

По данным рентгенофазового анализа образцы, полученные при различных pH существенно различаются по кристалличности. При этом наблюдается переход от хорошо окристаллизованных структур в фазе анатаза, полученных при pH 4 и 7 к аморфным порошкам, получаемым при pH11. По данным термогравиметрического анализа выход оксидной фазы диоксида титана различен в зависимости от условий синтеза: 94,65% (pH 4), 83,38% (pH 7), 70,21% (pH 11). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации полученных материалов, установлено, что диэлектрическая релаксация материалов зависит от особенностей их строения. При этом скорость процесса Максвелл-Вагнеровской поляризации в суспензиях порошков синтезированных материалов в силиконовом масле зависит от степени кристалличности диоксида титана.

### **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ИХ СУСПЕНЗИЯХ В СИЛИКОНОВОМ МАСЛЕ**

Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,  
ул. Академическая, д.1, Россия. e-mail: [ask@isc-rac.ru](mailto:ask@isc-rac.ru)*

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. В последние несколько лет, для получения высоко активных

электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д.

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния структуры диоксида титана, полученного золь-гель методом с использованием двух различных способов, на величину электрореологического эффекта – изменения вязкопластических характеристик суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической жидкости под воздействием электрического поля. Первый способ заключался в гидролизе в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана  $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$  и определенными значениями pH от 4 до 11 спиртового раствора прекурсора. Второй способ заключался в смешении изопропилата титана с уксусной кислотой или аммиаком в изопропиловом спирте и последующим гидролизом полученной смеси путем разбавления ее в воде до получения отношения  $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$ .

Проведен анализ влияния условий синтеза на физико-химические свойства и структуру формируемых в процессе гидролиза материалов.

Измерена электрореологическая активность суспензий на основе полученных материалов с помощью установки для тестирования предела текучести при растяжении-сжатии в условиях наложения постоянного электрического поля напряженностью до 5кВ/мм.

Проведено сопоставление диэлектрических спектров суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до  $10^5$  Гц измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд в зависимости от pH синтеза порошков:  $TiO_2$  (pH 11) >  $TiO_2$  (pH 7) >  $TiO_2$  (pH 4). Установлено, что диэлектрическая релаксация в системах, полученных при различных значениях pH, значительно различается по положению максимума диэлектрических потерь в зависимости от частоты. Установлена взаимосвязь скорости поляризации наночастиц диоксида титана, полученных при различных pH и величиной электрореологического эффекта.

Показано, что наибольшими значениями электрореологического отклика обладают системы с медленной диэлектрической релаксацией.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Халикова Р.А.<sup>1</sup>, Старовойтова И.А.<sup>1</sup>, Кузнецова Л.М.<sup>1</sup>, Ягунд Э.М.<sup>1</sup>, Абдулхакова А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Татарстан, Россия  
[www.irina-starovoitova@yandex.ru](mailto:www.irina-starovoitova@yandex.ru)

Гибридные органо-неорганические связующие в жидком виде представляют собой двухфазные микрогетерогенные эмульсии. Дисперсионная среда представлена продуктами органического компонента – полиизоцианата, а дисперсная фаза – продуктами поликонденсации неорганического компонента – полисиликата натрия, а в отвержденном – твердые гетерогенные композиты.

Гибридные связующие, а также композиционные материалы на их основе, обладают высокими физико-механическими характеристиками, водостойкостью, тепло- и термостойкостью [1]. Технологическим недостатком разработанных связующих, ограничивающим их использование в составах композиционных материалов, является достаточно длительное время отверждения при тепловой обработки – 6-8 ч.

Для улучшения технологических и эксплуатационно-технических характеристик материалов используют различного рода модификаторы. Самыми распространенными модифицирующими добавками на сегодняшний день являются нанодобавки, а именно углеродные нанотрубки (УНТ).

Главной целью создания наномодифицированных гибридных связующих является разработка композитов, сочетающих технологичность при изготовлении с высоким комплексом технических характеристик. С учётом сложности введения и однородного распределения наночастиц в полимерных матрицах в качестве модифицирующих добавок выбраны системы, в которых углеродные нанотрубки диспергированы в среде-носителе, совместимом с компонентами связующего: твердый концентрат УНТ в органической среде, содержащей мономер DGEBA и бисфенол А (торговая марка - Graphistrength C S1-25, 25% УНТ), и твердый концентрат УНТ в карбоксиметилцеллюлозе (торговая марка - Graphistrength C W2-45, 45% УНТ).

В работе изучены различные методы введения модификаторов.

Методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА)

исследованы процессы структурообразования в гибридных связующих, модифицированных УНТ. В результате проведенных исследований установлено, что введение углеродных нанотрубок в состав гибридных связующих приводит к: формированию более однородной фазовой структуры отвержденных композитов, характеризующейся сокращением размера частиц дисперсной фазы в 2 раза; увеличению степени конверсии –NCO-групп, к количественному изменению продуктов реакций – отвержденные композиты содержат меньшее количество полиуретана (на 40-50%) и большее – полимочевины (на 45-55%); увеличению прочности при сжатии композитов при оптимальном содержании УНТ – 0,1% на 25-50 %; увеличению теплостойкости по Вика более, чем на 40 °С.

1. Старовойтова И.А. Гибридные связующие на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия для композиционных материалов строительного назначения // Автореферат канд. дисс. на соискание степени канд. техн. наук. – Казань, 2008. – 25 с.

## ХИМИЧЕСКОЕ ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ZnO С ЦЕЛЬЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Вохминцев К.В.<sup>1</sup>, Трусова Е.А.<sup>1</sup>, Кириченко А.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва  
Россия

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Москва, Россия  
[VoKirill@gmail.com](mailto:VoKirill@gmail.com)

Как известно, приготовление химически гомогенных смесей ультрадисперсных порошков является чрезвычайно важной и труднорешаемой задачей для современной промышленности. Ее решение позволит расширить спектр полупродуктов для разработки функциональных композитных материалов нового поколения. Ранее мы сообщали о модифицированном золь-гель методе [1], на основании которого нами разработан метод химического декорирования [2].

В настоящем сообщении обсуждаются результаты декорирования наночастиц ZnO одним или двумя оксидами металлов (Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr) при мольной доле последних 2-3%. В качестве основы был взят нанопорошок ZnO со средним размером кристаллитов 32 нм (по данным РФА), прокаленный при 500°C. Оксиды второго и третьего металлов наносили на него из золь, с эквимольным отношением металлов и моноэтаноламина.

Свежеприготовленные ксерогели прокаливали при 550°C в течение 1 ч. Полученные порошковые композиты исследовали комплексом инструментальных методов: РФА, ПЭМ (ЭДС), Фурье-ИК-, УФ- и КРС- спектроскопия.

Результаты УФ-Вид.-спектроскопии были использованы для расчета ширины запрещенной зоны ZnO в составе полученных композитов методом Таука (Tauc plot method). Показано, что, изменяя состав декорирующих частиц, можно контролировать ширину запрещенной зоны ZnO (Таблица 1).

Доказано формирование 2D интерфейса на поверхности наночастиц ZnO в случае декорирования их Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или парой Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны ZnO декорированного оксидами металлов

| Состав                             | Eg, эВ | Состав                                                | Eg, эВ | Состав                                                             | Eg, эВ      |
|------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------|-------------|
| ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.00   | ZnO-CuO                                               | 3.04   | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO                            | 3.15        |
| ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.81   | ZnO-CeO <sub>2</sub>                                  | 3.08   | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>               | 3.10        |
| ZnO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.81   | ZnO-NiO                                               | 3.06   | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.97        |
| ZnO-ZrO <sub>2</sub>               | 3.12   | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO               | 2.87   | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.02 и 2.33 |
|                                    |        | ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> | 3.03   |                                                                    |             |

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-03-00350-а, № 14-02-00517-а.

1. E.A. Trusova, K.V. Vokhmintcev, I.V. Zagainov. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:58.
2. E.A. Trusova, K.V. Vokhmintcev, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [1] 135–140 (2014).

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH

Сафронов В.В., Стрелов В.И., Кривоногова Н.В., Великотская И.Г.

Филиал Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение», Калуга, Россия  
[victor\\_safronov@yahoo.com](mailto:victor_safronov@yahoo.com)

Одним из наиболее распространенных видов физико-химических измерений является определение водородного показателя раствора. Применение для этой цели сенсоров с оптическим способом считывания позволит минимизировать влияние на изучаемую среду, а также анализировать химически агрессивные среды. Основной проблемой применения сенсоров на основе кислотно-основных индикаторов является узость диапазона pH, в котором происходит изменение окраски индикатора. Возможным решением этой проблемы является одновременное использование нескольких индикаторов, работающих в разных диапазонах pH, перекрывающих требуемый диапазон.

Нами была исследована возможность иммобилизации в нанопористых кремнеземных золь-гель пленках примерно двадцати кислотно-основных индикаторов, принадлежащих к разным классам [1]. Наилучшие результаты были получены для трифенилметановых красителей малахитового зеленого и бромкрезолового пурпурного. Для сенсоров на их основе были определены зависимости спектров поглощения от pH раствора и оценена долговечность. На кривых поглощения этих индикаторов в оптическом диапазоне имеются изобестические точки, определяемые пересечением спектров протонированной и депротонированной форм индикатора. Наличие таких точек, оптическая плотность в которых не зависит от pH, позволит, не прекращая измерений, периодически калибровать сенсор для компенсации его старения при долговременном применении. Диапазоны измерения pH с помощью сенсоров с этими индикаторами составляют от -1 до 1.5 и от 6 до 8 соответственно. Наибольшая чувствительность достигается при длинах волн 625 нм и 590 нм. В обоих случаях кажущаяся константа диссоциации примерно на единицу ниже этих значений в растворе, что типично для индикаторов, иммобилизованных в кремнеземной матрице, полученной золь-гель методом, и может быть объяснено влиянием не участвующих в образовании геля силанольных групп на локальный ионный состав в порах матрицы. Для испытания долговечности полученных сенсоров были осуществлены многократные переходы между протонированной и депротонированной формами индикатора. После 500 циклов оптическая плотность менялась менее, чем на 10%, что говорит о долговечности сенсоров, приемлемой для их практического применения.

Подобные сенсоры могут применяться в химической и пищевой промышленности для контроля условий протекания реакций, в строительстве – для слежения за условиями содержания инженерных конструкций, для мониторинга кислотности дождевых и сточных вод и т.д. Доступность светодиодов с нужными длинами волн в диапазоне видимого света, а также полупроводниковых фотоприемников, позволит производить недорогие встраиваемые датчики, не требующие обслуживания.

1. В.В. Сафронов, В.И. Стрелов, Н.В. Кривоногова, И.Г. Великотская, А.А. Хвостова, М.В. Бочарова, *Поверхность*, 2012, **12**, 44-49.

## ВЛИНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ФЕНИЛМОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ИХ АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВАРФАРИНУ

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С., Алёшина Н.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Российская Федерация, [terrakott37@mail.ru](mailto:terrakott37@mail.ru)

Создание систем улучшенной доставки лекарственных препаратов является важнейшей задачей современной химии, фармакологии, медицины. Оптимальные системы доставки могут увеличить биодоступность лекарственного вещества, обеспечить пролонгированное действие и, как следствие, снизить частоту приема, минимизировать побочные эффекты, защитить лекарственное вещество от деградации и увеличить сроки его хранения и т.д.

Данная работа является частью обширного исследования, посвященного разработке улучшенной системы доставки для лекарственного вещества варфарин. Варфарин является антикоагулянтом, который широко используется клинически для лечения и профилактики тромбозов.

Главная задача разработки – изменить фармакокинетику варфарина с целью уменьшения флуктуаций его концентрации в плазме крови. Для этого мы предлагаем иммобилизовать варфарин в мезопористый

диоксид кремния, который официально разрешен к применению в качестве вспомогательных веществ в фармацевтических композициях. Выбор оптимальной матрицы является важнейшей задачей при создании систем доставки. Матрица должна обеспечить наибольшую загрузку варфарина и удерживать его достаточно прочно.

В данной работе в качестве матрицы для варфарина исследуются мезопористые диоксиды кремния, поверхность которых модифицирована фенильными группами. Указанные материалы диоксида кремния были получены двумя различными способами: золь-гель синтезом и «прививкой». При золь-гель синтезе в качестве агента, формирующего поры, использовался моносахарид [1]. Процесс гидролиза катализировался кислотой, а затем среда нейтрализовывалась основанием. Основа для «прививки» фенильных групп (немодифицированный мезопористый диоксид кремния) была синтезирована золь-гель методом, согласно процедуре, описанной выше.

Как было установлено методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и просвечивающей микроскопии, полученные материалы являются мезопористыми, аморфными, а их частицы – наноразмерными. Исследования синтезированных материалов методами элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии подтвердили успешное модифицирование поверхности фенильными группами.

Проведено сравнение адсорбирующей способности синтезированных фенилмодифицированных диоксидов кремния по отношению к варфарину. Показано, что способ синтеза фенилмодифицированных матриц оказывает влияние на их адсорбционные свойства. Выявлено влияние pH среды на количество адсорбированного варфарина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022*

1. Y. Wei, J. Xu, H. Dong, J. H. Dong, K. Qiu, and S. A. Jansen-Varnum. Chem. Mater. 1999, 11, 2023-2029

## ПОКРЫТИЕ ГИДРОКСИАПАТИТОМ (ГАП) ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Борисов С.В., Широкова А.Г., Богданова Е.А., Григоров И.Г., Сабирзянов Н.А., Кожевников В.Л.  
*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия chemi4@rambler.ru,*

Ортопедические металлические имплантаты давно и успешно применяются в медицинской практике [1]. Их усовершенствование идет, как в направлении изыскания новых каркасных материалов, так и в поисках покрытий, устойчивых к резорбции и обеспечивающих остеоинтеграцию металлических имплантатов с костными тканями. В качестве каркаса нами был выбран высокопористый никелид титана, обладающий хорошими пластическими и биоинертными свойствами. Установлено, что прочность фиксации титановых имплантатов с покрытиями примерно в 4 раза выше, чем без покрытия [2]. Известно также, что ГАП благодаря своим уникальным качествам является одним из лучших материалов для остеозамещения, а покрытие им имплантата не только повышает его прочность, но и способствует остеогенезу [3].

Коллоидный ГАП синтезировали осаждением из раствора гидроксида кальция и фосфорной кислоты. Полученную дисперсную систему подвергали фильтрации с последующим старением выделенного осадка на воздухе при комнатной температуре. В процессе высыхания дисперсная система переходит в суспензию ГАП [4]. Полученный таким образом продукт наиболее сходен с биологическим, присутствующим в кости, и поэтому является наилучшим материалом для покрытия имплантата.

Поскольку осажденный ГАП частично разлагается уже при 800°C, нами предложен способ нанесения покрытия, исключающий нагрев и позволяющий сохранить фазовый состав и высокую биологическую активность ГАП. Из трех методов, использованных для нанесения покрытия, только вакуумная пропитка с последующей сушкой на воздухе позволили увеличить массу образца на 45 мас.% по сравнению с центрифугированием и термической обработкой (43 мас.%) и ультразвуковой обработкой (33 мас.%).

Полученные покрытия были исследованы методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LA (JEOL, Япония).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума УрО РАН (проект № 12-П-3-1003) и инициативных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-3-1008).*

1. В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. *Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование*; М.: Металлургия, 1992, 187 с.
2. А.В. Карлов, В.П. Шахов. *Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики*; Томск: STT, 2001, 477 с.
3. J. Black. *Biomaterials*, 1984, V5, №1, 11-18.
4. Н.А. Сабирзянов, Е.А. Богданова, Т.Г. Хонина. *Патент РФ №2406693*, 2010, Бюл. №35.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Некрасова Л.П., Каменецкая Д.Б.

ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Министерства  
здравоохранения России, Москва, Россия  
laranekrasova@gmail.com

Получение диоксида марганца из перманганата калия различными способами является актуальной задачей научных исследований [1]. Реакции восстановления  $\text{KMnO}_4$  интересны, как с фундаментальной точки зрения, ввиду сложных механизмов превращений [2], так и с практической, поскольку продукт реакции – диоксид марганца находит применение в различных областях техники и технологии.

В работе были исследованы процессы агрегации гидрозолей двуокиси марганца в различных условиях их получения. В качестве восстановителей использовали пероксид водорода, сульфит натрия, щавелевую кислоту. Наблюдения за растворами вели путем измерения спектров поглощения, величины светорассеяния и размерных спектров. При использовании в качестве восстановителя сульфита натрия серия спектральных кривых характеризуется наличием изобестической точки (ИТ) при 483 нм во всем интервале концентраций восстановителя, что указывает на монодисперсность образующихся частиц. Для других восстановителей ИТ наблюдается в ограниченном интервале концентраций. Восстановление перманганата калия перекисью водорода в нейтральной среде приводит к преобладанию частиц со средним размером примерно 50 нм, в то время как в слабощелочной образуются грубодисперсные частицы с размерами более 6 мкм. Полученные коллоидные растворы отличались друг от друга спектрами поглощения, что обусловлено различным строением и размерами коллоидных частиц.

Особый интерес представляли гидрозоли, полученные в условиях погружения раствора перманганата калия в закрытой пластиковой емкости в водные растворы, подвергнутые электролизу (бесконтактное восстановление в активированной жидкости). В этих условиях получены чрезвычайно устойчивые системы. При бесконтактном восстановлении раствора  $\text{KMnO}_4$  в бидистилляте образующийся гидрозоль не содержит грубодисперсных частиц, в то время как во всех других случаях такие частицы присутствуют. После извлечения растворов из активированной жидкости процессы самоорганизации продолжают. Средний размер частиц коллоидных частиц двуокиси марганца в фосфатном буферном растворе (рН=6,86) составил примерно 200 нм, дзета-потенциал – 41 мВ.

Полученные золи характеризуются определенным набором частиц. При фильтровании раствора через фильтр с размером пор 0,45 мкм значение светорассеяния падает почти вдвое, но сразу начинается его рост с последующим восстановлением до значений близких к исходному.

1. D.B. Loomer, T.A. Al, V.J. Banks, B.L. Parker, K.U. Mayer. *Environ Sci. Technol.*, 2010, **44**, 5934-5939.
2. M.L. Crimi, R.L. Siegrist. *J. Environ. Eng.*, 2004, **130**, 562-572.

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭПОКСИДНЫХ СРЕДАХ IN SITU: КИНЕТИКА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рожкова Е.П., Венедиктов Е.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
eav@isc-ras.ru

Эпоксидные олигомеры широко используются в качестве полупродуктов для получения полимерных и гибридных материалов различного назначения, а также в качестве модификаторов и активных разбавителей для высоковязких смол.

Актуальным направлением модификации эпоксидных смол является их металлизация, в том числе наночастицами Ag и Au, проявляющими необычные физико-химические и биологические свойства. Такие металлокомпозиты представляют интерес для различных областей химической технологии, техники и медицины. Одним из важных направлений металлизации эпоксидных смол является метод синтеза наночастиц металлов *in situ*.

В докладе обсуждается новый подход к металлизации частицами Ag и Au эпоксидных смол, который заключается в их действии на соединения соответствующих металлов. В нем реализуется способность эпоксидных смол выступать одновременно в качестве восстановителя соединений металлов и стабилизатора их наночастиц. Этот подход является общим для эпоксидных смол различной природы.



Металлизация смолы происходит вследствие ее наполнения наночастицами Ag и Au при действии ЭД-20 на  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Вследствие коллективных колебаний поверхностных электронов проводимости частиц металлов в поле световой волны в спектрах поглощения растворов появляются полосы плазмонного резонанса с максимумами на частотах 23753 и 18182  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Данные динамического светорассеяния показывают, что средний диаметр синтезированных частиц металлов не превышает соответственно 12 и 91 нм.

Коллоидные растворы наночастиц Ag и Au в ЭД-20 являются высокоустойчивыми и сохраняют свои оптические свойства, по крайней мере, в течение года. При растворении такого металлокомпозиата в низковязких органических растворителях устойчивость коллоидных металлов падает. При этом с уменьшением показателя преломления растворителя частота плазмонного резонанса претерпевает гипсохромный сдвиг. Очевидно, что стабильность частиц Ag и Au в ЭД-20 связана с их встраиванием в молекулярную пространственную сетку смолы.

Металлизация ЭД-20 частицами Ag и Au является гетерофазным процессом. Она начинается на границе раздела фаз прекурсор-смола и протекает с выраженным индукционным периодом. Повышение концентрации прекурсора и температуры приводит к интенсификации процесса. Кинетические закономерности металлизации ЭД-20, рассмотренные на примере частиц Ag, показывают, что в условиях естественной конвекции эффективная энергия активации объемного наполнения смолы частицами металла не превышает  $110 \pm 8$  кДж/моль и сопоставима с энергией активации вязкого течения ЭД-20. Кинетика восстановления прекурсора и формирования частиц металла характеризуется эффективной энергией активации, значение которой не превышает  $63 \pm 16$  кДж/моль. Для объяснения механизма восстановления соединений металлов привлечены представления об образовании редуцирующих центров смолы вследствие гидролиза и(или) изомеризации ее эпоксидных групп. Такими центрами могут быть диолы, альдегиды или интермедиаты их образования.

## ТЕПЛОВАЯ И ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ ВОДЫ В СИСТЕМЕ АГАР- ВОДА

Бабушкина Т.А., Бузин М.И., Васильев В.Г., Климова Т.П., Папков В.С.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

*tab@ineos.ac.ru*

На кривых ДСК для системы агар – вода помимо эндотермического пика плавления в области 90°C присутствует экзотермический эффект в области комнатной температуры ( $\Delta H = 3,3$  Дж/г), который проявляется при первом нагревании. Однако нагрев свежего образца до температуры ниже плавления физической сетки геля, приводит на повторном нагревании к смещению температуры этого экзотермического эффекта в область конечной температуры предварительного нагрева. При этом величина этого эффекта остается постоянной (рис.1). В работе [1] подобный экзо-эффект наблюдали в концентрированных гелях агар-агара и связывали с наличием синерезиса. Отметим, что это явление является по нашим данным характерным для различных гелеобразных систем. В этой связи представляется интересным более детальное изучение природы этого явления.

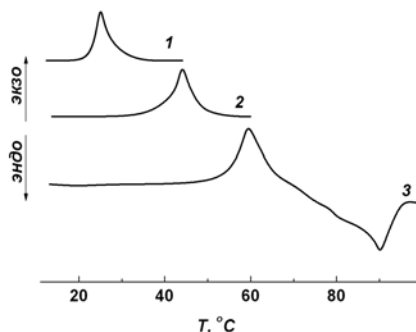


Рис.1. Кривые ДСК для 4%-го геля агара (2) и

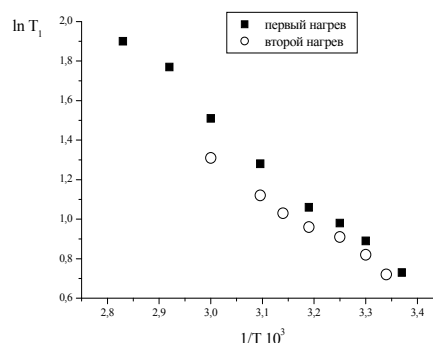


Рис.2 Зависимость  $\ln T_1$  от  $1/T$  в воде при 1 (1), 2

3 (3) нагревании

Времена спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой релаксации  $T_2$  протонов и дейтронов воды в системе агар – вода исследовались ранее как от температуры, так и от напряженности магнитного поля (см., например [2-3]). Был найден температурный гистерезис в поведении  $T_1$  и  $T_2$ , а также было предположено, что количество связанной воды в геле не велико  $\sim 3\%$ . Однако в системе агар – вода существует, по меньшей мере, три типа связанной воды: 1) расположенная между двумя спиралями полисахарида; 2) связывающая спирали полисахарида в суперфибриллу, содержащую 6 спиралей, и 3) внешняя вода, обменивающаяся с объемной водой системы. Поэтому не совсем ясно, о какой связанной воды идет речь.

Следует отметить, величины  $T_1$  в системе 4% агар – вода немного короче, чем соответствующие значения для объемной воды ( $\sim 2$  сек), однако, значения  $T_2$  на два порядка меньше величин для объемной воды. По – видимому, такие короткие  $T_2$  ( $\sim 0.03$  сек) обусловлены очень малой подвижностью молекул воды между спиралями.

Рассмотрение температурной зависимости  $T_1$  по Аррениусовскому закону ( $\ln T_1 \sim f(1/T)$ ) приводит к двум значениям энергии активации движения молекул воды  $E_a$ , но  $E_a^{H-T}$  оказывается меньше, чем  $E_a^{B-T}$  (15.2 и 20.0 кДж/моль, соответственно), что не согласуется со значениями  $E_a$  в объемной воде и подтверждает экзотермический эффект в ДСК. Если свежий образец нагреть до  $45^\circ\text{C}$ , охладить и снова нагреть до  $70^\circ\text{C}$ , то температурная кривая  $T_1$  будет другой, чем первая (рис.2). При этом значение энергии активации  $E_a$  при температуре  $< 45^\circ\text{C}$  равно 16.6 кДж/моль, при температуре  $> 45^\circ\text{C}$   $E_a = 15.5$  кДж/моль, как это и должно быть. Таким образом, первоначальный нагрев системы агар – вода до  $45^\circ\text{C}$  нарушает внешнюю водную оболочку геля, меняя тем самым ее взаимодействие как с фибриллой полисахарида, так и с объемной водой.

1. M. Watase, K. Nishinari. *Makromol.Chem.* 1987. **188**.1177- 1186
2. DE Woessner, BS Snowden, Y-C Chui. *J. Colloid and Interface Sci.* 1970. **34**. P.283-290
3. FV Chavez., BHalle, *Magn. Reson. Med.* 2006. **56**. 73-81

## ВЛИЯНИЕ АЛЮМОЗОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Абдрахманова Л.А., Богданов А.Н., Женжурист И.А., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г.  
 Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, РФ  
[laa@kgasu.ru](mailto:laa@kgasu.ru)

В технологии получения строительных материалов на основе полимерного и глинистого сырья есть процессы, связанные с исходными продуктами в виде коллоидных растворов и тонкодисперсных суспензий. Работа посвящена созданию полимеров на основе карбамидоформальдегидных смол и стеновой керамики из глиняного шликера. Процессы структурообразования в данных технологиях зависят от природы исходных компонентов и от условий протекания: наличие катализаторов, изменение характера среды и т.д.

В качестве модифицирующего агента в состав коллоидного раствора карбамидоформальдегидной смолы и суспензии глинистых минералов вводили алюмозоль, представляющий собой водный коллоидный раствор оксигидроксида алюминия, модифицированного уксусной кислотой и имеющего  $\text{pH} = 4,5$ .

В случае отверждения карбамидоформальдегидных смол при введении алюмозоля происходит практически моментальное скачкообразное выделение микрогелей в качестве самостоятельной фазы за счет образующихся фрагментов сетчатой структуры при конденсации метилольных и алкоксильных групп смолы. С ростом их концентрации осуществляется переход в макрогель. С ростом их концентрации осуществляется переход в макрогель. Процесс образования трехмерной структуры идет по механизму гетерогенного отверждения. Одновременно при слиянии двух коллоидных растворов происходит и коагуляция алюмозоля. Как было установлено, возможно химическое взаимодействие на границе раздела фаз и образование взаимопроникающих структур. Так как концентрация алюмозоля на несколько порядков меньше концентрации карбамидоформальдегидной смолы, то результатом такой модификации является трехмерный полимер, наполненный наноразмерными частицами окиси алюминия. Таким образом, в данной технологии можно реализовать формирование равномерной и однородной сетчатой структуры полимера на границе раздела фаз.

В случае соединения алюмозоля с глинистой суспензией на стадии смешения наблюдается образование совместных структур, представляющих внедренные в межслоевое пространство глинистых минералов нанодисперсных частиц гидрозоля оксида алюминия. Данный факт обусловлен тем, что гидратированные частицы глины расширяются в воде. Этот процесс отражается на всех последующих этапах формирования керамической структуры: на стадии сушки и обжига. Для суспензий различных

типов глин, отличающихся структурой основных породообразующих минералов, выявлены следующие различия: для минералов с большими межплоскостными расстояниями влияние алюмозоля на свойства керамического черепка проявляются в большей степени. Такое влияние алюмозоля можно сравнить с кислотной активацией глин. При таких процессах может происходить значительное увеличение активности глинистых минералов, рост их лиофильности. Очевидно, такие явления можно связать и с присутствием двух типов воды с различными скоростями обмена протонов. Таким образом, появляется возможность управлять реологическими свойствами приготовляемых глиняных смесей.

### КОМПЛЕКСЫ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО АНТРАЦИКЛИНОВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

<sup>1</sup> Боровикова Л.Н., <sup>1,2</sup> Киппер А.И., <sup>1</sup> Титова А.В., <sup>2</sup> Соломин И.В., <sup>1,2</sup> Писарев О.А.

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: [diadora3@mail.ru](mailto:diadora3@mail.ru)

Дауномицин и доксорубицин – антрациклиновые антибиотики, являющиеся одними из наиболее эффективных и широко применяемых в онкологической практике противоопухолевых препаратов. Основной фактор, ограничивающий их применение в клинике – кардиотоксичность, связанная с наличием аминогруппы в молекуле антибиотика. Взаимодействие этой аминогруппы с анионным фосфолипидом кардиолипином на внутренней мембране митохондрий вызывает нарушения в функционировании ферментов дыхательной цепи [1].

С целью получения соединений, снижающих токсические эффекты антрациклиновых антибиотиков без потери противоопухолевого эффекта методами УФ-спектроскопии, динамического и статического светорассеяния проведено исследование комплексов дауномицина с биологически активными полимерами - поливинпирролидоном (ПВП) и полиэтиленгликолем (ПЭГ), а также с наночастицами селена [2,3].

Показано, что комплексы дауномицина с ПЭГ и ПВП образуются за счет нековалентных связей. Модифицированным методом изомольных серий установлены оптимальные концентрационные соотношения компонентов, при которых происходило комплексообразование по всем максимально возможным центрам связывания дауномицина. Показано, что величины этих концентрационных соотношений определяются молекулярной массой полимеров.

В отличие от ПЭГ и ПВП, дауномицин не образовывал комплексов непосредственно с наночастицами селена. Для образования комплексов необходимо предварительно стабилизировать наночастицы селена биологически активными полимерами. Комплексы дауномицина со стабилизированными наночастицами селена, в зависимости от молекулярной массы полимеров, обладали эффективными гидродинамическими радиусами ( $R_h$ ) в диапазоне размеров от 30 до 100 нм.

1. E. Goormaghtig E., Huart P., Praet M. et al.// *Biophys. Chem.*, 1990, Т.35, № 1-2, P.247-252
2. Л.Н Боровикова, А.В. Титова, Н.А. Матвеева, О.А. Писарев. //Журнал физической химии, 2013, Т.87, № 6, С.1009-1012.
3. Д.Ю. Ершов, А.И Киппер, Л.Н Боровикова, О.А. Писарев.//Журнал физической химии, 2013, V.87, №12, С.2116-2118.

### ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА, ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИТИТАНОКСИДА

Алексеева Т.Т., Цебриенко Т.В., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Мартынюк И.С.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

[maras8@ukr.net](mailto:maras8@ukr.net)

В последние годы актуальной проблемой является получение новых полимерных материалов с необходимым комплексом физико-механических свойств. Эта задача успешно решается созданием взаимопроникающих органо-неорганических полимерных сеток, которые объединяют свойства органических и неорганических компонентов. Кроме того, интенсивное развитие приобрели золь-гель технологии, которые являются перспективными за счет получения органо-неорганических материалов с нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне.

Гибридные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получены на основе сетчатого полиуретана (ПУ) на основе 2,4-2,6-толуилендиизоцианата, полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) и триметилпропана в качестве сшивающего агента, полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида. Полититаноксид был сформирован *in situ* золь-гель методом в среде ПОПГ при использовании изопропоксида титана (ИПТ). Соотношение компонентов ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 70/30, 50/50, 30/70 мас.%, а содержание изопропоксида титана варьировали от 0,5 до 2,0 мас.%. Исходные и ОН ВПС исследовали методом динамического механического анализа (ДМА), дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ТГА).

Изучение вязкоупругих и теплофизических свойств органо-неорганических ВПС показали, что увеличение ПУ-составляющей приводит к росту межфазной области, увеличению совместимости компонентов и возрастанию плотности сшивки в системе. С повышением содержания полититаноксида повышается температура стеклования ПГЭМА-составляющей, что указывает на увеличение микрофазового разделения в системе. Расчет  $M_c$  указывает на нелинейный характер изменения плотности полимерной сетки, при этом наибольшую плотность сшивки имеют ОН ВПС, содержащие 0,5 мас.% ИПТ.

При исследовании образцов методом ТГА показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь существенно повышает термическую стабильность гибридных органо-неорганических ВПС относительно исходных систем.

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Писарев О.А.

<sup>1</sup> Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский Государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, Россия  
[pisarev@imc.macro.ru](mailto:pisarev@imc.macro.ru)

Осуществлен синтез наноконкомпозитов селена (Se), серебра (Ag) с протеолитическим ферментом – химотрипсином (ХТ). Синтез проводился конденсационным способом в редокс-системах селенистая кислота-аскорбиновая кислота и нитрат серебра-боргидрид натрия в присутствии белка со стехиометричным и нестехиометричным количеством восстановителей.

Методами спектрофотометрии, эксклюзионной ВЭЖХ и динамического рассеяния света подтверждено образование конъюгатов наночастиц биогенных элементов и фермента. Агрегативная стабильность наноконкомпозитов определялась условиями их получения, а также зависела от pH среды и концентрационного соотношения наночастица:химотрипсин. Показан электростатический механизм стабилизации наночастиц ХТ. В агрегативно устойчивых системах, полученных в отсутствие фазового разделения смеси, были изучены их размерные, ферментативные и бактерицидные свойства.

Показано, что размеры наноконкомпозитов можно регулировать путем изменения количества восстановителя при синтезе, соотношения концентраций реагирующих веществ и pH среды. Методом динамического рассеяния света показана немономотонная зависимость гидродинамического радиуса наноконкомпозитов от соотношения концентраций реагирующих веществ. Минимум размеров соответствовал  $10^{-2}$  масс.% Se и  $10^{-2}$  ХТ (30 нм) и от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  масс.% Ag и  $10^{-1}$  масс.% ХТ (30 нм - 70 нм), что соответствовало концентрационным интервалам повышенной протеолитической активности.

Для селеносодержащих систем наблюдалось смещение оптимума ферментативной активности поликомплекса Se-ХТ в щелочную область в сравнении со свободным ферментом: максимум активности наблюдался при  $10^{-2}$  масс.% Se и  $10^{-1}$  масс.% ХТ при pH=10.0, в то время как оптимум активности свободного фермента находится в интервале pH=8.0-8.5. Величина смещения оптимума в щелочную область увеличивалась с ростом доли селена в наноконкомпозите. По сравнению со свободным ферментом, показано существенное (~ в 2-10 раз) увеличение активности иммобилизованного фермента при pH>9.

Для композитов ХТ с наночастицами Ag максимальная протеолитическая активность наблюдалась в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  масс.% Ag и  $10^{-1}$  масс.% ХТ при pH=6.0, где протеолитическая активность наноконкомпозитов превышала активность свободного фермента в 1,5 - 2 раза. *In vitro* проведены исследования бактерицидной активности наноконкомпозитов. Исследование велись в условиях,

моделирующих сильно обсемененную рану ( $10^8$  КОЕ) на полирезистентных штаммах *Pseudomonas aeruginosa* и *Proteus mirabilis*. Определен интервал концентрации наноконплексов, при которых полностью подавлялся рост КОЕ. Минимальная подавляющая концентрация препарата наночастиц Ag составляла  $10^{-2}$  масс. %.

Таким образом, наноконпозиты ХТ-Ag обладали комбинированным действием. Наноконпозиты были способны как подавлять патогенную микрофлору, так и проявлять повышенную протеолитическую активность в сравнении со свободным ферментом в области значений pH, соответствующих раневому отделяемому.

В результате установлены основные закономерности процессов самоорганизации гибридных наноструктур на основе химотрипсина. Это в дальнейшем позволит разработать пути целенаправленного синтеза полифункциональных гибридных наноматериалов для медицины, фармацевтики и биотехнологии

### ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ ДОПИРУЮЩИХ КОЛИЧЕСТВ КРЕМНИЯ

Фомина В.И.<sup>1</sup>, Малинкина О.Н.<sup>1</sup>, Шиповская А.Б.<sup>2</sup>, Хонина Т.Г.<sup>3</sup>, Шадрина Е.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

<sup>2</sup> Институт химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

<sup>3</sup> Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
[fomina.oni@yandex.ru](mailto:fomina.oni@yandex.ru)

Одним из актуальных научных направлений в области биоматериалов является создание экологически чистых, биосовместимых и биodeградируемых гидрогелевых систем. Перспективными полимерами для получения гидрогелевых форм рассматриваются природные полисахариды, в частности, хитозан. Полифункциональность хитозана предопределяет возможность получения на его основе гидрогелей не только с улучшенными, но и новыми свойствами. Однако, несмотря на химическую лабильность, хитозан не проявляет способность к гелеобразованию без бифункциональных (сшивающих) реагентов, например, токсичного глутарового и других диальдегидов. В этой связи актуален поиск новых подходов и способов реализации процесса гелеобразования в растворах хитозана при обязательном сохранении биологической активности гелевой формы хитозансодержащей системы.

Цель работы – изучение возможности гелеобразования в водно-кислотных концентрированных растворах хитозана в присутствии допирующих количеств кремния, используя в качестве прекурсора водорастворимый биологически активный глицеролат кремния.

Для исследования выбрали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 38 кДа и степенью дезацетилирования 80 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс», аскорбиновую кислоту аналитической степени чистоты и глицеролаты кремния  $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$  в 3-х и 6-ти мольном избытке глицерина, синтезированные в институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Процесс гелеобразования изучали в концентрированной по хитозану многокомпонентной системе хитозан + аскорбиновая кислота + вода +  $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 3(6)\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ . При проведении экспериментов варьировали концентрации хитозана (7.5–15 мас.%), аскорбиновой кислоты (4.5–10 мас.%), глицеролата (10–50 мас.%) – кремния (0.4–2.1 мас.%), глицерина (7–20 мас.%), низкомолекулярных электролитов NaCl (0.06–1.2 мас.%) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0.12–0.2 мас.%), а также порядок введения компонентов.

Установлено, что гелеобразование в исследованной системе наблюдается при всех варьируемых составах компонентов, отличие проявляется лишь в кинетике процесса.

Выявлено, что время образования геля может изменяться от 1 до 15 сут в зависимости от состава системы. При сохранении постоянными концентраций хитозана и аскорбиновой кислоты скорость гелеобразования контролируется массовым содержанием прекурсора.

Определен диапазон соотношения хитозан : аскорбиновая кислота : глицеролат Si, в котором формирование геля наблюдается в течение 1 сут. Возможный механизм гелеобразования обсуждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (проект № 13-03-96110 p\_урал\_a).



## СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ СПЕЦИФИЧНОЕ СРОДСТВО К ЦЕЛЕВЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Полякова И.В.<sup>1</sup>, Ежова Н.М.<sup>1</sup>, Лещинская А.П.<sup>1</sup>, Гаркушина И.С.<sup>1</sup>, Грошикова А.Р.<sup>1</sup>,  
Писарев О.А.<sup>1,2</sup>, Панарин Е.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики,  
Санкт-Петербург, Россия  
[pol\\_irina\\_val@list.ru](mailto:pol_irina_val@list.ru)

Молекулярный импринтинг является методом создания полимерных сорбентов со свойствами искусственных рецепторов к биологически активным веществам. Целевое вещество в качестве шаблона или импринт-молекул в виде предполимеризационного комплекса с функциональным мономером сополимеризуется с кросс-агентом. После сополимеризации импринт-молекулы удаляются из полимерной сетки, оставляя в ней отпечатки или импринт-сайты с «молекулярной памятью» о целевом веществе. Синтезированные молекулярно импринтированные полимеры (МИПы) способны к многократному аффинно-подобному связыванию с целевой молекулой.

При введении в полимеризационную среду L-лизина (лиз), эритромицина (эр), мочевиной кислоты (мк) и холестерина (хс) в качестве шаблонных молекул (Ш) были разработаны методы синтеза соответствующих импринтированных сорбентов – лизМИП, эрМИП, мкМИП и хсМИП. Синтез осуществлялся методом осадительной радикальной сополимеризации. В качестве функциональных мономеров (М) использовались метакриловая кислота и гидроксипропилметакрилат; диметакрилат этиленгликоля использовался в качестве кросс-агента (Х).

Как правило, в МИПах формируется энергетически неоднородная сорбционная поверхность, на которой сосуществуют сорбционные сайты с различными константами связывания. С целью создания МИПов с узким распределением энергетически равноценных импринт-сайтов и улучшения параметров специфичной сорбции целевых веществ была осуществлена оптимизация метода синтеза. Было исследовано влияние соотношения Х/М на структурные характеристики сорбентов (коэффициент набухания, плотность, структурная устойчивость в широком диапазоне рН) и на электрохимические свойства (полная обменная емкость, показатель степени ионизации, параметр Гендерсона-Гассельбаха). Были оптимизированы соотношения Ш/М в предполимеризационных комплексах и физико-химические условия формирования этих комплексов, в которых реализовывались многоточечные функциональные взаимодействия между Ш и М. В результате были синтезированы образцы МИПов с различным содержанием импринт-молекул в полимеризационной смеси при оптимальном соотношении Х/М, обеспечивающем МИПам необходимые структурные характеристики.

Сравнительное исследование основных равновесно-кинетических и динамических параметров сорбции целевых веществ на МИПах и соответствующих им неимпринтированных контрольных полимеров (КП) при варьировании физико-химических факторов сорбционной среды позволило установить влияние соотношения Ш/М на константы специфичного и неспецифичного связывания целевых веществ МИПами и определить условия сдвига сорбционных констант в сторону специфичной сорбции.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Боброва И.А., Лисневская И.В.

Южный федеральный университет, химический факультет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7  
[liv@sfedu.ru](mailto:liv@sfedu.ru), [irina\\_ferrite@mail.ru](mailto:irina_ferrite@mail.ru)

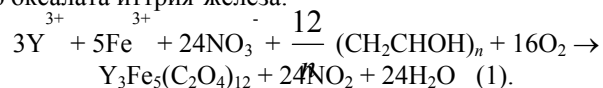
Железо-иттриевый гранат (ЖИГ) особо выделяется среди оксидных магнитных материалов чрезвычайно узкой линией ферромагнитного поглощения и благодаря уникальному сочетанию высоких магнитных свойств и низкой электропроводности он не имеет конкурентов среди других магнитных материалов в технике сверхвысоких частот. Для практического применения наиболее важны ЖИГ в виде монокристаллов и эпитаксиальных пленок. В последние годы исследуется также ЖИГ в наноструктурном состоянии, что обусловлено как фундаментальными вопросами физики нанокристаллических магнетиков, так и перспективами их использования в покрытиях, нанокомпозитах, феррожидкостях и пр.

В настоящей работе в основу получения наноразмерного порошка ЖИГ положен метод, ранее успешно примененный для синтеза ортоферрита висмута [1] и модифицированного феррита никеля [2]. Для получения 0,01 моля  $Y_3Fe_5O_{12}$  взвешивали стехиометрическое количество оксида иттрия, который



растворяли в 2 М растворе азотной кислоты. В полученный раствор добавляли необходимое количество раствора нитрата железа (III), точное содержание железа в котором предварительно определяли гравиметрически. В отдельном стакане готовили гелеобразный водный раствор поливинилового спирта (ПВС) в массовом соотношении вода : ПВС  $\approx 45 : 1$  и в расчете  $0,12/n$  моль  $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$  на 0,01 моль феррита. В полученный гель при интенсивном перемешивании при температуре 80-90°C вводили раствор нитратов, упаривали и далее высушивали при температуре  $\sim 120^\circ\text{C}$ , в результате получали ксерогель. Его исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе PYRIS Dimond TG/DTA (Perkin Elmer). Нагрев вели на воздухе в корундовых тиглях со скоростью  $5^\circ/\text{мин.}$  в интервале температур от 100 до  $750^\circ\text{C}$ . Для изучения фазообразования в ходе синтеза ЖИГ ксерогель прокаливали при 200-1200°C с шагом  $100^\circ$  в течение 2 часов и полученные порошки изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL-X'TRA в  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. С целью определения средних размеров частиц проводили съемку прокаленных при разных температурах порошков феррита в смеси с крупнокристаллическим  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве эталона и далее вели расчет по формуле Дебая-Шеррера в соответствии со стандартной методикой.

Как известно [3], ПВС при нагревании в присутствии различных окислителей подвергается деструкции с образованием щавелевой кислоты в качестве основного продукта. Образующаяся за счет окислительной деструкции ПВС щавелевая кислота вступает в обменные реакции с имеющимися в растворе нитратами с образованием смешанного оксалата иттрия-железа:



Говорить об образовании *смешанного* оксалата, а не об образовании оксалатов иттрия и железа по отдельности, можно лишь предположительно. В пользу этого предположения говорит тот факт, что ПВС содержит в своем составе гидрофильные ОН-группы, которые могут участвовать в образовании водородных связей и способствуют статистическому распределению гидратированных катионов железа и иттрия в структуре геля. Это должно препятствовать отдельной кристаллизации оксалатов в процессе упаривания растворов. В то же время по данным РФА на дифрактограммах ксерогеля, полученного при  $120^\circ\text{C}$ , не обнаруживаются рефлексы, свидетельствующие об образовании каких-либо оксалатов, вероятно, они содержатся в ксерогеле в аморфном состоянии.

Масса остается рентгеноаморфной вплоть до температуры  $600^\circ\text{C}$  (рис. 1,а), но уже после обжига при  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 часов появляются рефлексы железо-иттриевого граната (рис. 1,б) без посторонних фаз, что описывается уравнением:



При последующих обжигах никаких принципиальных изменений в системе не происходит (рис. 1,в), в то же время рефлексы становятся все менее размытыми и более интенсивными, что свидетельствует об увеличении средних размеров частиц феррита (рис. 2).

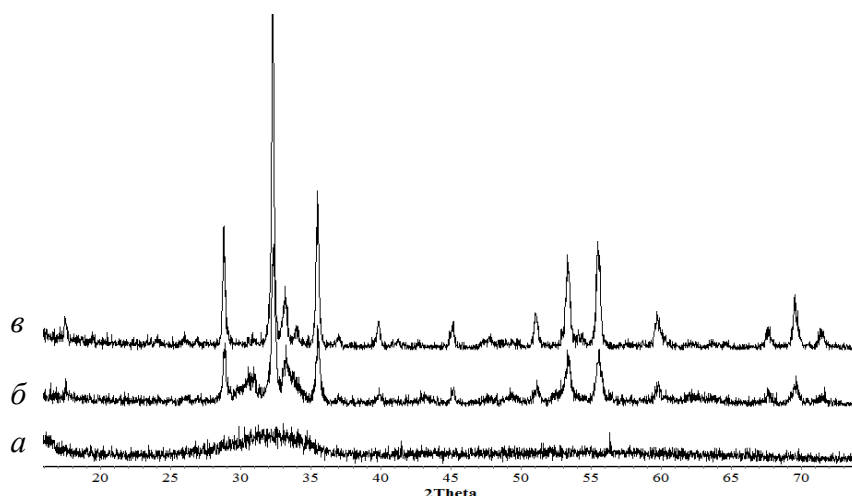


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных из ксерогеля, прокаленного в течение 2 часов при различных температурах: (а) –  $600^\circ\text{C}$ , (б) –  $700^\circ\text{C}$ , (в) –  $800^\circ\text{C}$ .

Данные РФА полностью согласуются с результатами ТГА и ДСК. Согласно уравнению (2) процесс окисления смешанного оксалата иттрия-железа должен сопровождаться интенсивными массопотерями ~46 масс.%, что подтверждается данными ТГА, представленными на рис. 3.

Можно видеть, что интенсивное уменьшение массы ксерогеля, сопровождающееся выраженными экзотермическими эффектами (кривая ДСК), наблюдается до температуры ~400°C, после чего масса образца уже не изменяется.

Таким образом, предложенный метод позволяет получать наноразмерный порошок ЖИГ при температуре 700°C со средними размерами частиц ~35 нм.

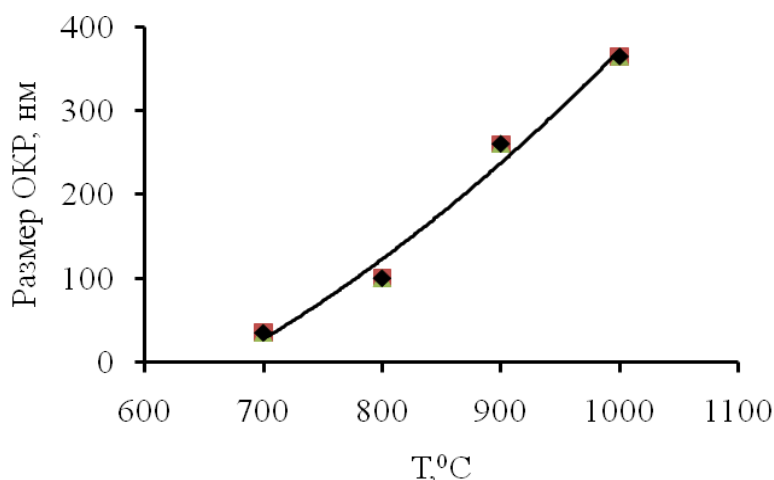


Рис. 2. Зависимость средних размеров частиц ЖИГ от температуры обжига

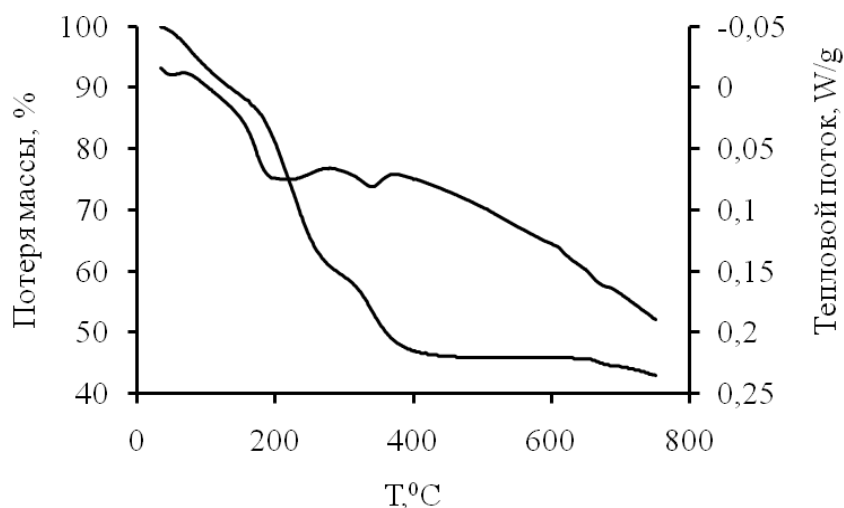


Рис. 3. Данные ДГА и ДСК

1. Лисневская И.В., Петрова А.В. // Неорг. матер. 2009. Т.45. №8. С.1001-1005.
2. Лисневская И. В., Боброва И. А., Петрова А. В., Лупейко Т. Г. // ЖНХ. 2012.Т. 57. № 4.С. 535–539.
3. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры // Л. Химия. 1979. 144 с.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ZINC MONOGLYCEROLATE, A NEW BIOCOMPATIBLE PRECURSOR IN SOL–GEL PROCESS

Bondarev A.N.<sup>1</sup>, Shtan'ko I.N.<sup>1</sup>, Khonina T.G.<sup>1</sup>, Bogdanova E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia  
[alex.ural@mail.ru](mailto:alex.ural@mail.ru)

It is known that zinc monoglycerolate is biologically active compound applied for the topical treatment of skin diseases such as dermatitis, eczema, psoriasis, diaper rash and ichthyosis. [1]. Furthermore, zinc monoglycerolate has antimicrobial activity [2].

Zinc monoglycerolate is generally obtained from salts, hydroxide and oxide of zinc by interaction with glycerol at temperature from 110 to 300 °C at zinc–glycerol molar ratio equal to 1 : 1-12 [3].

In case of synthesis of zinc monoglycerolate from zinc oxide, zinc oxide remains unreacted and the reaction is not completed [4].

The purpose of this work was to optimize the method for preparation of zinc monoglycerolate from zinc oxide and glycerol, and to investigate its structure features.

Zinc monoglycerolate was obtained from zinc oxide and glycerol (molar ratio 1 : 7) at constant stirring and temperature 130 °C until the reaction was completed, followed by cooling, washing with water, and filtering. The resultant white powder was washed with ethanol and dried at 120 °C for 2 h. Monitoring the reaction completeness was carried out by the X-ray diffraction method. It has been shown that the reaction is completed fully in quantitative yield for 24 h as confirmed by the absence of the signals specific to zinc oxide in the XRD spectra.

Due to structure features, the O–H stretching vibration band was not observed in the IR spectrum of zinc monoglycerolate, as it was observed by J.-H. Park [5]. The characteristic absorption band centered at 1950 cm<sup>-1</sup> can be associated with the O–H···O bending mode. Nevertheless, there is a number of reports about the presence of the signal at 3000–3500 cm<sup>-1</sup> corresponding to physically adsorbed water, glycerol O–H stretching mode and hydrogen bonding [6].

Thus, both the optimum conditions for obtaining the pure zinc monoglycerolate in quantitative yield and its structural features were determined.

*This work was supported by the Presidium of Russian Academy of Sciences (Project No. 12-P-3-1030).*

1. US Pat. 4544761; *Chem. Abstr.*, 1985, **97**, 133357.
2. US Pat. 4876278; *Chem. Abstr.*, 1989, **112**, 132472.
3. W.E. Radoslovich. *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 1963-1971.
4. M.Y. Cheong, A.H. Hazimah. *J. Oil Palm. Res.*, 2012, **24**, 1287-1295.
5. J.H. Park, J.S. Choi. *Appl. Catal., A*, 2012, **433-434**, 35-40.
6. D.M. Reinoso, D.E. Damiani. *Appl. Catal., B*, 2014, **144**, 308-316.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Коптелова Л.А.

ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

[kadulinajul@mail.ru](mailto:kadulinajul@mail.ru)

Результаты работ по фотоэлектрохимическому расщеплению воды на поверхности нанокристаллического диоксида титана инициировали значительный научный и практический интерес к изучению его фотокаталитических свойств. Было показано, что фотокаталитическая активность диоксида титана может стать ключом к решению важнейших экологических проблем в том числе, например, проблемы очистки сточных вод от органических загрязнений.

Однако широкому практическому использованию диоксида титана в качестве фотокатализаторов препятствует ряд не решённых до конца проблем. Во-первых, фотокаталитические свойства диоксида титана зависят от его кристаллической модификации, морфологии синтезируемых частиц, степени их нанодисперсности и однородности распределения по размерам, т.е. в конечном счёте, от способа и условий синтеза.

Наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы TiO<sub>2</sub> с кристаллической модификацией анатаза и не содержащие большого числа примесей. Получить подобные образцы

можно используя золь-гель синтез. Проведение реакции в органическом растворителе помогает лучше контролировать размер частиц и увеличить размер поверхности фотокатализа.

В данном золь-гель синтезе использовали тетраизопропилат титана и смесь из уксусной кислоты и бензола. Последующая термообработка проходила в стальном автоклаве, снабжённом серебряным вкладышем, при различных температурах в течение 6 часов. Согласно данным рентгенофазового анализа все образцы  $\text{TiO}_2$ , полученные при разных температурах, представляют собой чистый анатаз.

Каталитическая активность полученных образцов анатаза зависит от температуры их синтеза. При исследовании скорости фотолитиза метилоранжа неожиданной оказалась очень сильная зависимость скорости разложения красителя от кислотности среды. При этом фотокаталитическая активность образца существенно превосходит активность коммерческого препарата.

*Авторы благодарят РФФИ (грант 13-03-00821\_а) за финансовую поддержку нашей работы.*

## СТАРЕНИЕ МАТЕРИАЛА SBA-15 В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДОВ

Пономаренко И.В., Парфенов В.А., Козлова С.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*ponomarenko@icct.ru*

Мезопористый материал типа SBA-15, упорядоченный по типу пчелиных сот (P6mm), получают в ходе темплатного синтеза при соосаждении блоксополимера Pluronic P123 (средний состав  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}$ ) и продуктов гидролиза тетраэтоксисилана [1]. На последующей стадии старения при температурах выше  $80^\circ\text{C}$  за счет поликонденсационных процессов происходит стабилизация силикатного каркаса. После освобождения объема пор от структурирующего агента при прокалке ( $550^\circ\text{C}$ ), материал обладает площадью поверхности около  $800\text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор до  $1\text{ см}^3/\text{г}$ , диаметр пор 80-100Å.

В практике синтеза SBA-15 фториды применяются в связи с известным каталитическим действием фторид-ионов на процессы гидролиза прекурсоров и поликонденсации силиката (при  $\text{F}/\text{Si} < 1$ ) [2]. Также отмечается увеличение структурного совершенства конечного продукта. В настоящей работе изучалось влияние длительности старения (2,4,8,24,48ч) и соотношения  $\text{F}/\text{Si}$  (0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4) на параметры пористой структуры полученных материалов, которые исследовались методами малоугловой рентгеновской дифракции и газовой адсорбции.

Особое внимание уделялось динамике изменения параметра элементарной ячейки материала при прокаливании (сжатие), характеризующей глубину протекания поликонденсационных процессов при старении.

В отсутствие фторидов, с увеличением времени старения с 2 до 48 часов, величина сжатия падает с 24 до 7Å, что является следствием увеличения стабильности силикатного каркаса в ходе старения. Объем пор при этом увеличивается с 0,6 до 1,1  $\text{см}^3/\text{г}$ , а диаметр пор, рассчитанный методом ВЖН, увеличивается с 57 до 90Å.

Увеличение концентрации фторидов также приводит к уменьшению сжатия и увеличению объема пор. В частности, с ростом отношения  $\text{F}/\text{Si}$  с 0 до 0,4 и неизменном времени старения 2 часа, происходит уменьшение сжатия с 24 до 6Å, увеличение объема с 0,6 до 1,2  $\text{см}^3/\text{г}$  и диаметра пор с 57 до 104Å, т.е. происходит ускорение поликонденсации. Это позволяет значительно сократить время старения при получении материала с близкими характеристиками.

Старение в присутствии фторидов и большой длительности позволяет получить материал с ещё большим объемом и диаметром пор. Так, при соотношении  $\text{F}/\text{Si}=0,1$  и времени старения 48 часов, был получен материал с объемом пор 1,38  $\text{см}^3/\text{г}$  и диаметром 128Å.

Согласно литературным данным, в отсутствие фторидов такие материалы могут быть получены при проведении старения в гидротермальных условиях (температура до  $130^\circ\text{C}$ ).

При дальнейшем увеличении соотношения  $\text{F}/\text{Si}$  до 0,4 (время старения 48 часов) наблюдается разрушение пористой структуры материала, о чем можно судить по изменению формы ступени капиллярной конденсации и уширению распределения пор по размеру.

1. D. Zhao et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6024-6036
2. Н.А. Шабанова, П.Д.Саркисов. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

## СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА НА ОСНОВЕ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ-ИТТРИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

Ростокина Е.Е.<sup>1,2</sup>, Гавришук Е.М.<sup>1,2</sup>, Дроботенко В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
[Katkova@ihps.nnov.ru](mailto:Katkova@ihps.nnov.ru)

Прозрачная керамика на основе алюмоиттриевого граната (YAG) находит широкое применение для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, работающих в ближнем ИК – диапазоне длин волн. Ключевым этапом технологии лазерной керамики является синтез высокодисперсных порошков. Золь-гель метод является одним из перспективных методов получения чистых, высокооднородных по химическому и фазовому составу нанопорошков при сравнительно низких температурах. Однако, несмотря на многочисленные преимущества метода, практически отсутствуют работы, посвященные теоретическим и экспериментальным исследованиям в области синтеза гидрозолей алюмоиттриевого граната необходимого состава и устойчивости.

Целью данной работы была разработка методики синтеза золь-гелей гидроксидов алюминия-иттрия, ультрадисперсных порошков и керамики алюмоиттриевого граната на их основе, а также изучение характеристик синтезируемых порошков в зависимости от свойств и состава используемого гидrozоля.

Разработана методика синтеза агрегативно устойчивых золь-гелей состава алюмоиттриевого граната с водной дисперсионной средой и получены прозрачные коагуляционно устойчивые гидрозолы с содержанием катионов металлов Y:Al = 3:5 следующих составов:  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3/2Y_2O_3$ ,  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3Y(OH)_2(CH_3COO)$ ,  $5AlOOH \cdot 3Y(OH)_2(CH_3COO)$ , и гель состава  $5AlOOH \cdot 3/2Y_2O_3$ . Изучено влияние pH дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы и добавок электролитов на устойчивость полученных гидрозолей.

С использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной десорбции азота (БЭТ) проведены исследования влияния состава исходных золь-гелей и температуры отжига порошков на формирование фазы YAG и дисперсность продукта. Показано, что использование золь-гелей составов  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3/2Y_2O_3$ ,  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3Y(OH)_2(CH_3COO)$  способствует кристаллизации алюмоиттриевого граната из аморфной фазы при наиболее низкой температуре (850-900°C). Образование YAG в системах  $5AlOOH \cdot 3Y(OH)_2(CH_3COO)$  (1000°C) и  $5AlOOH \cdot 3/2Y_2O_3$  (>1300°C) протекает из кристаллического состояния через формирование ряда промежуточных фаз ( $YAlO_3$  и  $Al_2Y_4O_9$ ). Средний размер частиц полученных порошков лежал в диапазоне 40-300 нм в зависимости от вида прекурсора и температуры отжига. Наблюдаемое различие в поведении рассматриваемых систем свидетельствует об изменении механизма реакций взаимодействия между исходными компонентами при образовании конечной фазы алюмоиттриевого граната.

С использованием синтезированных порошков получены образцы керамики алюмоиттриевого граната со светопропусканием на уровне 75% в ИК-области спектра.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭПОКСИДНО-ТИТАНАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Голубков В.В.<sup>1</sup>, Синельников А.А.<sup>2</sup>, Шилова О.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

[iraglebova@mail.ru](mailto:iraglebova@mail.ru)

Золь-гель синтез эпоксидно-неорганических нанокмпозитов актуален, в том числе, в силу того, что защитные, электроизоляционные и антикоррозионные покрытия на их основе могут быть получены при низкой температуре. Практический интерес представляют биостойкие покрытия, получаемые на основе эпоксидно-силоксановых (Э/С) и эпоксидно-титанатных (Э/Т) композиций [1]. Как показали наши исследования, иерархически организованная, как правило, фрактальная структура Э/С нанокмпозитов существенно зависит от условий синтеза и в значительной степени определяет свойства материалов и покрытий [1,2]. Структура Э/Т материалов, которые также перспективны в качестве защитных биостойких и самоочищающихся покрытий, исследована в гораздо меньшей степени.

Цель данного исследования – изучение структуры нанокмпозитов, сформированных из золь-гелей на основе тетрабутоксититана (ТБТ) и эпоксидного полимера EPONEX 1510 (ЭП) при варьировании условий

синтеза. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (РМУ), рентгеновского рассеяния под большими углами (РБУ) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) были исследованы нанокмозиты с разным содержанием ТБТ по отношению к ЭП. Условия золь-гель синтеза варьировались за счет изменения температуры созревания золя, содержания в нем кислоты или наличия модифицирующей добавки. Ряд образцов после формирования в виде пленок были подвергнуты дополнительной термообработке. В качестве образцов сравнения были отлиты пленки из ЭП композиций и из золя на основе ТБТ без ЭП.

Данные РБУ и ПЭМ свидетельствуют об аморфной структуре Э/Т нанокмозитов. Исключением явился нанокмозит, полученный из Э/Т золя, содержащего 10 мас. % ТБТ, в котором обнаружены слабо выраженные кристаллы анатаза. Однако такая аномалия структуры коррелирует с результатами авторов [3], которые обнаружили фрактальные агрегационные SiO<sub>2</sub> структуры в Э/С нанокмозитах только для одной определенной концентрации (мас. 1,5% SiO<sub>2</sub>). Результаты исследования методом РМУ in situ в течение 7 суток Э/Т золя, синтезированного при равном соотношении ТБТ и ЭП, свидетельствует о формировании кластеров размером 5-6 Å, причем прослеживается тенденция к их увеличению по мере старения золя. Однако фрактальных структур в этом случае не зарегистрировано. Для нанокмозитов, полученных из зольей такого же состава, методом ПЭМ выявлено присутствие наночастиц, случайным образом распределенных в матрице. Фрактальные структуры разного типа были обнаружены только в нанокмозитах, формирование которых происходило под действием дополнительных факторов – в присутствии добавки детонационного наноалмаза, в условиях нагрева (50 и 100°C) или при избытке кислоты. В процессе старения золя без ЭП составляющей в течение первых суток методом РМУ обнаружен размытый интерференционный пик в области 100'-400' с максимумом 280'. ЭП композиции сравнения без титанатной составляющей не отверждались вовсе. Эти факты позволяют предположить, что ЭП компонента препятствует формированию Э/Т матрицы, в то же время титанатная составляющая ускоряет процесс полимеризации ЭП.

1. Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов и др. *Неорг. матер.*, 2012, 48, 7. 803-810.
2. T.V. Khamova, O.A. Shilova, G.P. Kopitsa G.P., et al. *Phys. Solid State*. 2014, **56**. (1), 105-113.
3. Ю.П. Гомза, В.В. Клепо, С.П. Жильцова и др. *Высокомолек. соед.* 2010, **52** (6), 963-968.

### СТАБИЛИЗАЦИЯ БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ: АДСОРБЦИЯ ИЛИ ЭНТРАПИРОВАНИЕ?

Комова Я.М.,<sup>1</sup> Виноградов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, просп. Шереметьевский, д.7

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, ул. Академическая, д.1  
[vvv@isc-ras.ru](mailto:vvv@isc-ras.ru)

В настоящее время интенсивно развивается подходы по введению различных биологических объектов в золь-гель матрицы. Наши предыдущие исследования показали, что для терапевтических целей наиболее целесообразной матрицей является оксигидроксид алюминия – бемит. Это единственный металлический оксид, имеющий одобрение ведущих мировых агентств FDA и ЕМА для внутривенного и внутримышечного введения в организм человека.

Целью настоящей работы явилось исследование оптимального пути ввода белковых молекул в бемитовую золь – гель матрицу для их термической стабилизации. Энтрапирование или адсорбция – вот основной лейтмотив данной работы.

В качестве объектов исследования были выбраны термочувствительные ферменты, имеющие высокое значение для различных промышленных процессов и терапии заболеваний. Ферменты вводились либо путем адсорбции в уже полученные ксерогели бемита, либо путем энтрапирования в золь, с последующей конденсацией и сушкой матрицы.

Было показано, что адсорбция *de facto* не приводит к термостабилизации ферментных препаратов, а в некоторых случаях даже уменьшает температуру денатурации. С другой стороны, энтрапирование во всех случаях показало существенное увеличение термической стабильности (в некоторых случаях более, чем на 50°C). Благодаря энтрапированию фермент оказывается плотно заключенным в матрицу, которая образует защитный «барьер». В этом случае поры и стенки неорганической составляющей препятствуют тепловому разворачиванию белковых молекул, в то время как при адсорбции, белки находятся на поверхности адсорбента и их структура ничем не защищена от температурного воздействия.



**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cr VI НА ГЕТЕРОГЕННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ TiO<sub>2</sub> И Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Афанасьев Д.А., Виноградов А.В., Виноградов В.В., Герасимова Т.А., Краев А.С., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, г. Иваново, ул. Академическая д.1*

[ava@isc-ras.ru](mailto:ava@isc-ras.ru)

Хром, как экологический загрязнитель может присутствовать в сточных водах в виде ионов хрома III и VI. При этом шестивалентный хром в форме хромата и бихромата представляет серьезную опасность вследствие токсичности и мутагенной активности. Перевод хрома VI в соединения хрома III, которые легко могут быть осаждены в виде гидроокисей, снижает экологические риски. Поиск высокоэффективных фотокатализаторов для данного процесса является актуальной задачей. В докладе представлены результаты сравнения фотокаталитической активности наноматериалов на основе диоксида титана, и диоксида титана, допированного оксидом железа III, полученных низкотемпературным золь-гель методом, в реакции фотокаталитического восстановления ионов хрома VI в водном растворе. В эксперименте использовали порошки TiO<sub>2</sub> (анатаз) и системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, полученные низкотемпературным золь-гель методом и охарактеризованные методами электронной микроскопии, РФА, термического анализа, адсорбции азота. Экспериментальная установка для изучения фотокаталитической активности материалов в реакции восстановления ионов хрома VI представляла собой облучаемый ртутной лампой кварцевый реактор с двойными стенками и водоохлаждаемой рубашкой. Перемешивание суспензии катализатора осуществлялось барботированием воздуха. В работе использовали раствор бихромата калия при pH=3, pH=4 и pH=6. Раствор помещали в затемненный алюминиевой фольгой реактор с катализатором, и выдерживали некоторое время до достижения равновесия. После темновой фазы включали УФ облучение и проводили отбор проб через различные промежутки времени. Пробы центрифугировали и анализировали концентрацию ионов Cr (VI) спектрофотометрически. Скорость восстановления ионов хрома VI в соединения хрома III на обоих типах фотокатализаторов зависит от pH среды и существенно уменьшается с ростом pH. Вместе с тем, эффективность системы, содержащей ионы железа III, выше, чем TiO<sub>2</sub>. Такой эффект может быть связан с различным механизмом фотовосстановления ионов хрома на наноматериалах.

*Работа выполнена при поддержке Грантом РФФИ 14-03-00502*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА И ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА**  
1497

Козик В.В., Шамсутдинова А.Н., Бричкова В.Ю., Бричков А.С.

*Томский национально-исследовательский государственный университет*

[vkozik@mail.ru](mailto:vkozik@mail.ru)

В настоящее время тонкопленочные материалы играют важную роль при создании защитных, газочувствительных и светопропускающих покрытий. Золь-гель метод формирует возможности контроля широкого ряда технологических параметров для получения тонких пленок с целевыми характеристиками.

Тетрабутоксититан (ТБТ) как пленкообразующее вещество интересен своей малой токсичностью в сравнении с хлоридом титана. В то же время ТБТ крайне подвержен процессам гидролиза и конденсации. При получении стабильных растворов, подходящих для синтеза тонких пленок, на основе ТБТ необходимо учитывать важность таких параметров, как кислотность среды (pH) и концентрацию воды (H<sub>2</sub>O).

Поэтому целью работы являлось исследование физико-химических процессов при созревании пленкообразующих растворов и выбор их оптимального состава, что способствовало бы получению пленок с заведомо известными характеристиками.

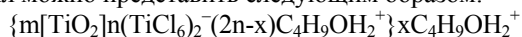
Установлено, что повышение концентрации воды в растворе способствует существенному снижению его «времени жизни», при этом было определено ее оптимальное значение концентрации для приготовления ПОР.

В ходе работы выявлены интервалы концентраций HCl при которых происходит быстрое гелеобразование и условия стабилизации растворов более чем на 3 месяца.

Результаты электрофоретического исследования показали, что коллоидные частицы в ПОР с меньшей кислотностью имеют положительный заряд. Предложено строение мицелл следующим образом:



Электрофоретические исследования показали, что повышение pH коллоидных растворов сопровождается изменением заряда частицы дисперсной фазы на отрицательный. Показано, что строение образующихся в более кислых растворах мицелл можно представить следующим образом:



Отмечено, что увеличение концентрации, как потенциалопределяющих ионов (ПОИ), так и противоионов прямо пропорционально повышению количества кислоты в ПОР. При этом следует сжатие двойного электрического слоя, приводящее к уменьшению размера частиц дисперсной фазы, что было подтверждено результатами фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) при исследовании созревания растворов.

В ходе проведенных исследований определен диапазон концентрационных соотношений компонентов, позволяющих получать пленкообразующие растворы и пленки на их основе со стабильными характеристиками. Установлено, что контроль содержания состава пленкообразующего раствора позволяет управлять образованием оксидной фазы. Введение  $\text{SiO}_2$  в композит повышает температуру фазового перехода анатаз – рутил. Контроль состава на этапе приготовления пленкообразующего раствора позволяет задать тетраэдрическую или октаэдрическую структура соединений кобальта при введении соли кобальта в ПОР.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА ZnO -ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

1568

Гуцул Т.Д.,<sup>1</sup> Кондур Н.П.<sup>1</sup>, Русу Е.В.<sup>1</sup>, Петренко Р.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт электронной инженерии и нанотехнологий им.Д.Гуцу, АН РМ, Кишинев

E-mail: tatiana.g52@mail.ru

<sup>2</sup>Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев

Получение нанокompозитов на основе наночастиц ZnO широко исследуется в последние годы в связи с возможным применением в различных областях: биологии, фармакологии и т.д. Изучение механизма формирования нанокompозитов золь-гель методом в присутствии PVP (поливинилпирролидона) является интересным. Процесс проводят используя ацетат цинка  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в метаноле, в присутствии PVP в соотношениях Zn:PVP (от 1: 0.1), ацетат цинка подвергают гидролизу, раствором KOH с использованием ультразвуковой обработки в течение 4 часов. Меняя количество полимера и его молекулярную массу 8.000 и 40.000 получают коллоидные растворы оксида цинка стабилизированные PVP из которых в дальнейшем высаживают твердую фазу. Полученную твердую фазу исследуют различными методами: XRD, ИК-спектроскопии, люминесценции, микроскопии (SEM)

Рентгенофазовый анализ порошков ZnO проводили на дифрактометре ДРОН-УМ ( $\theta$ - $2\theta$  метод, Fe  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda=1.93604 \text{ \AA}$ ). Наблюдаемые дифракционные пики для  $2\theta = 40.19^\circ, 43.64^\circ, 46.05^\circ, 60.80^\circ, 73.04^\circ$  и  $81.90^\circ$  относятся к гексагональной фазе наночастиц ZnO (пр.гр.  $P6_3mc$ ,  $a = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ). Линейный размер кристаллитов, рассчитанный по полуширине дифракционных пиков, составляет  $29 \pm 5 \text{ nm}$ . В ИК-спектрах (Рис. 1) относящихся к области поглощения карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ , наблюдается смещение относительно чистого PVP  $-1645 \text{ cm}^{-1}$  к  $1559.9 \text{ cm}^{-1}$  для ZnO/PVP( $M_s=8000$ ) и  $1569.9 \text{ cm}^{-1}$  ZnO/PVP( $M_s=40.000$ ). Это возможно в результате взаимодействия кислорода карбонильной группы и ионов цинка. Так же претерпевает изменения полоса  $1341 \text{ cm}^{-1}$ , ответственная за связь N-C, которая сдвигается в коротковолновую область для ZnO/PVP( $M_s=8000$ ), и почти исчезает для ZnO/PVP( $M_s=40.000$ ). Узкий пик поглощения с центром на  $1409 \text{ cm}^{-1}$  относится к C-H- связи PVP [1] На схеме представлен возможный механизм взаимодействия наночастиц и поливинилпирролидона (Рис. 2).

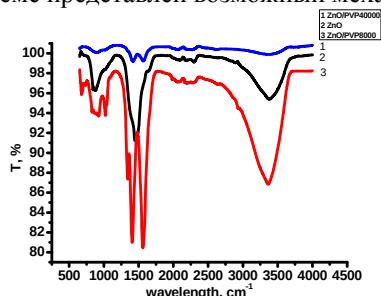


Рис.1. ИК-спектры наночастиц

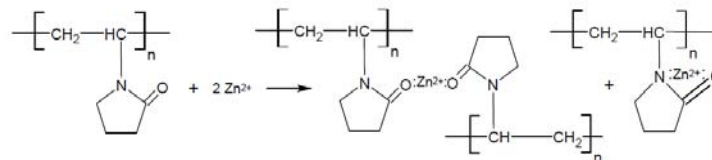


Рис.2. Схема

Таким образом, образец твердой фазы высаженный из гидрозоля представляет собой агломерированную массу образованную наночастицами окиси цинка в полимерной матрице рис 2.

1. S. Tachikawa, A. Noguchi, T. Tsuge, M Hara, O. Odawara and H. Wada. *Materials*, 2011, **4**, 1132-1142.

# МАГНЕТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Cu}_5\text{Ni}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Левшанов А.А.<sup>1</sup>, Виноградов А.В.<sup>2</sup>, Агафонов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Россия, Иваново

<sup>2</sup>Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, Санкт-Петербург.

Магнетооптические эффекты в магнитных коллоидах, возникающие в слабых магнитных полях представляют значительный фундаментальный и технологический интерес. Применение внешнего магнитного поля мгновенно вызывает сильное магнитное диполь-дипольное межчастичное взаимодействие в дисперсии суперпарамагнитных частиц, в результате которого возникают одномерные цепочки. Используя суперпарамагнитные частицы соответствующих размеров и поверхностных зарядов, можно создавать одномерную периодичность, что приводит к сильной оптической дифракции. Эти эффекты можно использовать для создания различных оптических устройств, в которых магнитным полем можно манипулировать с цветом и светопропусканием. Анализ показал, что не только традиционно используемые наночастицы магнетита могут быть применены для создания магнетооптических эффектов. В частности, наночастицы сплава  $\text{Cu-Ni}$  в зависимости от процентного содержания компонентов, сочетают свойства характерные для отдельных металлов (магнитные свойства  $\text{Ni}$  и плазмонный резонанс на  $\text{Cu}$ ). Эти объекты могут быть рассмотрены как перспективные для решения поставленных задач.

В данной работе были синтезированы и изучены наночастицы сплава  $\text{Cu-Ni}$ . Данный сплав был получен путем полиольного восстановления солей меди и никеля в присутствии  $\text{NaOH}$ . Слав с высокими магнитными свойствами был получен путем стехиометрического подбора компонентов в реакционной смеси, температуры и времени выдерживания раствора в печи. Данными рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определена стехиометрия и кристаллическая упаковка синтезированного сплава. Приведены данные фотоспектрометрии, электронной микроскопии, кривые намагничивания. С помощью дифракционного рентгеновского рассеяния было установлено, что соотношение металлов в сплаве относится как  $\text{Cu:Ni}=5:1$ . На рисунке 1 представлены микрофотографии частиц сплава: а) в обычном состоянии без наложения поля б) в магнитном поле при вращении магнита по оси  $x$ - $y$ . Так же обнаружено, что при наложении магнитного поля в направлении  $z$ - $x$  и  $z$ - $y$  происходит оптическое модулирование монохромного пучка по оси на  $360^\circ$ . (рис 2). На основании вышеописанных результатов можно предложить применение коллоидного раствора наночастиц данного сплава в магнитно-оптической модуляции светового излучения.

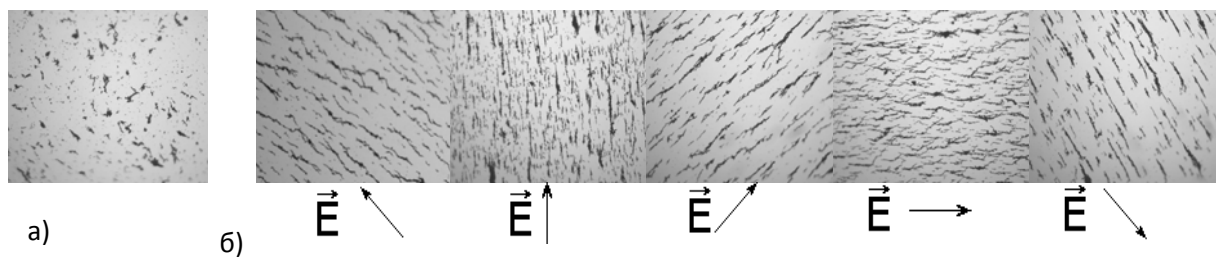


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц сплава  $\text{Cu-Ni}$   
а) без наложения магнитного поля, б) в магнитном поле.

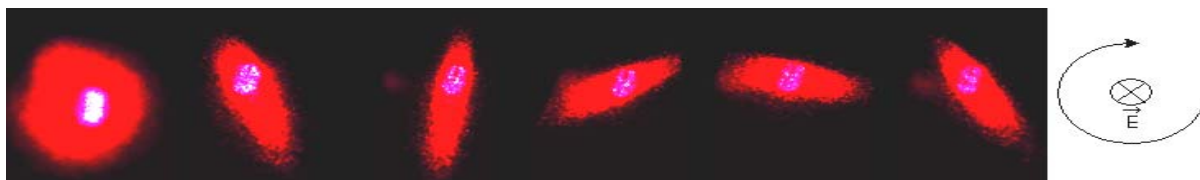


Рис. 2 Изменение угла рассеяния лазерного луча при изменении магнитного поля по осям  $z$ - $y$ .

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

|                    |                                   |                   |             |
|--------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------|
| <b>А</b>           |                                   |                   |             |
| Абдрахманова Л.А.  | 183                               | Бугрова Т.К.      | 90,135      |
| Абдулхакова А.А.   | 177                               | Бузин М.И.        | 182         |
| Абилов Ж.А.        | 112                               | Бурмистрова Т.В.  | 89          |
| Авдин В.В.         | 127,140,146                       | Бусыгина Е.А.     | 152         |
| Авраменко В.А.     | 55,148,149                        | Бутман М.Ф.       | 135         |
| Агафонов А.В.      | 8,108,113,120,<br>160,176,194,196 | Быков А.Ю.        | 85          |
|                    |                                   | Быков К.С.        | 158         |
| Аглиуллин М.Р.     | 62                                | Бычкова А.В.      | 114         |
| Адршина Е.А.       | 45                                | <b>В</b>          |             |
| Азарова Ю.А.       | 150                               | Ваганова М.Л.     | 171         |
| Айрапетян Л.С.     | 133                               | Валуева С.В.      | 79          |
| Айрапетян С.С.     | 133                               | Вальцифер В.А.    | 33,66,73    |
| Аксенова С.В.      | 127                               | Васильев В.Г.     | 182         |
| Алексеев А.А.      | 95                                | Васильков М.Ю.    | 152         |
| Алексеева О.В.     | 119,120,160                       | Вахрушев Е.Я.     | 90          |
| Алексеева Т.Т.     | 184                               | Вашурин А.С.      | 43,44       |
| Алёшина Н.А.       | 40,41,179                         | Ведягин А.А.      | 121,122     |
| Алисиенок О.А.     | 21,22                             | Великотская И.Г.  | 179         |
| Амарантов С.В.     | 36                                | Венедиктов Е.А.   | 181         |
| Андрианов Н.Т.     | 76                                | Вилкова Н.Г.      | 102         |
| Анохин А.С.        | 45                                | Вильданова А.Р.   | 103         |
| Анциферова Ю.С.    | 41                                | Виноградов А.В.   | 194,196     |
| Аргунова А.Г.      | 64                                | Виноградов В.В.   | 124,193,194 |
| Арсентьев М.Ю.     | 36,65,66                          | Виноградова М.М.  | 138         |
| Асабина Е.А.       | 95                                | Владимирова С.В.  | 125         |
| Афанасьев Д.А.     | 194                               | Власенкова М.И.   | 42,179      |
| Ахунджанов К.А.    | 99,100                            | Власов Д.Ю.       | 7           |
| Ачилов Д.Х.        | 164                               | Власова Е.А.      | 72          |
| Ашмарин А.А.       | 45                                | Войт А.В.         | 150         |
| <b>Б</b>           |                                   | Войт Е.И.         | 70          |
| Бабкина Н.В.       | 184                               | Волкова А.В.      | 126         |
| Бабушкина Т.А.     | 182                               | Володина К.В.     | 124         |
| Багровская Н.А.    | 120,160                           | Воронина А.А.     | 43          |
| Баженова М.Д.      | 144                               | Воронова М.И.     | 82          |
| Базаров Б.Г.       | 106                               | Вохминцев К.В.    | 178         |
| Баимова М.А.       | 57                                | <b>Г</b>          |             |
| Баранов С.М.       | 135                               | Габдрахманов Д.Р. | 49          |
| Баранчиков А.Е.    | 7,10,94,165                       | Гавриленко Е.А.   | 157         |
| Бастанжиева Ю.С.   | 96                                | Гаврилова Н.Н.    | 143,144     |
| Бахтеев С.А.       | 124                               | Гавришук Е.М.     | 192         |
| Бейсебеков М.К.    | 112                               | Гайтко О.М.       | 167         |
| Белова И.А.        | 32                                | Галахов А.В.      | 159         |
| Белых Д.В.         | 82                                | Гальбрайх Л.С.    | 121         |
| Березина Т.Н.      | 99                                | Галяметдинов Ю.Г. | 86          |
| Беспрозванных Н.В. | 141                               | Гапоненко Н.В.    | 98,123      |
| Боброва И.А.       | 187                               | Гарасько Е.В.     | 120         |
| Богданов А.Н.      | 183                               | Гаркушина И.С.    | 187         |
| Богданова Е.А.     | 180                               | Гарсия Х.Р.       | 140,146     |
| Бойцова О.В.       | 165                               | Герасимова Л.Г.   | 101         |
| Борило Л.П.        | 172                               | Герасимова Т.А.   | 194         |
| Борисенко О.Н.     | 150                               | Герасимова Т.В.   | 108         |
| Борисов С.В.       | 180                               | Гераськин А.А.    | 76          |
| Боровикова Е.Ю.    | 95,96                             | Глебова И.Б.      | 7,192       |
| Боровикова Л.Н.    | 79,184                            | Глухова Т.А.      | 46          |
| Бричков А.С.       | 194                               | Голиков С.Д.      | 26          |
| Бричкова В.Ю.      | 194                               | Голикова Е.В.     | 126         |
| Бугаева А.Ю.       | 31,81,82                          | Голубков В.В.     | 192         |
|                    |                                   | Голубчиков О.А.   | 44          |

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| Гончаренко Е.А.    | 57        |
| Горбачук В.В.      | 28        |
| Горин Д.А.         | 144       |
| Горобцов Ф.Ю.      | 92        |
| Городецкий Е.Е.    | 104,136   |
| Гороховский А.В.   | 158       |
| Горохолинская Е.О. | 161       |
| Горшунова К.К.     | 87        |
| Гребенюк Е.И.      | 126       |
| Григорьев И.Г.     | 180       |
| Грищенко Д.Н.      | 20        |
| Гродский А.С.      | 32        |
| Грошикова А.Р.     | 187       |
| Гуревич Б.И.       | 19        |
| Гуртовой Д.В.      | 109       |
| Гурьянов А.М.      | 155,162   |
| Гусейнов С.С.      | 119       |
| Гуцул Т.Д.         | 195       |
| <b>Д</b>           |           |
| Давыдова О.И.      | 113,176   |
| Данилова М.Н.      | 110       |
| Дедов А.Г.         | 26        |
| Дементьева О.В.    | 138       |
| Демин А.К.         | 37,38     |
| Дербенёв А.В.      | 93        |
| Дешабо В.А.        | 104,136   |
| Джабаров Г.В.      | 107       |
| Джевага Н.В.       | 139       |
| Диаз Э.            | 146       |
| Динь З.Т.          | 124       |
| Дмитриев А.В.      | 68        |
| До Тхюи Май        | 118       |
| Долинина Е.С.      | 40,42,179 |
| Дорогова К. О.     | 135       |
| Дресвянников А.Ф.  | 29,47,99  |
| Дроботенко В.В.    | 192       |
| Дроздова И.А.      | 36,65     |
| Дударко О.А.       | 151       |
| Дудкин Б.Н.        | 31,81     |
| Дышин А.А.         | 155       |
| <b>Е</b>           |           |
| Евтюгин В.Г.       | 27        |
| Егорова Е.В.       | 97        |
| Егорова Т.Л.       | 65,66     |
| Егорышева А.В.     | 167       |
| Ежова Н.М.         | 187       |
| Елисеева О.В.      | 155       |
| Емельченко Г.А.    | 117       |
| Еременко С.И.      | 83        |
| Ерицян М.Л.        | 142       |
| Ермакова Л.Э.      | 126       |
| Ёрмамадова С.Г.    | 58        |
| Еселевич Д.А.      | 24,48     |
| <b>Ж</b>           |           |
| Жарский И.М.       | 21,22     |
| Железнов В.В.      | 70,96     |
| Женжурист И.А.     | 183       |
| Жереб В.П.         | 159       |
| Жижин К.Ю.         | 85        |
| Жильцова С.В.      | 109       |
| Жуков А.Ф.         | 85,86     |
| Жумагалиева Ш.Н.   | 112       |
| Журавель К.В.      | 129       |

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| <b>З</b>          |                                      |
| Забудьков С.Л.    | 39                                   |
| Завоюра А.А.      | 78                                   |
| Загребельный О.А. | 52                                   |
| Зайцева Ю.Н.      | 38                                   |
| Запорожец О.А.    | 78                                   |
| Заскокина Л.О.    | 86                                   |
| Захаров А.Г.      | 8,82                                 |
| Захарова Л.Я.     | 49                                   |
| Здравков А.В.     | 190                                  |
| Зеленская М.С.    | 7                                    |
| Зеленский В.А.    | 159                                  |
| Земко В.С.        | 105                                  |
| Земскова Л.А.     | 150                                  |
| Зиатдинова Р.В.   | 28                                   |
| Зинкичева Т.Т.    | 29                                   |
| Зуб Ю.Л.          | 6,28,45,70,78,83,<br>134,139,151,166 |
| Зулумян Н.О.      | 142                                  |
| Зыкова Е.С.       | 175                                  |
| <b>И</b>          |                                      |
| Иваненко В.И.     | 125,127                              |
| Иванец А.И.       | 83,134,173                           |
| Иванников С.И.    | 96                                   |
| Иванов В.К.       | 7,10,94,165                          |
| Иванов Д.А.       | 112                                  |
| Иванов К. В.      | 160                                  |
| Иванова А.Г.      | 52                                   |
| Ивашура А.А.      | 150                                  |
| Ивичева С.Н.      | 74                                   |
| Ильин Е.Г.        | 85,86                                |
| Илькаева М.В.     | 140,146                              |
| Исаева Е.А.       | 26                                   |
| <b>К</b>          |                                      |
| Кабулов Б.Д.      | 99,100,103                           |
| Казымова М.А.     | 12                                   |
| Калабин Е.А.      | 53                                   |
| Калинина Е.Г.     | 74                                   |
| Калинина М.В.     | 36,65,66                             |
| Калинкин А.М.     | 19                                   |
| Калинкина Е.В.    | 19                                   |
| Калинников В.Т.   | 40                                   |
| Калмыков А.Г.     | 106,107                              |
| Каманина О.А.     | 88,89                                |
| Каменецкая Д.Б.   | 181                                  |
| Караваев А.А.     | 26                                   |
| Карбань О.В.      | 116                                  |
| Каргин Ю.Ф.       | 74                                   |
| Карейва А.        | 166                                  |
| Карцева М.Е.      | 138                                  |
| Кацубо Е.А.       | 127                                  |
| Качалина А.О.     | 158                                  |
| Кецко В.А.        | 75                                   |
| Киенская К.И.     | 54                                   |
| Киппер А.И.       | 184                                  |
| Кирик С.Д.        | 38                                   |
| Кириченко А.Н.    | 178                                  |
| Кириченко О.А.    | 110                                  |
| Киселев М.Г.      | 155                                  |
| Киселева Ю.В.     | 132,137                              |
| Клапшин Ю.П.      | 46,47,50                             |
| Климова Т.П.      | 182                                  |
| Кнурова М.В.      | 137                                  |



|                     |                          |                   |             |
|---------------------|--------------------------|-------------------|-------------|
| Кобзин В.Г.         | 150                      | Кулак А.И.        | 123         |
| Кобыляков С.П.      | 148,149                  | Кульметьева В.Б.  | 23          |
| Ковалько Н.Ю.       | 36                       | Куншина Г.Б.      | 40,127      |
| Кожевников В.Л.     | 180                      | Куражковская В.С. | 95,96       |
| Козик В.В.          | 10,72,194                | Курилкин В.В.     | 110         |
| Козихонов А.У.      | 58                       | Курьяков В.Н.     | 104,136     |
| Козлова С.А.        | 38,191                   | Кутырева М.П.     | 49          |
| Козловская Г.П.     | 135                      | Кучев С.В.        | 45,74,118   |
| Козловский А.В.     | 141                      | Кучаева С.К.      | 141         |
| Козорез А.А.        | 168                      | Кучер Я.Ю.        | 109         |
| Колганова М.Н.      | 114                      | <b>Л</b>          |             |
| Колобкова Е.В.      | 105                      | Ладилина Е.Ю.     | 46,47,50,52 |
| Комаров В.С.        | 83,134                   | Ласковенко Н.Н.   | 26          |
| Комова Я.М.         | 124,193                  | Лебедев В.М.      | 162         |
| Кондратьева О.Н.    | 75                       | Лебедев В.Т.      | 162         |
| Кондрашова Н.Б.     | 67,73                    | Лебедев Е.В.      | 26          |
| Кондур Н.П.         | 195                      | Лебедева И.И.     | 33          |
| Коновалов А.И.      | 132,137                  | Левитин С.В.      | 121         |
| Конюкова А.В.       | 24,48                    | Левченко Д.А.     | 26          |
| Копица Г.П.         | 51                       | Левшанов А.А.     | 196         |
| Коптелова Л.А.      | 190                      | Лемешко В.Н.      | 26          |
| Копытин А.В.        | 85,86                    | Лермонтов С.А.    | 10          |
| Коренькова С.Ф.     | 155,162                  | Лещинская А.П.    | 187         |
| Коробко Е.В.        | 22                       | Лисневская И.В.   | 187         |
| Корыткова Э.Н.      | 64                       | Логвинков С.М.    | 150         |
| Корякина В.В.       | 64                       | Локтев А.С.       | 26          |
| Кособудский И.Д.    | 144,152                  | Локшин Э.П.       | 40,125,127  |
| Косов В.И.          | 104,136                  | Лоухина И.В.      | 31,81,82    |
| Костырева Т.Г.      | 131                      | Лучинина М.А.     | 108         |
| Котенок В.В.        | 131                      | Лыга Р.И.         | 109         |
| Коцарева К.В.       | 59                       | Лымарь А.А.       | 127         |
| Кочкина Н.Е.        | 53,54,61                 | Любова Т.С.       | 46,47,50,52 |
| Кошечкина Е.Д.      | 126                      | Люткова Е.С.      | 172         |
| Кошкин А.В.         | 112                      | Лягаева Ю.Г.      | 37,38       |
| Краев А.С.          | 119,175,176,194          | <b>М</b>          |             |
| Красиков В.Д.       | 99,100,103               | Майоров В.Ю.      | 148,149     |
| Красильников В.Н.   | 24,48                    | Макаров В.В.      | 54          |
| Красильникова А.К.  | 41                       | Макаров В.М.      | 135         |
| Красильникова Л.Н.  | 52                       | Макарова А.С.     | 72          |
| Кржижановская М.Г.  | 19                       | Макарова Е.В.     | 97          |
| Криволапов Д.С.     | 144                      | Макарова Т.И.     | 40          |
| Кривоногова Н.В.    | 179                      | Малинкина О.Н.    | 186         |
| Кривошапкин П.В.    | 34,35,56,57,121,122      | Малков В.Б.       | 37          |
| Кривошапкина Е.Ф.   | 35,56,121,122            | Малкова А.Н.      | 10          |
| Кривцов И.В.        | 127,140,146              | Малова А.В.       | 32          |
| Кротикова О.А.      | 61                       | Малышева А.А.     | 124         |
| Крутько Н.П.        | 79,80                    | Маляр И.В.        | 141         |
| Крутько Е.Н.        | 123                      | Манин Н.Г.        | 132         |
| Кручинина И.Ю.      | 52                       | Мартаков И.С.     | 34,35       |
| Крылова А.С.        | 110                      | Мартынова И.А.    | 71          |
| Кувшинова Т.Б.      | 167                      | Мартынюк И.С.     | 184         |
| Кудайбергенова Б.М. | 112                      | Маругин А.М.      | 7           |
| Кудряшова Ю.С.      | 190                      | Марфин Ю.А.       | 44          |
| Кузнецов Н.Т.       | 8,30,55,85,92,93,129,166 | Марченко И.Н.     | 54          |
| Кузнецов С.В.       | 116                      | Масалов В.М.      | 117         |
| Кузнецов Ю.И.       | 138                      | Масленникова Т.П. | 57,64       |
| Кузнецова Л.М.      | 177                      | Маслова М.В.      | 101         |
| Кузнецова О.В.      | 46                       | Матвеев А.С.      | 106         |
| Кузнецова С.А.      | 72,159                   | Махмудов Р.Ю.     | 99,100,103  |
| Кузнецова Т.Ф.      | 83,134,173               | Мачулин А.В.      | 89          |
| Кузовкова А.А.      | 54                       | Маякова М.Н.      | 116         |
| Кузьмин И.А.        | 43                       | Медведев Д.А.     | 37,38       |
| Кузьмина Н.П.       | 71                       | Медков М.А.       | 20,21       |



|                  |                      |                  |             |
|------------------|----------------------|------------------|-------------|
| Мельник И.В.     | 45,78,83,134,139,166 | Папков В.С.      | 182         |
| Мельников И.О.   | 128                  | Папынов Е.К.     | 55,148,149  |
| Меньщикова А.В.  | 74                   | Парфенов В.А.    | 191         |
| Минин В.В.       | 84                   | Парфенюк Е.В.    | 11,40,41,42 |
| Мирхамитова Д.   | 114                  | Перцев А.А.      | 90,135      |
| Митрофанов В.Я.  | 73                   | Петренко Р.А.    | 195         |
| Миттова В.О.     | 137                  | Петров Н.Х.      | 112         |
| Миттова И.Я.     | 137                  | Петров С.А.      | 141         |
| Михайлина Н.А.   | 118                  | Петрова Е.В.     | 47          |
| Михайлов В.И.    | 56,57                | Петрова И.В.     | 50          |
| Михайлов О.В.    | 12                   | Петьков В.И.     | 95,96       |
| Михайлова А.В.   | 84                   | Пивоварова Л.Н.  | 64          |
| Михайлова Е.А.   | 150                  | Пилипенко М.С.   | 112         |
| Михаленко И.И.   | 118,168              | Писарев О.А.     | 184,185,187 |
| Михаловский И.С. | 153                  | Плаксин С.В.     | 38          |
| Михальчук В.М.   | 109                  | Погорилый Р.П.   | 70          |
| Мишаков И.В.     | 121                  | Подзорова Л.И.   | 118         |
| Мишенина Л.Н.    | 156,157              | Подобедов Р.Е.   | 128         |
| Мишина С.И.      | 102                  | Поленов Ю.В.     | 97          |
| Мнякина А.В.     | 127                  | Политов Ю.А.     | 85,86       |
| Мозговой Г. В.   | 135                  | Полякова И.В.    | 187         |
| Мокрушин А.С.    | 129                  | Понаморева О.Н.  | 88,89       |
| Морозова Л.В.    | 36,65,66             | Пономаренко И.В. | 191         |
| Мубаракшина Л.Ф. | 183                  | Пономаренко С.М. | 147         |
| Мурашкевич А.Н.  | 21,22                | Попенко Г.С.     | 150         |
| Муртазина Л.И.   | 132                  | Попов В.С.       | 129         |
| Мухамадиев Н.К.  | 164                  | Попович Н.В.     | 171         |
| Мячина М.А.      | 143                  | Порозова С.Е.    | 23          |
| <b>Н</b>         |                      | Портнов В.Н.     | 87          |
| Надточенко В.А.  | 104                  | Постнова И.В.    | 9,129       |
| Назаров В.В.     | 106,107,143,144      | Потехина Л.Н.    | 161         |
| Назаров С.Б.     | 160                  | Привалов В.И.    | 86          |
| Назарчук Г.И.    | 45                   | Прозорович В.Г.  | 173         |
| Назмутдинов Р.Р. | 29                   | Пронкин П.Г.     | 114         |
| Найденко Е.В.    | 72                   | Пухачева Э.Н.    | 156         |
| Накипекова А.А.  | 112                  | Пуховская С.Г.   | 43,44       |
| Нгуен Ань Тьен   | 137                  | Пылинина А.И.    | 110,168     |
| Неверовская А.Ю. | 111                  | <b>Р</b>         |             |
| Неджепов И.Н.    | 34                   | Раджабов У.Р.    | 58          |
| Неёлова О.В.     | 63                   | Разумов М.И.     | 43          |
| Некрасова Л.П.   | 181                  | Рахимова Р.Н.    | 58          |
| Никитина Л.В.    | 152                  | Редозубов А.А.   | 176         |
| Никитюк Т.В.     | 158                  | Ризванов И.Х.    | 27,28       |
| Никифоров Л.А.   | 64                   | Рогова Т.В.      | 88          |
| Николаев А.И.    | 101                  | Родионова А.Н.   | 119,120     |
| Николаев В.А.    | 92,166               | Родионова С.А.   | 128         |
| Николаев Г.А.    | 111                  | Родионцев И.А.   | 147         |
| Николенко Ю.М.   | 150                  | Рожкова Е.П.     | 181         |
| Новикова З.А.    | 22                   | Розенфельд М.А.  | 114         |
| Носков А.В.      | 119                  | Романова Н.С.    | 42,179      |
| Нурмонов С.      | 114                  | Романова Р.Г.    | 99          |
| Нуштаева А.В.    | 60                   | Ростокина Е.Е.   | 192         |
| <b>О</b>         |                      | Руденко М.В.     | 98          |
| Оболенская Л.Н.  | 104                  | Руднев П.О.      | 167         |
| Овсеев Л.В.      | 79                   | Рудой В.М.       | 138         |
| Оганян С.Г.      | 168                  | Рузимурадов О.Н. | 114         |
| Озерин А.С.      | 61                   | Румянцев Е.В.    | 94          |
| Олейникова Д.Ф.  | 161                  | Русу Е.В.        | 195         |
| Ордонез С.       | 146                  | Рыжкина И.С.     | 132,137     |
| Орлова Л.А.      | 171                  | Рыжова Л.П.      | 135         |
| Осипова В.В.     | 86                   | <b>С</b>         |             |
| <b>П</b>         |                      | Сабирзянов Н.А.  | 180         |
| Панарин Е.Ф.     | 187                  | Саввин С.Б.      | 84          |

|                   |                       |                      |            |
|-------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| Савинкина Е.В.    | 104                   | Татиколов А.С.       | 114        |
| Саидов К.         | 114                   | Тимин А.С.           | 94         |
| Саляхова М.А.     | 156                   | Титаева Е.К.         | 87         |
| Самойлов М.В.     | 153                   | Титова А.В.          | 184        |
| Саримсокова Н.С.  | 164                   | Титова Л.В.          | 79,80      |
| Сарин С.А.        | 70                    | Тихонов П.А.         | 66         |
| Сафонова Л.П.     | 145                   | Ткаченко И.А.        | 148        |
| Сафронов А.П.     | 74                    | Токарева И.В.        | 34         |
| Сафронов В.В.     | 179                   | Томина В.В.          | 28,166     |
| Сахаров К.А.      | 92                    | Топка П.             | 28         |
| Севастьянов В.Г.  | 8,30,55,92,93,129,166 | Торлопов М.А.        | 35         |
| Седелкин В.М.     | 161                   | Травкина О.С.        | 87         |
| Селюнина Л.А.     | 156,157               | Третьяченко Е.В.     | 158        |
| Семенова И.С.     | 156                   | Тропников Е.М.       | 34,35      |
| Семилетов А.М.    | 138                   | Трусова Е.А.         | 59,174,178 |
| Семилетова И.В.   | 129                   | Турабджанов С.М.     | 164        |
| Сергеев А.Г.      | 87                    | Тюкавкина В. В.      | 19         |
| Сидоренко К.В.    | 50                    | <b>У</b>             |            |
| Сидоренко Ю.В.    | 155,162               | Уваев В.В.           | 156        |
| Сизенева И.П.     | 33                    | Улахович Н.А.        | 49         |
| Симоненко Е.П.    | 8,30,55,92,93,129,166 | Ульянова Т.М.        | 79,80      |
| Симоненко Н.П.    | 8,30,55,92,93,129,166 | Упоров С.А.          | 73         |
| Синельников А.А.  | 7,192                 | Ушаков Н.М.          | 144        |
| Синельщикова О.Ю. | 141                   | <b>Ф</b>             |            |
| Сипягина Н.А.     | 10                    | Фаба Л.              | 146        |
| Ситникова О. Г.   | 160                   | Файзуллаев Н.И.      | 164        |
| Скориков В.М.     | 159                   | Федоров П.П.         | 116        |
| Слесаренко В.В.   | 28,151                | Федорова О.В.        | 21         |
| Сметкин А.А.      | 23                    | Финаенов А.И.        | 39         |
| Смирнова М.А.     | 76                    | Фомина В.И.          | 186        |
| Соколова М.Д.     | 64                    | Франк-Камеицкая О.В. | 7          |
| Сокольников Т.А.  | 96,148,149            | Французова Ю.В.      | 111        |
| Солозобов И.А.    | 97                    | Фролова Л.В.         | 138        |
| Соломин И.В.      | 184                   | <b>Х</b>             |            |
| Солцова О.        | 28                    | Хайнаков С.А.        | 140,146    |
| Сорокина И.Д.     | 29                    | Хайрова Р.Р.         | 27         |
| Сотникова Н.Ю.    | 41                    | Хайруллина А.И.      | 47         |
| Сохович Е.В.      | 105                   | Халиков Р.М.         | 57         |
| Спесивцев Н.А.    | 26                    | Халикова Р.А.        | 177        |
| Спивакова Л.Н.    | 172                   | Халипова О.С.        | 72         |
| Спиридонов А.М.   | 64                    | Хамова Т.В.          | 7,51,52    |
| Сталюгин В.В.     | 56                    | Ханнанов А.А.        | 49         |
| Старовойтова И.А. | 177                   | Харламова Т.С.       | 106        |
| Старцева О.М.     | 82                    | Хачатрян А.Г.        | 133        |
| Стась И.Е.        | 91                    | Хламов И.И.          | 65,66      |
| Стеблевская Н.И.  | 21                    | Хлебников О.Н.       | 129        |
| Стецюра С.В.      | 141                   | Хозин В.Г.           | 175,183    |
| Стогний А.И.      | 75                    | Хонина Т.Г.          | 186        |
| Стойков И.И.      | 27,28                 | Хорошавина Ю.В.      | 111        |
| Столярчук Н.В.    | 139                   | Хорошко Л.С.         | 123        |
| Страумал Е.А.     | 10                    | Хохлова Ю.В.         | 61         |
| Стрелов В.И.      | 179                   | Хрущёва А.А.         | 174        |
| Стрельников В.Н.  | 73                    | <b>Ц</b>             |            |
| Стрельникова С.С. | 45,76                 | Цебриенко Т.В.       | 184        |
| Суханов М.В.      | 96                    | Целищев Ю.Г.         | 66,67      |
| Суханова Т.Е.     | 79                    | Цымбаренко Д.М.      | 71         |
| Сухинина Н.С.     | 117                   | <b>Ч</b>             |            |
| Сушков Ю.В.       | 70                    | Чайникова А.С.       | 171        |
| Сычева Г.А.       | 131                   | Ченцов А.М.          | 147        |
| <b>Т</b>          |                       | Черненко Е.А.        | 131        |
| Талипова Р.Р.     | 62                    | Чернова Е.В.         | 116        |
| Тарасевич В.А.    | 153                   | Чиркова В.Ю.         | 91         |
| Тарчигина Н.Ф.    | 131                   | Чупина А.А.          | 121        |

### Ш

|                   |                                |
|-------------------|--------------------------------|
| Шабанова Н.А.     | 25                             |
| Шадрина Е.В.      | 186                            |
| Шамсутдинова А.Н. | 194                            |
| Шарыпин В.В.      | 126                            |
| Шаяхметов У.Ш.    | 57                             |
| Шворнева Л.И.     | 74                             |
| Шевченко В.Г.     | 24,48                          |
| Шевченко В.Я.     | 5                              |
| Шекунова Т.О.     | 89                             |
| Шелехов Е.В.      | 174                            |
| Шилова О.А.       | 7,16,36,50,51,52,<br>65,66,192 |

|                |            |
|----------------|------------|
| Шипилов А.С.   | 96         |
| Шиповская А.Б. | 186        |
| Широкова А.Г.  | 180        |
| Шичалин О.О.   | 55,148,149 |
| Шмуклер Л.Э.   | 145        |
| Шпигун О.А.    | 99,100,103 |
| Шумкина А.А.   | 60         |

### Щ

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Щеголева Н.Е.   | 171      |
| Щербакова Я.И.  | 84       |
| Щикальцова В.И. | 45       |
| Щипунов Ю.А.    | 9,18,129 |
| Щукина Е.С.     | 101      |

### Ю

|              |            |
|--------------|------------|
| Юдин Д.И.    | 104,136    |
| Юдин И.К.    | 104,136    |
| Юдин М.В.    | 90         |
| Юнусов Ф.У.  | 99,100,103 |
| Юрженко М.В. | 26         |
| Юсупов Р.А.  | 124        |

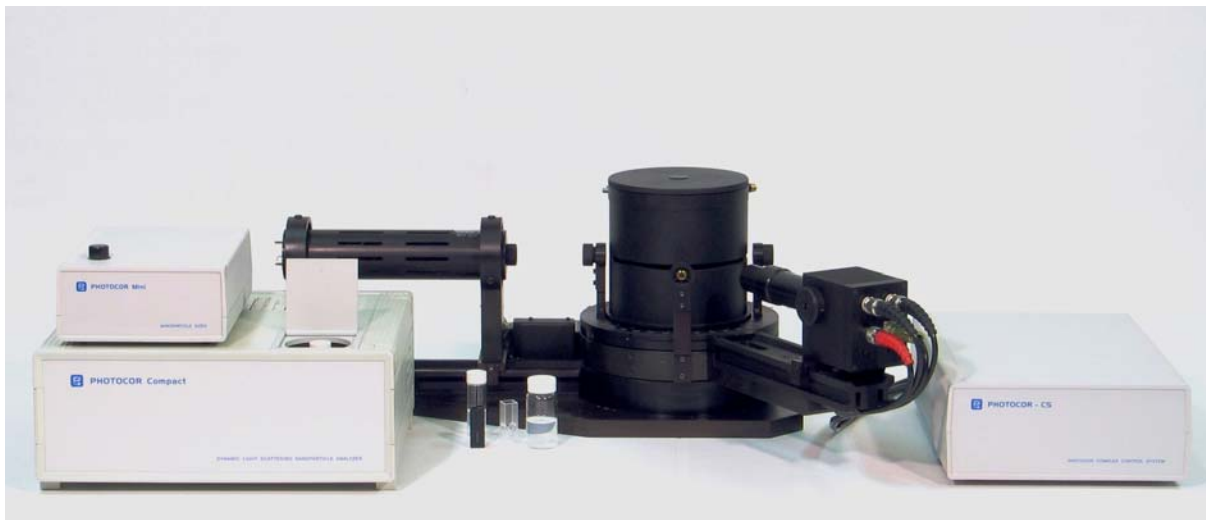
### Я

|                  |         |
|------------------|---------|
| Ягунд Э.М.       | 177     |
| Якимов С.А.      | 72      |
| Якимова Л.С.     | 27,28   |
| Яковлев А.В.     | 39      |
| Яковлева Е.В.    | 39      |
| Якубович Е.Н.    | 125     |
| Япрынцев А.Д.    | 94      |
| Ярбеков А.Э.     | 114     |
| Яровая Н.В.      | 184     |
| Яровая О.В.      | 106,107 |
| Ярославцева Т.В. | 38      |
| Яртым А.И.       | 106     |

|                  |         |
|------------------|---------|
| Achilov D.H.     | 117     |
| Agafonov A.V.    | 154     |
| Amirov R.R.      | 174     |
| Andrei V. Kanaev | 15      |
| Angelov B.       | 51      |
| Anna Lukowiak    | 14      |
| Antipin I.S.     | 174     |
| Avramenko N.V.   | 60      |
| Bakirov A.V.     | 118     |
| Beljaeva L.A.    | 60      |
| Bogdanova E.A.   | 171,190 |
| Bondarev A.N.    | 171,190 |
| Burilov V.A.     | 174     |
| C.C.M.C. Cacouët | 130     |
| Chupakhin O.N.   | 24      |

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| Chvalun S.N.         | 118                    |
| Dariusz Hreniak      | 14                     |
| Elistratova Y.G.     | 174                    |
| Fayzullaev N.I.      | 117                    |
| Florence Babonneau   | 16                     |
| G.de With            | 130                    |
| Galkina O.L.         | 154                    |
| Gun'ko Y.K.          | 15                     |
| Ivanenko M.V.        | 24,169                 |
| Ivanova N.I.         | 60                     |
| Jean-Marie Nedelec   | 13,17                  |
| Kadirov M.K.         | 174                    |
| Kai E. Wilkinson     | 6                      |
| Kalakutskaya L.V.    | 69                     |
| Katsuba S.A.         | 174                    |
| Kazuki Nakanishi     | 115                    |
| Kessler V.G.         | 6,13,78,154            |
| Ketkov S.Yu.         | 69                     |
| Khonina T.G.         | 24,168,169,170,171,190 |
| Kononov A.I.         | 174                    |
| Kornilovych B.       | 19,152                 |
| Korobov M.V.         | 60                     |
| Kovalchuk I.         | 152                    |
| Larchenko E.Yu.      | 168,170                |
| Lebedev A.E.         | 171                    |
| Lovskaya D.D.        | 171                    |
| Lukashenko S.S.      | 174                    |
| M.W.P. van de Put    | 130                    |
| M. Jaroniec          | 151                    |
| Makarov S.G.         | 69                     |
| Mamardashvili G.M.   | 133                    |
| Mendes R.G.          | 174                    |
| Meshchankina M.Yu.   | 118                    |
| Muhamadiev N.Q.      | 117,162,163            |
| Mustafina A.R.       | 174                    |
| Nizameev I.R.        | 174                    |
| Olim N. Ruzimuradov  | 115                    |
| Parfenova A.M.       | 60                     |
| Pawel Gluchowski     | 14                     |
| Percec V.            | 118                    |
| Pylypenko I.         | 152                    |
| R.A.T.M. van Benthem | 130                    |
| Rafael J. Wiglusz    | 17                     |
| Ralf Riedel          | 115                    |
| Robert Pazik         | 18                     |
| Robert Tomala        | 14                     |
| Rümmeli M.H.         | 174                    |
| Saidov Kh.M.         | 162                    |
| Sayitkulov Sh.M.     | 162,163                |
| Seisenbaeva G.A.     | 6,13,78,154            |
| Senyavin V.M.        | 60                     |
| Shadrina E.V.        | 24,168,170             |
| Shcherbina M.A.      | 118                    |
| Shtan'ko I.N.        | 171,190                |
| Stepanov A.S.        | 174                    |
| Stepanyan S.G.       | 133                    |
| Suvon Nurmonov       | 115                    |
| Tobilko V.           | 152                    |
| Turabdzhanov S.M.    | 117                    |
| Volkova T.V.         | 133                    |
| Voronin A.P.         | 133                    |
| Wieslaw Strek        | 14                     |
| Zabrodina G.S.       | 69                     |
| Zairov R.R.          | 174                    |
| Zvereva E.E.         | 174                    |

# Оборудование для анализа частиц **PHOTOCOR**



## Анализаторы частиц Photocor

Анализаторы частиц Photocor предназначены для измерения размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы. Линейка состоит из следующих моделей:

**Photocor Compact-Z**    Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала

**Photocor Complex**        Спектрометр динамического рассеяния света

**Photocor Mini**            Миниатюрный анализатор размеров частиц

### **Photocor Compact-Z    Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала**

- Измерение размеров частиц и дзета-потенциала.
- Возможность проводить измерения размеров частиц в концентрированных и непрозрачных системах.
- Высокая скорость измерений и отличная воспроизводимость результатов измерений.
- Простота приготовления образцов, малый объем образца. Возможность использования различных кювет.
- Прецизионное термостатирование кюветы.



Общество с ограниченной ответственностью «Фотокор»  
107807, г. Москва, ул. Садовая-Спаская, д. 18, оф. 515  
Тел.: +7 (495) 650-15-35, Веб-сайт: [www.photocor.ru](http://www.photocor.ru)

**Третья международная конференция стран СНГ  
“Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных  
функциональных материалов и дисперсных систем”**

**Международная молодежная научная школа  
«Золь-гель синтез функциональных наноматериалов»**

**Основные научные направления III Международной научной конференции  
стран СНГ «Золь-гель 2014»:**

- Новые области применения материалов, получаемых золь-гель методом
- Гибридные органо-неорганические материалы
- Контроль размера и формы в золь-гель синтезе наночастиц. Коллоидные материалы
- Самоорганизация, супрамолекулярные и иерархические материалы и адсорбенты
- Биоматериалы, биогибриды, биомиметические материалы и системы контролируемой доставки
- Тонкие пленки, покрытия и активные поверхности
- Аэрогели и изолирующие материалы
- Золь-гель технология для электроники (магнитные, сегнетоэлектрические и полупроводниковые материалы)
- Материалы золь-гель синтеза для оптики и фотоники
- Материалы, получаемые по золь-гель технологии для энергетики, сенсорики, и применений в области солнечной энергии и космоса
- Золь-гель синтез материалов для катализа и мембран
- Золь-гель технология и промышленность

*Тезисы докладов*

**СОДЕРЖАНИЕ**

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| <i>Пленарные доклады</i>    | 5-12    |
| <i>Лекции</i>               | 13-18   |
| <i>Секционные доклады</i>   | 19-196  |
| <i>Алфавитный указатель</i> | 197-202 |

*Подготовлено к изданию в редакционно-издательском секторе ИХР РАН*

*Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:  
Российский фонд фундаментальных исследований  
(Гранты РФФИ 14-03-20077\_Г и 14-33-10050\_мол\_Г)*

**ISBN 978-5-85229-486-9**

Подписано в печать 01.07.2014. Формат 60х84 1/8. Печать плоская.

Печ. л. 25,5. Усл. печ. л. 23,7. Уч.-изд. л. 25,8 Тираж 230 экз. Заказ № 119 т.

Изд. лиц. ЛР № 010221 от 03.04.1997 г

Отпечатано в ОАО «Издательство «Иваново», ул. Советская, 49

Тел. : 8(4932) 32-67-91, 32-47-43, e-mail: [riaivan37@mail.ru](mailto:riaivan37@mail.ru), [www.ivanovo.ucoz.com](http://www.ivanovo.ucoz.com)



Конференция и школа проходят при поддержке:



**RSC Advances**

**PHOTOCOR**



ISBN 978-5-85229-486-9



9 785852 294869