

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Кафедра наноматериалов и нанотехнологии

СБОРНИК ТРУДОВ

Всероссийской молодежной конференции с международным участием
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ»

Москва, 2015

УДК 66.0
ББК 35.115

Химическая технология функциональных наноматериалов //

Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27 ноября 2015 года) / под ред. чл.-корр. РАН Е.В. Юртова. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - 241 стр.

ISBN 978-5-4411-0003-8

В сборнике представлены тезисы участников Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов».

Проведение конференции и издание сборника осуществлены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований. (Грант РФФИ 15-33-10481 мол_г)

Ответственные за выпуск
Фадеева Е.Ю.

УДК 66.0
ББК 35.115

Научное издание

**«Химическая технология функциональных наноматериалов»
Всероссийская молодежная конференция с международным участием**

Материалы предоставлены в авторской редакции

ISBN 978-5-4411-0003-8

СОДЕРЖАНИЕ

РОЛЬ ИОНА-ТРАВИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ЕГО ТРАВЛЕНИИ В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Сыров Ю.В.	14
ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ТРИГОНАЛЬНЫХ НАНОПРИЗМ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ Абхалимов Е.В., Шарикова Е.В., Якимова Е.Е.	15
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА ЦВЕТОЧНОПОДОБНОЙ ФОРМЫ Авдеева А.В. *, Цзан С., Вдовин А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.	17
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ПОЛУКАРБИДА ВОЛЬФРАМА Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Маржохова М.Х., Аталикова М.Р.	18
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ САМАРИЯ И КОБАЛЬТА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ Акбулатова Ф.Б., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Маргушева М.М.	19
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСЛОЕВ OLED СТРУКТУР Аккузина А.А., Сайфутяров Р.Р., Дворецкий А.Д., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАНОКЕРАМИКИ Аксенов Д.И., Жариков Е.В., Файков П.П.	22
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГЕЛИРОВАНИЕМ СИЛИКАТА НАТРИЯ В ЭМУЛЬСИОННЫХ СРЕДАХ Актянова А.В., Галузина А., Минаева А.Д., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В.	24
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО СВОЙСТВА Александрин А.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.	26
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЯЧЕЕК С ЭЛЕКТРОДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧЕШУЙКИ Алексеева Т. В., Новиков В. Т., Десятов А. В.	28
ПОЛУЧЕНИЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ Анжауров П.И., Уэльский А.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин А.С.	30
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ E_u МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И СВИНЦОВОБОРАТНОЙ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ Анурова М.О., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Петрова О.Б.	31
ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ Артемьева Л.А., Невмятуллина Х.А.	33

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТЕРЖНЕЙ СЕРЕБРА Бегунов И.Б., Королева М.Ю., Е.В. Юртов	35
НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ Белан Е.В., Белоус Д.Д., Комиссарова Т.С., Конькова Т.В., Гордиенко М.Г.	36
ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ni/Si НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ Берёзкина А. Ю.	38
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ОДНОРОДНЫХ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ВЫСОКОГО ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА Бобрева Л.А., Маслобоева С.М.	39
-MNO ₂ ДОПИРОВАННЫЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА Бойцова О.В. ^{1,2} , Баранчиков А.Е. ¹	41
КИНЕТИКА ПОСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА ИНДИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ Борисова А.В., Маркина М.Н.	42
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ И ЖЕЛЕЗА Борукаева И.А., Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.	44
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАДСОРБЕНТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН Бурмистрова Н.Н., Алёхина М.Б., Иванова Е.Н., Конькова Т.В.	46
АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Бутова М.В., Саприна В.И.	48
ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА СУЛЬФАТА БАРИЯ Бывальцев Е.А. , Пудова Н.Е.	50
СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO ₂ Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю.	52
СОРБЦИЯ РЕНИЯ И ВАНАДИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ИОНИТАМИ НА СТИРОЛЬНО-АКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ Ванин И.А. ¹ , Трошкина И.Д. ¹ , Балановский Н.В. ² , Нве Шван У ¹ , Шиляев А.В. ¹ , Субботина Т.Е. ¹	54
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНОЙ НАНОСИСТЕМЫ ИК-ПВС/Fe-Co Васильев А.А. ¹ , Муратов Д.Г. ²	56
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МЕТКИ Васильева Э.А., Гайнанова Г.А., Миргородская А.Б., Ибрагимова А.Р., Захарова Л.Я.	58

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЮ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ Виниченко Ю.П., Сидорова Е.Н.	59
ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ Волкова А.В., Ваганов Д.А.	60
ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ГАЗОВЫДЕЛЕНИЮ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Галимзянов Р.Р., Калашник А.Т., Стаханова С.В., Зайцева О.В., Климонт А.А., Астахов М.В., Кречетов И.С.	61
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н., Масленникова Т.П.	62
СИНТЕЗ И САМОСБОРКА АМФИФИЛЬНЫХ АНИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА Гильманова Л. Х., Якимова Л. С., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.	63
НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКА С ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Голубев Н.В. ¹ , Игнатъева Е.С. ¹ , Палеари А. ² , Лоренци Р. ² , Козлова Е.О. ¹ , Сигаев В.Н. ¹	64
ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ ЧАСТИЦ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В.	65
К ВОПРОСУ О ДЕТЕКТИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ Гордеев Д.А. ¹ , Даин И.А. ¹ , Артёмкина Ю.М. ² , Стороженко П.А. ¹ , Офицеров Е.Н. ² , Щербачев В.В. ²	66
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ Горелов С.М., Винокуров Е.Г., Цупак Т.Е., Невмятуллина Х.А.	67
ПОЛУЧЕНИЕ И ГИДРОЛИЗ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ Горобцов Ф.Ю. ^{1,2} , Н.П. Симоненко ² , Е.П.Симоненко ² , В.Г. Севастьянов ² , Н.Т. Кузнецов ²	69
КОМПОЗИТ Pd/PPy В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО СЛОЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ФОРМАЛЬДЕГИД Горьков К.В. ¹ , Золотухина Е.В. ² , Мустафина Э.Р. ¹ , Воротынцев М.А. ¹	70
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ Гребенников И.С. ¹ , Салихов С.В. ¹ , Савченко А.Г. ¹ , Мажуга А.Г. ^{1,2} , Мурадова А.Г. ³ , Юртов Е.В.	72
ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ АНОДИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОТРУБОК TiO_2 Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.	73

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ SiC-КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.....	75
ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В.	76
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.	78
МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ПАВ: МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В.....	80
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ Евдокименко Н.Д. ¹ , Одинцов А.А. ¹ , Боева О.А. ¹ , Соловов Р.Д. ² , Абхалимов Е.В. ² , Ершов Б.Г. ²	82
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОМАГНЕТИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ И КАТИОННЫМ ПАВ Егунова О.Р., Герман С.В., Решетникова И.С., Казиминова К. О., Хабибуллин В.Р., Штыков С.Н.	85
ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ХРОМА Елонова В.А., Заиконникова Т.М., Суровой Э.П.	87
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ – TiO ₂ – Co ₂ O ₃ Еремеева Е.А., Келер К.Е., Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю.	89
СИНТЕЗ БИНАРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ SiO ₂ -TiO ₂ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД Ёров Х.Э. ¹ , Баранчиков А.Е. ²	90
БАКТЕРИАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ Журавлева О.А. ^{1,2} , Хаддаж М.Х. ¹ , Воейкова Т.А. ² , Исмагулова Т.Т. ³ , Козюхин С.А. ⁴	91
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Ga Журавлева С.В., Бин С.В., Суровой Э.П., Сухорукова А.А.....	93
МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТОДА СТАРЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Fe ₃ O ₄ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА В ДИАПАЗОНЕ ОТ 40 ДО 100 НМ Зайцева М.П. ¹ , Мурадова А.Г. ¹ , Салихов С.В. ² , Юртов Е.В. ¹ , Савченко А.Г. ²	95
РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И ПЛАЗМОННЫХ СЕТЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА А.И. Звягина ¹ , А.А. Ежов ² , Ю.Г. Горбунова ¹ , А.Ю. Цивадзе ¹ , В.В. Арсланов ¹ , М.А. Калинина ¹	96
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДНЫХ ДСП И ППУ Е. В. Зенькова, В.Н. Клущин, А.С. Шабалина, А.С. Осипова.....	97

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ДИСУЛЬФИРАМОМ Золотарева М.С., Тюкова В.С., Кедик С.А., Панов А.В.....	99
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИНА МАГНИЯ И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИПОРФИНОВЫХ ПЛЕНОК Истакова О.И. ^{1,2} , Конев Д.В. ^{1,2} , Воротынцев М.А. ^{1,2,3}	101
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЯ Кайралиева Т., Третьякова Е.С., Чернышова О.В.....	103
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Капустин В.В. ¹ , Файков П.П. ¹ , Жариков Е.В. ¹ , Иванов А.В. ² , Бармин А.А. ²	104
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ГОЛЬМИЯ И НИКЕЛЯ Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.	105
ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ РЕЗИНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ Карепина Е.Е., Годымчук А.Ю.	107
ПОЛУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МПЭГ-ПЛА СОПОЛИМЕРА Кедик С.А. ^{1,2} , Суслов В.В. ^{1,2} , Шняк Е.А. ^{1,2} , Трубицын Г.Н. ¹	109
SYMMETRIC SUPERCAPACITIVE PERFORMANCE OF POLYANILINE DEPOSITED CARBON CLOTH А.А. Klimont ¹ , S.V. Stakhanova ¹ , R.R. Galimzyanov ¹ , O.V. Uryupina ² , K.A. Semushin ¹ , I.S. Krechetov ¹ , M.V. Astakhov ¹	111
ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ ГИДРОЛИЗАТА КОЛЛАГЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ Коваленко Г.М., Бокова Е.С., Миронцева В.В.	112
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-ПИРОЛИЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ С-Fe-Pd Ковтун А.В. ¹ , Муратов Д.Г. ²	113
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ M/Gd _{0.1} Ti _{0.1} Zr _{0.1} Ce _{0.7} O ₂ , ГДЕ М – Pt, Pd, Pt-Pd, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА Конева Е.А. ¹ , Малышева Т.Н. ¹ , Либерман Е.Ю. ¹ , Загайнов И.В. ² , Луничкина В. П. ¹ ...	115
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПРОЧНЫХ КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Конкина А.В., Волкова А.В.....	116
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Мурашова Н.М.	117
ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ 1,1 ДИФТОРПРОПАНА А.В. Котомкин ¹ , Н.П. Русакова ¹ , В.В. Туровцев ^{1,2} , Ю.Д. Орлов ¹	118

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ Кошева Е.Д., Волкова А.В.	119
ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В.С. Кудякова, А.А. Елагин, А.Р. Бекетов	120
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ НАНОПОРОШКОВ С-Co-Pd Курцова А.С. ¹ , Муратов Д.Г. ²	121
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ Кучина И.Ю., Полушин Н.И., Маслов А.Л., Захарова Е.С.	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГРАФИТИЗАЦИИ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ Кучина И.Ю., Полушин Н.И., Захарова Е.С.	125
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ДИКАТИОННОЕ ПАВ-КУРКУМИН Кушназарова Р.А. ¹ , Гайнанова Г.А. ^{1,2} , Миргородская А.Б. ² , Захарова Л.Я. ^{1,2}	127
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КАРБОНИЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ПОДЛОЖКИ Кыдырбаева У.О., Архипов Д.И.	128
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП-718 ПРИ ПРИМЕНЕНИИ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Cr-Al-Si-B И Mo-Si-B Лебедев Д.Н., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А.	129
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩЕЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ НА СКОРОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ Левчишин С.Ю., Дмитрашко А.В., Мурашова Н.М.	130
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ Литовченко Н.В., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А.	131
ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА И НИТРИДА ЦИРКОНИЯ Майорова Е.С., Шишкин Р.А.	132
ГЕЛЬ-СЛОИ НА ЧАСТИЦАХ EuOON А.В. Малова, И.А. Белова	133
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ Мамхегова Р.М., Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Масаева Ф.Б.	136
МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНОГО РОДА АНТИПИРЕНОВ НАПРАВЛЕННЫЕ НА ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.	138

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ Маргушева М.М., Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.	139
СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ НАНОДИСПЕРСИЙ $AlOON-ZnO$ Марченко И.Н., Киенская К.И.	141
РАЗРАБОТКА ИЗНОСОСТОЙКОЙ СВЯЗКИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА, УПРОЧНЕННОЙ НАНОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ Маслов А.Л., Полушин Н.И., Кучина И.Ю.	142
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО 8 МОЛЬНЫХ % ОКСИДА ИТТРИЯ (8YSZ) А.С. Мокрушин, Н.П. Симоненко, В.С. Попов, Е.П. Симоненко, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов	143
НАНОЭМУЛЬСИИ И ТВЕРДЫЕ ЛИПИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ С НЕПОЛЯРНЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ Наговицына Т.Ю., Горбачевский О.С., Королева М.Ю.	145
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ КОМПОЗИЦИИ Нгуен Л.Х.1, Олихова Ю.В.1	147
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА Нгуен Суан Тьук ¹ , Панин С.В. ^{1,2} , Корниенко Л.А. ²	149
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ Немцева С.Ю., Михайлова М.С., Глухенькая В.Б.	151
ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ОТХОДОВ Нистратов А.В., Клушин В.Н., Сухов С.Д.	153
ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Au-Ag В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ Нуртдинова К.Ф., Ревина А.А.	155
ПОЛУЧЕНИЕ ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОКСИДНЫХ СИСТЕМ (ЭЛЕМЕНТ = Mo, Nb, V, Ti) НА ОСНОВЕ $\gamma-Al_2O_3$ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНА В ЭТИЛЕН Облецова А.А. ¹ , Михайловский С.В. ¹ , Малыгин А.А. ¹ , Миронова Е.Ю. ² , Ермилова М.М. ² , Орехова Н.В. ²	156
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА Одинцов А.А. ¹ , Боева О.А. ¹ , Жаворонкова К.Н. ¹ , Ревина А.А. ¹ , Соловов Р.Д. ² , Абхалимов Е.В. ² , Ершов Б.Г. ²	157
ДИЗАЙН ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ Падня П.Л., Хрипунова И.А., Баярашов Е.Е., Стойков И.И.	159

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ Ni НА МАКРОНАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ СОСТАВА Ti(Al) – Mo – N	
Печникова А.А., Блинков И.В., Анисеев А.С.	160
СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ БЕЛОК-ПАВ	
Пискунова В.Д., Сорокина Е.В., Киенская К.И., Ибрагимова Р.Р.	161
ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ	
Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.	162
"TOP-DOWN" ПОДХОД В ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДОВ ЛАНТАНОИДОВ СОСТАВА $KLnS_2$	
Помелова Т.А., Наумов Н.Г.	164
СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ	
Попов В.С., Хусаинов Р.Р., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	167
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТИСКАЛАНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Пудова Н.Е., Морозов А. Н., Какуркин Н.П.	168
ЛОКАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО ТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ $T=25-75\text{ }^\circ\text{C}$	
Пятилова О.В., Сыса А.В., Гаврилов С.А., Якимова Л.В., Павлов А.А., Белов А.Н., Непочатых Н.П.	170
ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЦЕНТРОМ C_{60} ДЛЯ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	
Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю.	172
СИНТЕЗ ДВУХПАЛУБНОГО КРАУН-ЗАМЕЩЁННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЛЮТЕЦИЯ И ЕГО СБОРКА В ПЛАНАРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАРКАСЫ	
С.В.Попов ¹ , А.И. Звягина ¹ , А.А. Ежов ² , Ю.Г. Горбунова ¹ , А.Ю. Цивадзе ¹ , В.В. Арсланов ¹ , М.А. Калинина ¹	173
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Садовников А.А. ¹	174
АГРЕГАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИТЕРПЕНОИДНЫХ АМФИФИЛОВ: ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ СПЕЙСЕРНОГО ФРАГМЕНТА	
Самаркина Д.А., Васильева Э.А., Валеева Ф.Г., Габдрахманов Д.Р., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е., Захарова Л.Я.	175
МЕТОД СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА $LiMPO_4$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	
Сатаров А.А. ^{1,2} , Митрофанов И.В. ¹ , Ерёмин А.В. ¹ , Агафонов Д.В. ¹	176
ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СОСТАВА $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
Сахаров К. А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	178
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}	
Севастьянова Т.С., Жукова Е.В., Горохова Е.О., Хомяков А.В., Петрова О.Б.	180

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОМ РЕЗИНОНАПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ Сербин С.А., Сабинин Викт. А., Сабинин Вяч. А., Костромина Н.В.	182
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НАНОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Au/CeO ₂ и Au/Mn _{0,5} Ce _{0,5} O ₂ Симакина Е.А. ¹ , Либерман Е.Ю. ¹ , Наумкин А.В. ² , Подбельникова Е.С. ¹	184
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ В ИХ ОБЪЕМЕ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	185
РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОТХОДЫ РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н.	187
СВОЙСТВА КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН- ЖЕЛАТИНА И ГЕЛЕЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ Соколан Н.И. ¹ , Колотова Д.С. ¹ , Воронько Н.Г. ¹	189
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КАРБОНИЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ПОДЛОЖКИ Соколова М.О., Полушин Н.И.	191
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ Na,K,Pb // SO ₄ ,WO ₄ ; Li,Na,Pb // SO ₄ , WO ₄ ;Li, K, Pb // SO ₄ , WO ₄ Сокурова З.А., Кочкаров Ж.А.	192
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДАТА СВИНЦА В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ Na,K,Pb // SO ₄ ,MoO ₄ ; Li,Na,Pb // SO ₄ ,MoO ₄ ;Li, K, Pb // SO ₄ , MoO ₄ . Сокурова З.А., Кочкаров Ж.А.	194
СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Соловов Р. Д., Абхалимов Е. В., Якимова Е. Е., Ершов Б. Г.	195
СВЧ-РЕГЕНЕРАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ Старостин К. Г., Клушин В. Н.	197
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА Суворов Д.С., Хайдаров Б.Б., Юдин А.Г., Кузнецов Д.В.	198
ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ Суровая В.Э. ¹ , Бугерко Л.Н. ² , Суровой Э.П. ² , Бин С.В. ²	200
РЕДОКС- И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ-ПОЛИПИРРОЛ Талагаева Н.В. ^{1,2} , Золотухина Е.В. ^{1,2,3} , Писарева П.А. ^{2,3} , Воротынцев М.А. ^{1,2,3}	202
ЭЛЕТРОСИНТЕЗ СИЛИЦИДА БОРА ИЗ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ Тлимахова М.А., Кушхов Х.Б., Машукова Д., Этуев Х.	204
ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ Трофимов Д.А., Дженлода Р.Х.	206

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.	207
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Тузов А.Ю., Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л.	209
НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ДИКЕТОСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С.	211
НЕАДДИТИВНЫЙ РОСТ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННОЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ Уваров С. В., Лорян В. Э., Уваров В. И.	213
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ РОДИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.	214
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.	216
СОЗДАНИЕ ОГНЕСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ Хоанг Тхань Хай, Серцова А.А., Юртов Е.В.	218
ВНЕДРЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ Худеев И. И., Цыганков П. Ю., Иванов С. И.	220
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ Цагова Д.М., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Мирзоева Ф.Ю., Рахаева М.К.	222
КОРУНДОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК Чан Т.Т.З. ¹ , Попова Н.А. ¹ , Файков П.П. ¹ , Жариков Е.В. ¹ , Бармин А.А. ² , Иванов А.В. ^{1,2}	224
ВЛИЯНИЕ Ni И Mo НА СТРУКТУРУ, СОСТАВ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti – Cr – N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ARC- PVD Черногор А.В., Блинков И.В.	225
АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ Чернышева М.Г. ¹ , Бадун Г.А. ¹ , Соболева О.А. ¹ , Егоров А.В. ¹ , Ксенофонтов А.Л. ²	227
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ Шахгильдян Г.Ю. ¹ , Липатьев А.С. ¹ , Липатьева Т.О. ¹ , Лотарев С.В. ¹ , Федотов С.С. ¹ , Попова В.В. ¹ , Казанский П.Г. ^{1,2} , Сигаев В.Н. ¹	229
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗУ ФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ	

ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ Шведова М.А., Волкова А.В.	230
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{CeO}_{2-\delta}$ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА Шекунова Т. О.	232
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БАКТЕРИЦИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА Широкова Л.Н.	233
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ Щербakov В.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В.	235
ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИИ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА Юферов Ю.В.	237
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЛЕЙ ИТТРИЯ И ЕВРОПИЯ Япрынцев А. Д. ¹ , Трибунская П.А. ²	238
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. .	239
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСКАЛАНТОВ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА Афонин П.А., Пудова Н.Е.	240

РОЛЬ ИОНА-ТРАВИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ЕГО ТРАВЛЕНИИ В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Сыров Ю.В.

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
overmind11@rambler.ru

В соответствии с устоявшимися представлениями о порообразовании в кремнии, основным ионом- травителем, обуславливающим образование пор в кремнии, считался ион фторида F^- . Однако обширный экспериментальный материал, посвященный исследованиям пористого кремния (ПК) свидетельствовал, что ряд экспериментально установленных фактов не могут быть объяснены в рамках химических моделей взаимодействия F^- с кремнием:

- несоответствие зарядового числа реакции электролитического растворения кремния, определяемого по данным масс-зарядового баланса ($Z=2$) и валентностью кремния ($Z=4$).
- отсутствует объяснение причины начала образования пор в кремнии только при концентрации HF в травителе выше $1M$.
- не объясняется причина выделения на аноде в ходе электролитического травления большого количества водорода, а также высокая взрывоопасность свежеприготовленных слоев ПК при их взаимодействия с окислителями.
- отсутствует какое-либо объяснение факту образования пор в широком диапазоне технологических параметров их получения при малой вероятности образования и крайне малой стабильности SiF_2 , являющегося основой классической теории.
- отсутствует объяснение пространственной ориентации пор в подложках в зависимости от их кристаллографической ориентации и отличия формы пор от округлых, которые должны были бы образовываться при гипотетическом действии изотропного иона F^- .

В работе [1] нами было изучено влияние содержания фтористоводородной кислоты в травителе на образование нанопор в кремнии и установлено, что порообразование начинается только при концентрации $HF > 1 M$, где преобладающим фторсодержащим ионом является $(HF_2)^-$ [2]. В соответствии с полученными результатами работы [3], нами в работах [4-6] был предложен новый механизм порообразования в кремнии, обусловленный взаимодействием иона $(HF_2)^-$ с кремнием, объясняющий формообразование контуров пор, их кристаллографическую ориентацию в зависимости от ориентации подложки, причины выделения водорода на аноде.

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства Образования и Науки Российской Федерации №2014/114 (проекта 150).

Литература

1. Шелонин Е.А., Яковенко, А.Г., Гвелесиани А.А., Абрамова Е.Н., Хорт А.М. Особенности электрохимического полирующего травления монокристаллического кремния в неокисленном травителе, Вестник МИТХТ, 2012, №4, с. 84-87.
2. Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Гвелесиани А.А., Яковенко А.Г. Влияние содержания фтористоводородной кислоты в травителе на образование нанопор в кремнии// Журнал неорганической химии. 2014, т.59, №11, с.1574-1578.

3. Яковенко А.Г., Гвелесиани А.А.,Абрамова Е.Н.,Хорт А.М. Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на образование нанопор в кремнии в ходе электролитического травления, Журнал неорганической химии 2014 г.т 59, № 11, с. 1574-1578

4. Е. Н. Абрамова, А. М. Хорт, А. Г. Яковенко, академик РАН В. И. Швец Управление размерностью нанопор и структурой слоевнопористого кремния в процессе его электролитического травления в растворах фтористоводородной кислоты, Доклады Академии Наук, 2015, том 462, № 1, с. 48-51

5. Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Швец В.И. Формирование нанопор в процессе электролитического равнения кремния в растворах фтористоводородной кислоты,ж.неорганичские материалы, 2015, т.51,№8,с.815-822

6. Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Сыров Ю.В., Яковенко А.Г., акад. РАН Швец В.И. Влияние анизотропии системы «фтористоводородный травитель – кремний» на форму пор, образующихся при электрохимическом травлении кремния., Доклады Академии наук , 2015, №2, т.464.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ТРИГОНАЛЬНЫХ НАНОПРИЗМ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

Абхалимов Е.В., Шарикова Е.В., Якимова Е.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

abkhalimov@ipc.rssi.ru

Одним из интересных свойств нанопризм серебра оказалась способность к изменению формы под воздействием различных факторов. Ранее была изучена трансформация нанопризм инициированная нагреванием и воздействием светового излучения [1, 2]. Помимо физического инициирования было обнаружено, что к изменению формы так же приводит введение в раствор с нанопризмами определенных ионов, в частности галогенид-ионов [3-5].

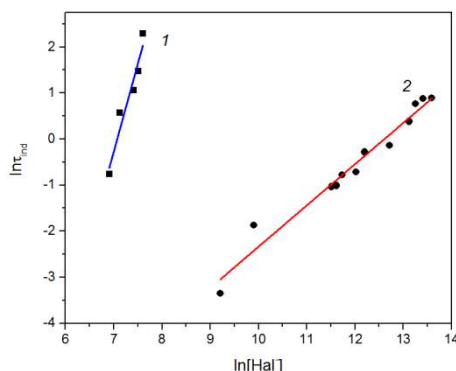


Рис. 1. Логарифмические зависимости индукционного периода от концентрации хлорид-ионов (1) и бромид-ионов (2).

Изучен процесс трансформации тригональных нанопризм серебра с размерами 40-70 нм в присутствии ионов Cl^- , Br^- и I^- . Установлено, что пороговые значения концентраций галогенид-ионов, инициирующие процесс

трансформации, не зависят от размеров нанопризм и соотношения концентраций NaI/AgTNP . Обнаружен индукционный период, предшествующий началу трансформации, для ионов Cl^- и Br^- , увеличивающийся со снижением концентрации ионов галогена (рис. 1). Для ионов I^- индукционный период не наблюдался. Теоретически и экспериментально показано, что трансформация связана с образованием малорастворимых комплексов серебра. Пороговая концентрация в пределах ошибки соответствует точке появления нейтрального первого комплекса $[\text{AgBr}]^0$, в то же время, для ионов I^- и Cl^- она соответствует появлению в растворах заряженных комплексов $[\text{AgI}_2]^-$ и $[\text{AgCl}_2]^-$ соответственно (рис. 2). Предложен электрохимический механизм трансформации нанопризм.

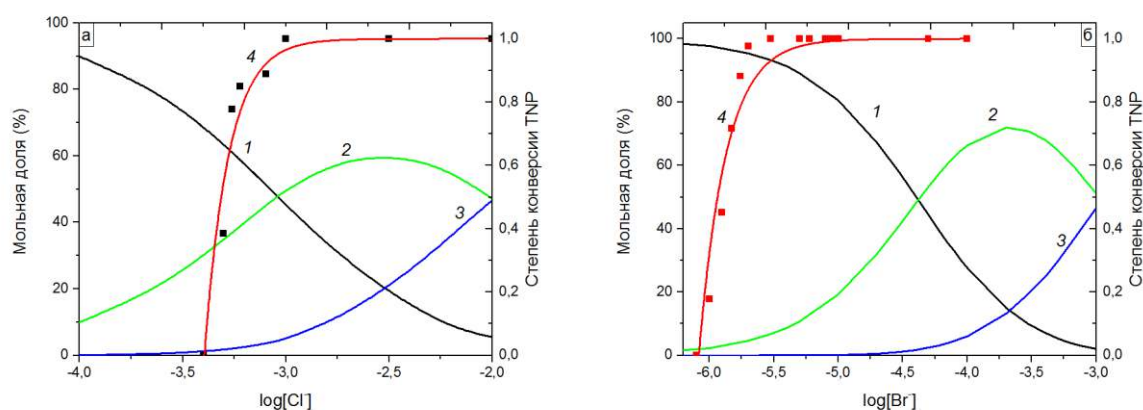


Рис. 2. Зависимости мольной доли серебра (1) и его комплексов (2, 3) и степени конверсии нанопризм (4) от логарифма концентрации галогенид-ионов в растворе: а – для ионов Cl^- , б – для ионов Br^- .

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку при проведении настоящих исследований (грант № 15-03-04854-а).

Литература

1. Tang B, Xu S., An J., Zhao B., Xu W. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 7025-7030.
2. Tang B., Xu S., Hou X., Li J., Sun L., Xu W., Wang X. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013 Vol. 5. P. 646-653.
3. An J., Tang B., Zheng X., Zhou J., Dong F., Xu S., Wang Y., Zhao B., Xu W. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 15176-15182.
4. Yang X.-H., Ling J., Peng J., Cao Q.-E., Ding Z.-T., Bian L.-C. // Anal. Chim. Acta. 2013. Vol. 798. P. 74-81.
5. Hsu M.-S., Cao Y.-W., Wang H.-W., Pan Y.-S., Lee B.-H., Huang C.-L. // ChemPhysChem. 2010. Vol. 11. P. 1742-1748.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА ЦВЕТЧНОПОДОБНОЙ ФОРМЫ

Авдеева А.В. *, Цзан С., Вдовин А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
viktorova-albina@mail.ru

Оксид цинка (ZnO), обладая широким спектром уникальных свойств, все чаще привлекает внимание исследователей. ZnO является широкозонным полупроводником, проявляет пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства, показывает ферромагнитные свойства при комнатной температуре, обладает высокой оптической прозрачностью, магнито-оптическим и химико-сенсорным эффектами. Наночастицы ZnO могут иметь сферическую форму, форму стержней и форму цветков [1,2].

В данной работе наноструктуры (НС) ZnO цветочноподобной формы были получены методом осаждения. В качестве прекурсора был использован $ZnSO_4$, в качестве осадителя – NaOH. Было изучено влияние концентрации осадителя и порядок смешения растворов на форму образовавшихся частиц. Исследования проводились в щелочной среде при избыточных по сравнению со стехиометрией концентрациях осадителя (pH 12-13, концентрация прекурсора $ZnSO_4$ – 0,2 М), при этом избыточная концентрация осадителя определяла форму образующихся частиц. При избыточной по сравнению со стехиометрией реакции концентрации NaOH в интервале 0,01 – 0,2 М образовывались агрегаты произвольной формы, в интервале избыточных концентраций 0,2 - 0,45 М – частицы ZnO в форме цветков.

Порядок смешения растворов реагентов также влиял на форму полученных частиц ZnO. Добавление раствора осадителя в раствор прекурсора способствовало образованию частиц ZnO в виде стержней, а при добавлении раствора прекурсора в щелочной раствор осадителя образовывались частицы ZnO в форме цветков. Это может быть объяснено тем, что для синтеза цветков ZnO требуется предварительное формирование большего числа зародышей. Этому способствуют более высокие концентрации гидроксил ионов в растворе в случае добавления раствора прекурсора в щелочной раствор осадителя.

Результаты РФА показали, что при всех условиях синтеза нано- и микрочастиц ZnO, использованных в данной работе, были получены частицы ZnO со структурой вюрцита (рис.1) (база данных PDF-2, № 00-036-1451).

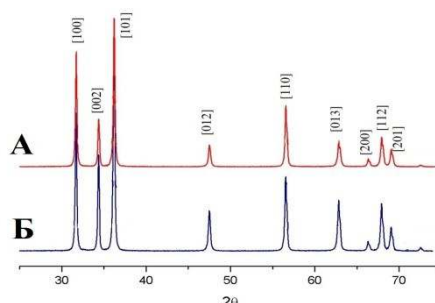


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при изменении порядка смешения:
а) NaOH в $ZnSO_4$; б) $ZnSO_4$ в NaO

Литература

1. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. Стр. 715-722.
2. Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. С. 723-728.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ПОЛУКАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Маржохова М.Х., Аталикова М.Р.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова»
adamokovam1@yahoo.com

К настоящему времени установлено, что карбиды вольфрама, в частности W_2C , подобно благородным металлам обладают каталитической активностью в реакциях электроокисления и электровыделения водорода, что обусловлено близкими характеристиками их электронной структуры. Создание топливных элементов и электролизеров с новым электрокатализатором на основе W_2C требует проведения фундаментальных исследований, включающих поиск сочетания физико-химических свойств карбида вольфрама (химический, фазовый состав, удельная поверхность и др.) для достижения оптимальных электрокаталитических характеристик.

Известные способы синтеза тугоплавких соединений можно свести к четырем типам реакций - твердофазным, газофазным, жидкофазным и реакциям типа газ-твёрдое тело. В последние годы получают распространение такие нетрадиционные методы синтеза порошков тугоплавких соединений, как плазмохимический, лазерный, термическое разложение, в растворах, электрохимический. Электролиз ионных расплавов позволяет получать не только ультрадисперсные осадки высокой степени чистоты, но и дает возможность управления структурой синтезируемого соединения. По сравнению с другими известными способами получения, высокотемпературный электрохимический синтез позволяет снизить энергозатраты и упростить процесс получения его практически к двум стадиям, непосредственно электролизу расплавов и к отделению целевого продукта от электролита.

Начало систематическим исследованиям условий совместного электровосстановления углерода и тугоплавких металлов положено В.И. Шаповалом с сотрудниками [1]. Дальнейшая разработка вопросов электрохимического синтеза карбидов тугоплавких металлов описано в работах [2-3].

Нами были проведены исследования зависимости состава катодных осадков при электролизе оксидного расплава $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3$ от: концентрации Li_2CO_3 , материала и площади анода

Проведенная серия электролизов расплавов в зависимости от концентрации Li_2CO_3 :

$Na_2WO_4(45,00-48,75)$ моль.% - $Li_2WO_4(45,00-48,75)$ моль.% - $Li_2CO_3 (2,50-10,00)$ моль.%, а также в зависимости от площади и материала анода:

1. Графит МПГ-8, $S=3,0 \text{ см}^2$
2. Графит МПГ-8, $S=30,0 \text{ см}^2$
3. W, $S=3,0 \text{ см}^2$

Результаты рентгенофазового анализа катодных осадков, полученных электролизом $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ в зависимости от концентрации Li_2CO_3 , материала и площади анода приведены в таблице 1.

Нами также проведена серия электролизов расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4(47,5 \text{ моль.}\%)\text{-Li}_2\text{WO}_4(47,5 \text{ моль.}\%)\text{-Li}_2\text{CO}_3 (5,0 \text{ моль.}\%)$ с использованием в качестве анода графита МПГ-8, $S=30,0 \text{ см}^2$ (графитовый тигель) и температуры: 1. $900 \text{ }^\circ\text{C}$; 2. $850 \text{ }^\circ\text{C}$; 3. $800 \text{ }^\circ\text{C}$; а также в зависимости от плотности катодного тока (при одинаковой продолжительности электролиза (40 мин.)): 1. $i = 0,5\text{-}1,0 \text{ А/см}^2$; 2. $i = 0,1\text{-}0,5 \text{ А/см}^2$; 3. $i = 0,05\text{-}0,1 \text{ А/см}^2$.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ САМАРИЯ И КОБАЛЬТА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Акбулатова Ф.Б., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Маргушева М.М.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Кабардино-Балкарский Государственный
Университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, Россия
akbulatova-fatima@mail.ru**

Наиболее динамично развивающейся сферой потребления соединений самария является производство постоянных магнитов. Магнитные материалы на основе самария и кобальта обладают мощными магнитными характеристиками, высокой температурной стабильностью и устойчивостью к процессам коррозии. Такие особенности и исключительные свойства (наряду с возможностью их высоко компактного исполнения) делают самарий-кобальтовые интерметаллиды оптимальным магнитным материалом для применения в широком диапазоне эксплуатационных условий.

Перспективным способом синтеза интерметаллидов самария – материала для постоянных магнитов – является электролиз расплавленных солевых сред.

Целью работы был поиск условий достижения совместного электровосстановления ионов самария и кобальта и разработка способа электрохимического синтеза соединений на их основе.

В работе использованы методы *циклической вольтамперометрии* (при стационарных и нестационарных режимах поляризации), *потенцио- и гальваностатического электролиза*, *рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии*.

Механизм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта в хлоридных расплавах изучался методом циклической вольтамперометрии при стационарных и нестационарных режимах поляризации. Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке при температуре 973 К в атмосфере аргона и избегали контакта расплава с кислородсодержащими материалами. Рабочим электродом служил вольфрамовый ($d = 1,2 \text{ мм}$) электрод. Квазиобратимый стеклоуглеродный стержень, запаянный в пирекс, использовался в качестве электрода сравнения. Анодом-контейнером расплава служил стеклоуглеродный тигель. Растворителем была эквимольная смесь хлоридов натрия и калия. Ионы самария и кобальта вводили в расплав в виде соответственно безводного трихлорида самария и хлорида кобальта (II), предварительно осушенных по специальной методике [1, 2].

Ход вольтамперограмм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта свидетельствует о возможности образования интерметаллических соединений на основе этих элементов в области потенциалов - ($1,5 \div 2,5$) В.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы самария и кобальта, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллидов на их основе.

Электросинтез проводился в двухэлектродной ячейке с использованием в качестве источника тока источника электропитания БП-5А при температуре 973 К. Предпочтение отдавалось потенциостатическому режиму электролиза. Это было обусловлено тем, что именно напряжение (потенциал) определяет ход реакций и контролирует состав продуктов осаждения. Катодом для электролиза служил вольфрамовый электрод, выбор которого обусловлен индифферентными свойствами вольфрама в самарий содержащих электролитах. Анодом и одновременно контейнером для расплава являлся стеклоуглеродный тигель.

Продолжительность электролиза составляла $1,0 \div 2,5$ ч. Концентрации трихлорида самария и хлорида кобальта (II) составляли соответственно $C(\text{SmCl}_3) = (1,5 \div 6,0) \times 10^{-4}$ моль/см³, $C(\text{CoCl}_2) = (0,5 \div 8,0) \times 10^{-4}$ моль/см³.

Рентгенограммы образцов, полученных электролизом расплавов, содержащих ионы самария и кобальта, свидетельствуют о наличии в продукте электроосаждения фаз Sm_5Co_2 , SmCo_3 , SmCo_5 , $\text{SmCo}_{9,8}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Электросинтез проводился из расплавов $\text{NaCl-KCl-SmCl}_3(0,4-2,3\%)-\text{CoCl}_2(0,1-1,8\%)$ при напряжении на электролизной ванне $E = -(2,2 \div 2,8)$ В. При напряжении $E = -(2,2 \div 2,5)$ В из расплавов $\text{NaCl-KCl-SmCl}_3(0,4-2,3\%)-\text{CoCl}_2(0,1-1,8\%)$ синтезированы интерметаллиды состава Sm_5Co_2 , SmCo_3 , SmCo_5 .

Фазовый состав образцов, полученных при электролизе расплавов, содержащих ионы самария и кобальта, идентифицирован (рис. 1) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Буревестник, Россия) и D2 Phaser (Bruker, Германия).

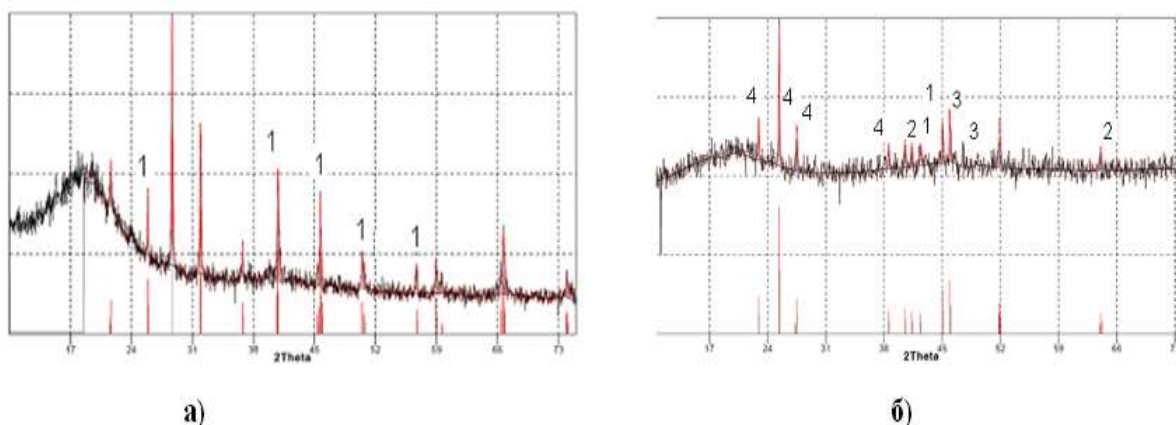


Рис. 1. Рентгенограмма образца, полученного электролизом расплава $\text{K,Na,Sm,Co} \mid \text{Cl}$ при потенциале $E = -2,2$ В ($T = 973$ К) на вольфрамовом электроде. Продолжительность электролиза $t = 1,5$ ч. а) линия 1 - фаза Sm_5Co_2 . б) линия 1 - фаза SmCo_5 , линия 3 - фаза SmCo_3 .

Исследование структуры, строения и размеров частиц порошков самарий-кобальтовых интерметаллидов проводили на СЭМ Vega 3 LMN (Tescan, Чехия). Рентгеновский детектор X-max (Oxford, Великобритания), встроенный в микроскоп, позволял проводить микроэлементный анализ поверхности исследуемых образцов.

Таким образом, предложен механизм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта и показана принципиальная возможность прямого высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных порошков интерметаллидов самария и кобальта; методом ВЭС получены соединения на основе самария и кобальта разного состава из хлоридных расплавов.

Литература

1. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюнль Х. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1985. Т. 4. 447 с.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСЛОЕВ OLED СТРУКТУР

Аккузина А.А., Сайфутяров Р.Р., Дворецкий А.Д., Хомяков А.В.,
Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
akkuzina@yandex.ru

Развитие современной электроники вплотную связано как с разработкой новых перспективных полупроводников, так и совершенствованием технологии получения традиционных полупроводниковых материалов. Создание органических светоизлучающих диодных структур (OLED) открыло эру органической полупроводниковой электроники [1]. Известно, что базовые функциональные свойства и долговечность работы полупроводниковой структуры находятся в прямой зависимости от фазовой и примесной чистоты составляющих ее функциональных материалов. Это в полной мере относится и к органическим полупроводникам. Поэтому для получения высоких светотехнических параметров OLED устройств необходимо иметь материалы с максимальным содержанием фазы основного вещества и минимальной концентрацией примесей [2].

Три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) – органический хелатный комплекс, который благодаря открытым в 1987 году электролюминесцентным свойствам, стал одним из наиболее распространенных материалов, используемых в OLED технологии [3]. На рынке органических полупроводниковых материалов максимальная заявленная чистота для Alq_3 по неорганическим примесям составляет 99,995 мас.%, но ничего не говорится о фазовой чистоте.

В данной работе очистку синтезированного Alq_3 проводили методом высоковакуумной сублимации на установках с диффузионной (Д) и магниторазрядной (М) системами откачки. Анализ примесной чистоты препаратов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал, что образец $Alq_3(Д)$ удовлетворял требованиям по чистоте, предъявляемым к коммерческим препаратам. Чистота образца $Alq_3(М)$ оказалась выше и составила 99,9987 мас.%. Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов продемонстрировали, что $Alq_3(М)$ обладал большей фазовой однородностью, чем $Alq_3(Д)$. Это подтверждается и люминесцентным анализом образцов: для препарата $Alq_3(М)$ наблюдали смещение координат цветности в более зеленую область относительно образца $Alq_3(Д)$, что может говорить о лучшем фазовом разделении сублимированного Alq_3 в системе с безмасляной магниторазрядной системой откачки. Анализ электролюминесцентных характеристик многослойных OLED структур (ITO/ MoO_3 1 нм/TPD 40 нм/ Alq_3 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм), изготовленных методом вакуумно-термического испарения, показал, что увеличение чистоты Alq_3 с 99,995 мас.% до 99,9987 мас.% приводит к возрастанию яркости электролюминесценции OLED структур с 200 до 3000 кд/м² при одинаковых условиях возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-13-01074.

Литература

1. Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications // S. Franky. Ed. Boca Raton: Taylorand Francis. 2010.
2. Девятых Г.Г., Елисеев Ю.Б. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука. 1981. - 320 с.
3. Tang C.W., Van Slyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. P. 913-915.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАНОКЕРАМИКИ

Аксенов Д.И., Жариков Е.В., Файков П.П.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
nexten1990@mail.ru

Технологический прорыв в настоящее время совершает новый материал – лазерная керамика из ИАГ с прозрачной поликристаллической основой, изготавливаемая из нанопорошков. Лазерная нанокерамика – активная среда для твердотельных лазеров, получаемая спеканием нанопорошков с добавлением легирующих (замещающих) примесей. Иттрий-алюминиевый гранат — $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), активированный ионами лантаноидов или переходных металлов, является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режимах.

Сформулирован ряд технических требований к исходным порошкам: необходимая морфология, размер и распределение частиц по размерам (до нескольких сотен нанометров), уровень их агломерации, контролируемый химический и фазовый состав, содержание, природа и характер распределения примесей, состояние поверхности частиц, активность к уплотнению до высоких значений плотности [1].

В системе Y_2O_3 — Al_2O_3 образуются несколько соединений: стабильный гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, ИАГ), кристаллизующийся в кубической сингонии, моноклинный $Y_4Al_2O_9$ (YAM), а также метастабильный алюминат иттрия $YAlO_3$ (YAP), кристаллизующийся в ромбической сингонии.

Сложности синтеза монофазного ИАГ обусловили пристальный интерес к получению порошков алюмоиттриевого граната, в том числе с нано- и субмикро- размерами частиц. Для этого использованы многочисленные методы: твердофазный синтез, СВС, криохимический, механохимический, распылительный гидролиз и соосаждение из растворов, золь-гель технология.

В настоящей работе предлагается специфический вариант золь-гель технологии. Принципиальная сущность данного метода заключается в получении геля высокомолекулярного полимера с распределенным в нем гомогенным истинным раствором одного или нескольких оксидных компонентов. Высушенный ксерогель прокаливается при температурах от 600 до 1300°C в зависимости от вида и характера оксида, превращаясь из пористой массы в сыпучий агломерированный порошок. Наличие в конечном материале углерода сводится к минимуму при использовании микроволновой сушки. [2].

Реализуемый в настоящей работе вариант золь-гель метода обеспечивает получение рассыпчатого порошка состава $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, ИАГ) с частицами в виде тонких пленок, размером порядка 5-10 мкм, состоящего из более мелких частиц, размером до 100 нм (Рис. 1). Нанопорошок ИАГ был получен путем двухстадийного прокаливания. Ксерогель, полученный при микроволновой сушке геля, синтезированного из прекурсоров нитратов иттрия и алюминия с использованием в качестве гелеобразователя 8% раствора ПВС был прокален сначала в течение 2-х часов при температуре 1050°C (I стадия) и далее выдерживался 2 часа при температуре 1200°C (II стадия).

Данные рентгенофазовых исследований (Рис. 2) подтвердили образование 100 об. % фазы ИАГ (узкие пики, соответствующие $Y_3Al_5O_{12}$), других фаз не наблюдается, что свидетельствует о полном протекании синтеза.

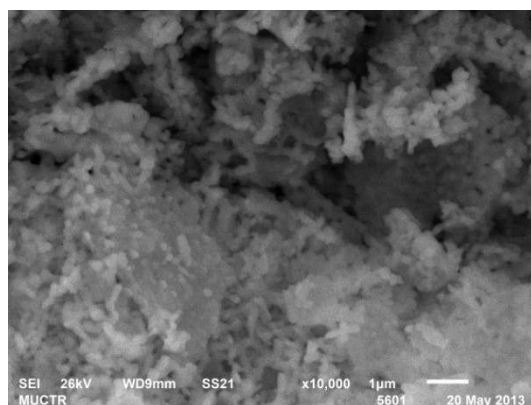


Рис. 1. Микроструктура порошка ИАГ после 2-х стадийного синтеза при 1050°C и 1200°C.

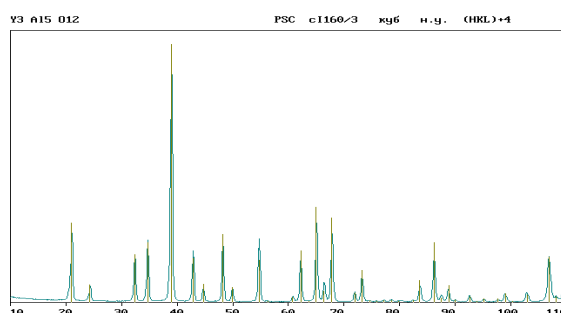


Рис. 2. Рентгенограмма порошка ИАГ после 2-х стадийного синтеза при 1050°C и 1200°C.

В заключение следует отметить, что представленная разновидность золь-гель метода получения ультрадисперсных порошков позволяет регулировать фазовый состав и размер частиц получаемого материала путем изменения параметров синтеза. С помощью этого метода также возможно введение необходимых добавок, в частности, редкоземельных оксидов, позволяющих данному материалу приобрести люминесцентные свойства, необходимые для лазерной генерации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-00522.

Литература

1. Lu J., Ueda K., Yagi H. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials // J. Alloys Comp. - 2002. - Vol. 341. - P. 220-225.
2. А.В. Беляков, Е.В. Жариков, А.А. Малыгин. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения. С-Петербург, 2006, 102 стр.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГЕЛИРОВАНИЕМ СИЛИКАТА НАТРИЯ В ЭМУЛЬСИОННЫХ СРЕДАХ

Актянова А.В., Галузина А., Минаева А.Д., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
gordienko@muctr.ru

Широкий спектр применения получили микро- и мезопористые материалы, которые используют в качестве сорбентов, подложек для катализаторов, для разделения газов, в качестве твердой фазы для хроматографических колонок, при изготовлении сенсоров и др. Однако, однородная структура, состоящая только из микропор или мезопор не позволяет большим молекулам адсорбироваться внутри материала, создает значительное затруднение массопереносу, поскольку в данных случаях возможен лишь диффузионный перенос. Получение материалов, имеющих комбинированную мезо-макропористую структуру позволит устранить вышеперечисленные недостатки, поскольку сформированные макропоры будут выполнять роль транспортных каналов для молекул, облегчая им проход внутрь пористого тела.

Одним из методов формирования материалов, имеющих поры как мезо- так и макроразмеров, является проведение гелеобразования в среде двух несмешивающихся фаз (эмульсии). В работе было проведено исследование влияния соотношения водной фазы / ПАВ / масляной фазы на параметры получаемой пористой структуры. В качестве водной фазы использовались вода и водный силикат натрия (жидкое стекло, ЖС), масса которых во всех экспериментах была одинаковой (20 и 3 г соответственно); в качестве масляной фазы – *n*-парафины (*n*-П), масса которых варьировалась от 10 до 30 г с шагом в 10 г; в качестве поверхностно-активного вещества, стабилизирующего эмульсию и оказывающего дополнительный эффект на структурообразование, был взят додецилсульфат натрия (ДДСН), масса которого варьировалась от 1 до 3 г с шагом 1 г. Гелеобразование проводили в кислых условиях путем добавления к образцам 6 г концентрированного раствора соляной кислоты и выдерживания в течение 24 ч при температуре 100 С. Образцы промывали раствором соляной кислоты и этилового спирта, взятых в равных объемах, сушили при комнатной температуре и прокаливали при температуре 500 С.

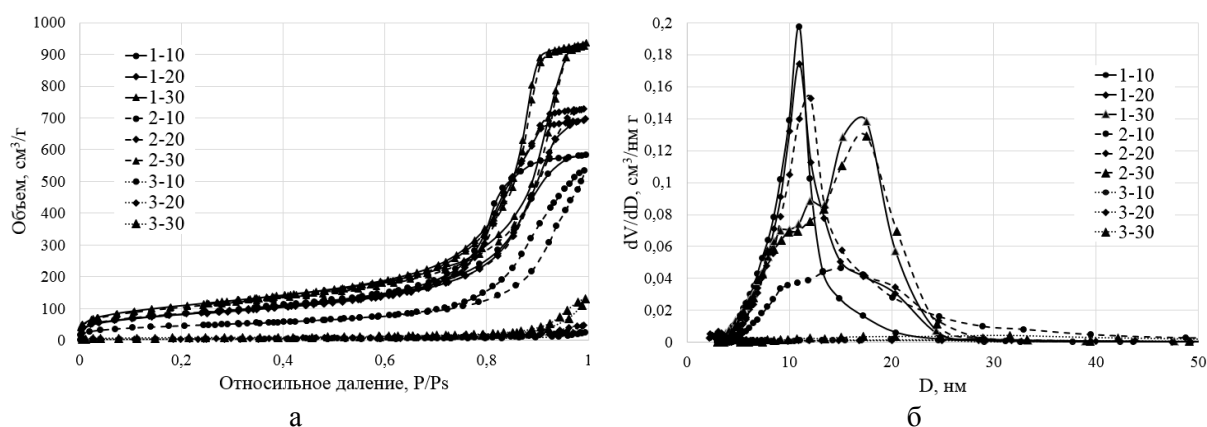
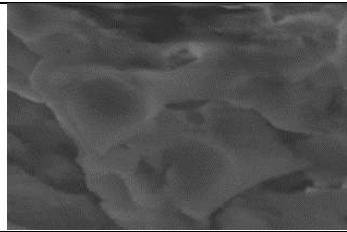
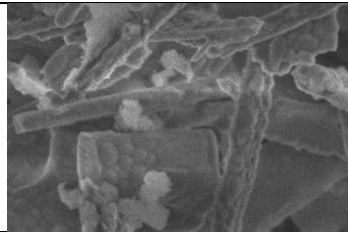
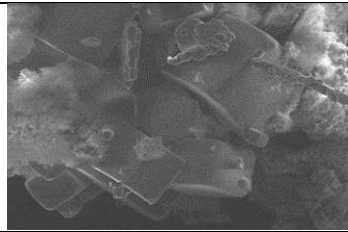
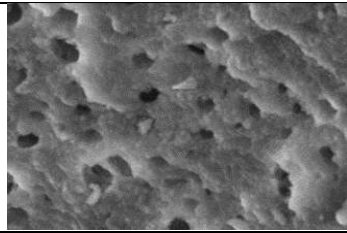
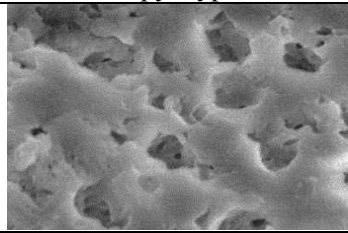
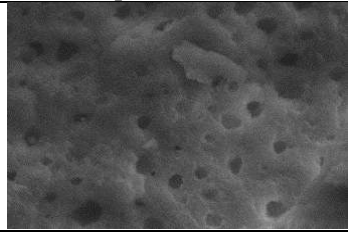
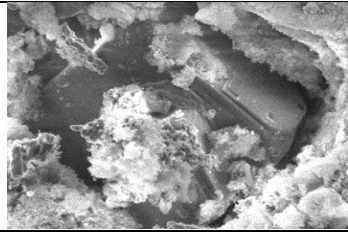


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б)

Изотермы адсорбции азота при 77К и рассчитанные на их основе кривые распределения пор по размерам (рисунок 1) и микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопией и приведённые в таблице 1, свидетельствуют, что соотношения водной фазы / ПАВ / масляной фазы значительно влияют на структуру получаемых материалов.

Таблица 1 – Изменения в микроструктуре образцов

МФ, г	Количество ПАВ, г		
	1	2	3
10			
	Образование мицелл	Образование цилиндрических мицелл	Образование ламеллярной структуры
20			
	Укрупнение мицелл	Образование нерегулярной за счет распада цилиндрических мицелл	Образование нерегулярной бинепрерывной структуры
30			
	Коагуляция крупных масляных включений и образование новых мицелл	Образование крупных сферических мицелл	Образование включений с обращенной кубической упаковкой

Можно заметить, что при увеличении концентрации ПАВ при небольшой концентрации н-парафинов (10 г) образуются плотноупакованные структуры в виде стержней или кубов, что подтверждается снижением общего объема пор и площади удельной поверхности. При увеличении концентрации н-парафинов в таких системах наблюдается разупорядочивание данных структур с образованием сферических прямых мицелл больших размеров, нерегулярной губчатой структуры или частичное обращение фаз с образованием обращенных плотноупакованных структур.

Проведенные исследования показали, что путем подбора соотношений трех компонентов - водной фазы / ПАВ / масляной фазы – можно получать силикагели из водного силиката натрия с заданной регулируемой структурой пор.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО СВОЙСТВА

Александрин А.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
dz_dezert@mail.ru,

Производство наноматериалов в настоящее время играет важнейшую роль в технологии и промышленности. Это связано с радикальным изменением свойств материалов при уменьшении размеров частиц ниже некоторого порогового значения. В связи с этим большой интерес представляет разработка методов и технологий получения таких веществ с возможностью управлять процессом при одновременном удешевлении и обеспечении экологичности и чистоты производства.

Оксид титана (IV) имеет различные области применения, такие как использование в качестве фотокатализатора в процессах разложения органических соединений, производство красок, производство пластических масс с высокими термическими свойствами и др.

Существуют два основных промышленных метода его получения: из ильменитового (FeTiO_3) концентрата и из тетрахлорида титана. Поскольку запасов ильменита для удовлетворения нужд промышленности явно недостаточно, значительная часть TiO_2 производится именно из тетрахлорида титана. Одним из перспективных методов является электрохимический синтез. Нестационарный электролиз имеет ряд преимуществ: интенсификация процессов анодного растворения, возможность варьирования параметров процесса, а, следовательно, и характеристик дисперсных продуктов; меньшие энергетические затраты.

Изучение скорости диспергирования титановых электродов под воздействием переменного тока проводились в водных растворах различных электролитов: NaCl , KCl , NH_4Cl при различных плотностях тока. При этом был выбран оптимальный электролит: раствор 3М KCl . Скорость диспергирования составила $86,94286 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ при плотности тока 1 А/см^2 и при асимметрии тока 1:8. Скорость процесса при данной асимметрии тока увеличивается в 8 – 10 раз по сравнению с симметричным током. В других электролитах происходит снижение скорости образования оксида. Такое различие связано с активирующим действием иона хлора на поверхность металла.

Полученный аморфный диоксид титана прокаливали при 450°C в течение 1 часа в атмосфере аргона, в результате чего происходил переход в анатазную форму с небольшой примесью рутильной формы диоксида титана (рис. 1).

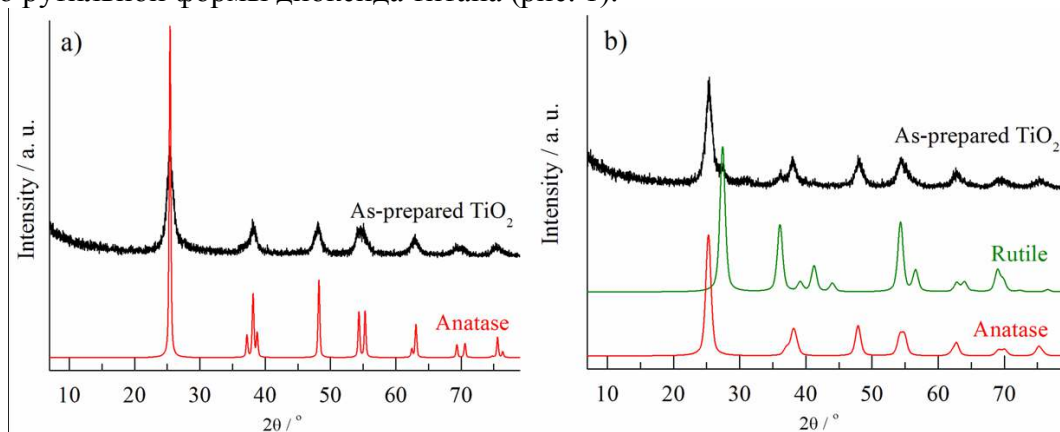


Рис. 1. Рентгенограммы порошков TiO_2 , полученные в 3М KCl , соотношение между плотностью тока анодного и катодного импульсов 1: 4 (а), 1: 1 (б).

Полученные образцы TiO_2 исследовали методом БЭТ, определив их площадь поверхности, которая была неодинакова для различных образцов в диапазоне от 89 до 157 $\text{м}^2/\text{г}$. Зависимость площади поверхности от условий синтеза показана на рис. 2 (б).

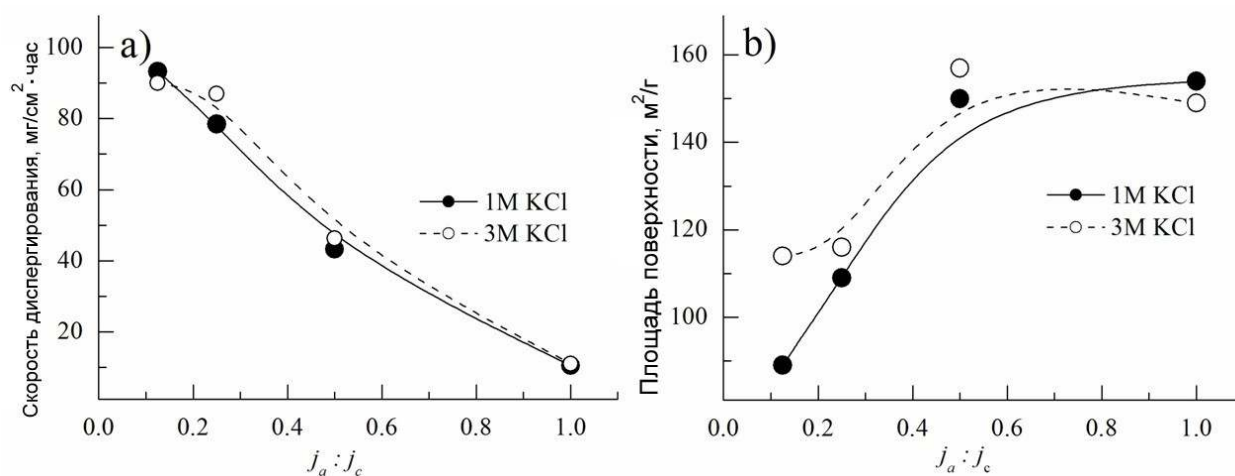


Рис. 2. Зависимость скорости разрушения Ti электродов в 3М и 1М растворах KCl от соотношения между плотностью тока анодного и катодного импульсов (а); зависимость площади поверхности TiO_2 от соотношения между плотностью тока анодного и катодного импульсов (б).

Размер кристаллитов образцов диоксида титана после отжига, рассчитанный по формуле Шеррера, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость размера частиц TiO_2 от условий опыта

Образец	Условия получения		Размер частиц, нм	Параметр решетки a , Å
	Электролит	$j_a:j_c$		
1	3М KCl	1:4	10,13	3,771
2	3М KCl	1:2	10,32	3,796
3	3М KCl	1:1	10,35	3,796
4	1М KCl	1:8	11,84	3,771
5	1М KCl	1:4	11,86	3,776
6	1М KCl	1:2	14,86	3,782
7	1М KCl	1:1	13,46	3,784

Таким образом, нанопорошки диоксида титана, полученные электрохимическим методом разрушения титановых электродов под действием переменного импульсного асимметричного тока в растворах электролитов, обладают высокой площадью поверхности, размерами частиц 10-15 нм, возможно получение продуктов с заранее заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 14-23-00078).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЯЧЕЕК С ЭЛЕКТРОДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧЕШУЙКИ

Алексеева Т. В., Новиков В. Т., Десятов А. В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва,
Россия
btz94@mail.ru

Суперконденсаторы (СК) или ионисторы – электрохимические устройства, которые могут накапливать и отдавать огромное количество энергии за очень маленький промежуток времени [1]. Благодаря этой способности они уже получили широкое применение в многочисленных областях электроники и электротехники. Двойнослойный суперконденсатор (ДСК), в основе которого лежит принцип двойного электрического слоя Гельмгольца, состоит из двух пористых поляризуемых электродов, а в качестве электролита перспективно использование ионных жидкостей с широким диапазоном потенциалов их устойчивости [2].

На современном этапе развития науки и технологии актуальным является разработка образцов электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктурированных углеродных материалов с повышенными энергетическими характеристиками. Поэтому в ДСК в основном используют электроды на основе высокодисперсного углерода. К ним относятся: сажа, активированные угли (АУ), активированная углеродная ткань, углеродные аэрогели и углеродные наноматериалы (УНМ). Следует отметить, что на характеристики СК могут оказывать влияние не только поверхностные функциональные группы, но и примеси элементов, остающихся в УНМ при их изготовлении.

В работе [3] были проведены исследования электродных материалов на основе электролитических оксидов и сульфидов переходных металлов, по которым было выяснено, что электродные материалы на основе никелевых оксидных соединений представляют интерес для электрохимических конденсаторов.

Целью настоящей работы являлось определение энергетических характеристик электрохимической суперконденсаторной ячейки, таких как, емкость, энергия, мощность, с электродами, содержащими углеродные наночешуйки (УНЧ).

Объектами исследования являлись электрохимические суперконденсаторные ячейки, которые представляют собой специально сконструированные ячейки фильтр-прессной конструкции с углеродными токоотводами. В данных ячейках использовались сепараторы из целлюлозы, которые оборачивались вокруг электродов, фиксируя их между собой. Компоненты электрода: уголь марки УЕС–8В – 84%, сажа – 5%, связующее – 6%, УНЧ – 5%. В качестве электролита использовалась ионная жидкость – EmimBF₄+AN (40%). Эскиз конструкции и ее размеры показан на рис. 1.

Для проведения работы использовался метод циклической вольтамперометрии, в котором диапазон напряжений меняли от нулевого значения до, соответственно, 1800, 2400, 2800, 3000 и 3200 мВ. Виды полученных циклических вольтамперограмм (ЦВА) представлены на рис. 2. Из данных ЦВА можно сделать заключение, что наибольшая емкость ДСК – 36,30 Ф/г была получена в диапазоне напряжения от 0 до 3000 мВ. При этом энергия и мощность составили 49,27 Дж/г и 1,59 Вт/г соответственно.

Для оценки изменения внутреннего сопротивления суперконденсаторных ячеек были проведены ресурсные испытания методом снятия зарядно–разрядных циклов в гальваностатическом режиме при токе 74 мА в течение 25 циклов.

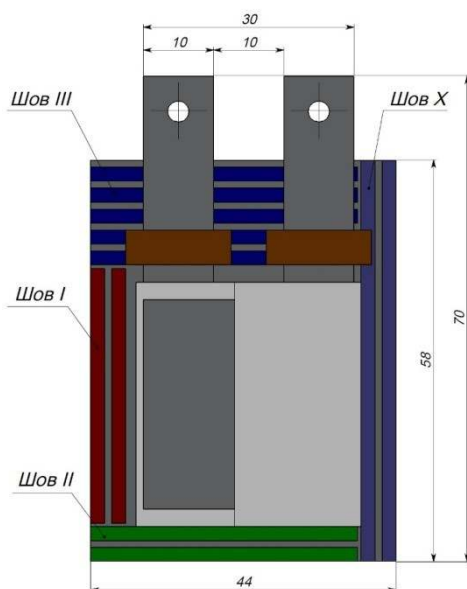


Рис. 1. Эскиз электрохимической суперконденсаторной ячейки

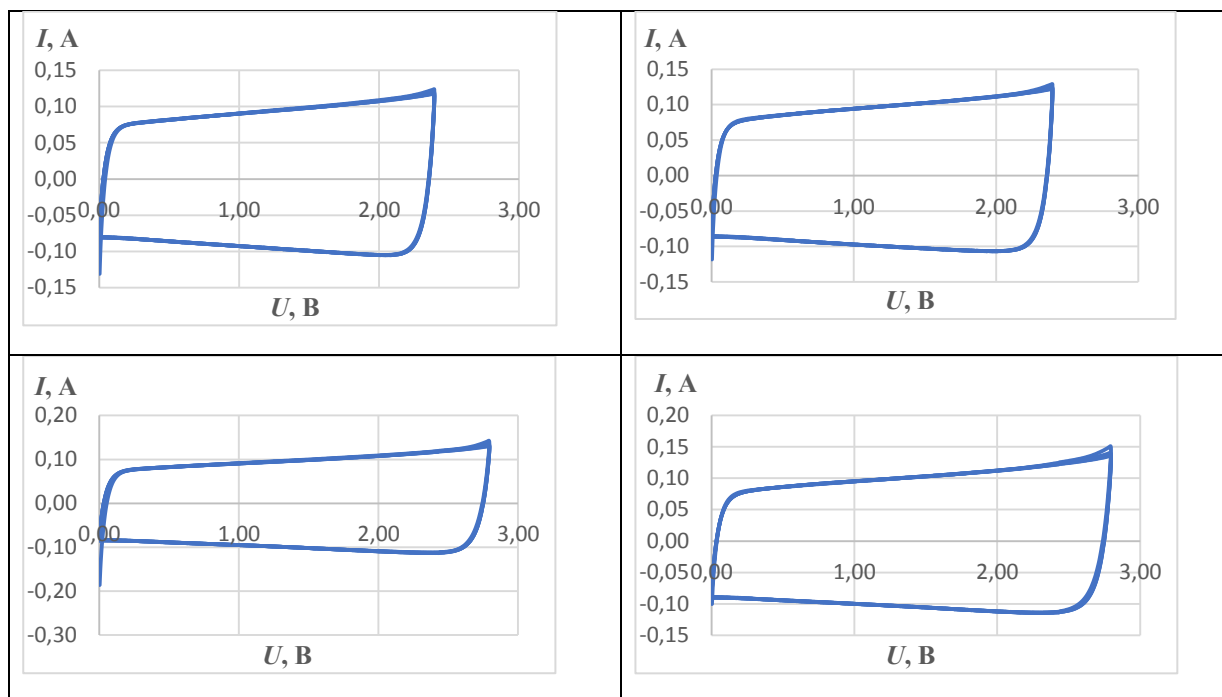


Рис. 2. Виды ЦВА, полученные в ходе исследований

Литература

1. Кузнецов В.П., Панькина О.С. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство. // Компоненты и технологии. №6. 2005. С. 13 – 14.
2. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2008, т. LII, №2. С. 80-91.
3. Апостолова Р.Д., Ткаченко Ю.А., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Тонкослойный электролитический гидроксид никеля в электрохимическом конденсаторе. // Электронная обработка материалов. 2012, 42 (8). С. 97 – 103

ПОЛУЧЕНИЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Анжауров П.И., Уэльский А.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин А.С.

ГНЦ РФ АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»,
г. Москва
anzh-pavel@yandex.ru

За последние годы в области разработки магнитных наноматериалов произошли значительные изменения. Это связано с разработкой эффективных методов получения и стабилизации наноразмерных магнитных частиц, а также с развитием физических методов их исследования. Среди таких материалов особое место занимают материалы на основе железа, обладающие уникальными магнитными свойствами [1].

В докладе представлены результаты работы по получению нанопорошков железа путем переконденсации в плазме различных исходных порошков, изготовленных из порошков карбонильного железа марки Р-10 и Al_2O_3 [2]. Нанопорошки получали в плазменной установке, в основе которой лежит плазменный реактор с вихревой стабилизацией плазмы [3].

Для проведения переконденсации применяли сырье, состоящее из: смеси порошков Fe и Al_2O_3 с разным их соотношением, порошков Al_2O_3 , металлизированных железом газофазным методом из пентакарбонила железа [4], а также указанных металлизированных порошков с добавками карбонильного железа. У полученных наночастиц оценивали: магнитные характеристики с помощью ВН-метра (в магнитном поле 1900 Э), внешний вид и форму с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM505.

Показано, что содержание железа в полученных нанопорошках выше, чем в исходных порошках. Отмечено преимущество нанопорошков, полученных из металлизированных железом порошков Al_2O_3 , а также изучено влияние добавок Fe на свойства получаемых материалов. Проведено сравнение свойств нанопорошков, выгруженных из разных зон плазменной установки. Также произведена оценка временной стабильности полученных материалов.

Полученные результаты могут являться основой для дальнейших исследований по получению плазменной технологией перспективных магнитных материалов, которые могут найти применение в различных областях, например: микроэлектроника, медицина, радиопоглощающие материалы, постоянные магниты и нагревательные элементы.

Литература

4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строения, свойства // Успехи химии. 2005. № 74 (6) С. 539-574.
5. Анжауров П.И., Уэльский А.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин А.С. Получение капсулированных нанодисперсных порошков железа плазменной технологией // Научное обозрение. 2015. №12. С. 152-158.
6. Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А., Малашин А.С. Технология производства нанодисперсных порошков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 11. С. 4-10.
7. Уэльский А.А., Гребенников А.В., Стороженко П.А. Карбонильные материалы, условия получения, свойства и области применения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 12. С. 42-50.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Eu МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И СВИНЦОВО-БОРАТНОЙ СТЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Анурова М.О., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Петрова О.Б.

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

maria_anytova93@mail.ru

Гибридные материалы (ГМ) на основе металлоорганических люминофоров и неорганических стекол могут оказаться перспективными материалами для создания новых светоизлучающих устройств [1-2]. ГМ синтезировали путем проведения высокотемпературной гетерофазной реакции с оксифторидным стеклом. Стекло состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ было выбрано в силу низкой температуры плавления, низкой вязкости расплава и относительно небольшой агрессивности. В качестве органического агента для ГМ были выбраны фенантролиновые европиевые люминофоры:

1. $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ – 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)
2. $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ – 4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)
3. $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$ – три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III)
4. $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ – три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)

Все эти люминофоры обладают интенсивным свечением в красной области спектра, причем линия ~ 612 нм, отвечающая сверхчувствительному электрон-дипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ оказывается наиболее интенсивной (рис. 1., табл. 1), что соответствует нецентросимметричному положению иона Eu^{3+} в металлокомплексах [3].

На спектрах ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров ($\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$) появляется широкая полоса в коротковолновой области (400-600 нм), но линии Eu остаются наиболее интенсивными. А для люминофоров с нафтильной группой ($\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$ и $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$) мы наблюдаем обратную ситуацию, когда интенсивность широкой полосы в зеленой области значительно превосходит линии Eu^{3+} . Возможно, это связано с большей термоустойчивостью фтор-замещенных комплексов, чем нафтил-замещенных (рис. 1). Широкая полоса не соответствует ни спектрам люминесценции отдельных органических лигандов [4], ни люминесценции иона Eu^{2+} в стекле [5], мы предполагаем, что Eu-комплекс распадается, и лиганды связываются в новый комплекс с элементами стеклянной матрицы [6].

ГМ были термически обработаны для контролируемой кристаллизации стеклянной матрицы при 350 °С в течение 2 часов. При этом ГМ значительно помутнели, по данным рентгенофазового анализа в них выделялись наноразмерные кристаллиты двух полиморфных модификаций твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$, причем Eu эффективно входил в кубическую фазу на основе $\beta\text{-PbF}_2$, и слабо в орторомбическую на основе $\alpha\text{-PbF}_2$. В металло-комплексах окружение Eu нецентросимметрично, в ГМ симметрия увеличивается, в частично закристаллизованных ГМ увеличивается еще сильнее, что связано с выделением кубических кристаллитов, содержащих Eu. Такое поведение подтверждает нашу гипотезу о том, что Eu переходит из сферы органических лигандов в матрицу стекла, а потом, при термообработке, в кристаллическую фазу (табл. 1). А лиганды связываются с компонентами стекла и остаются в стеклофазе.

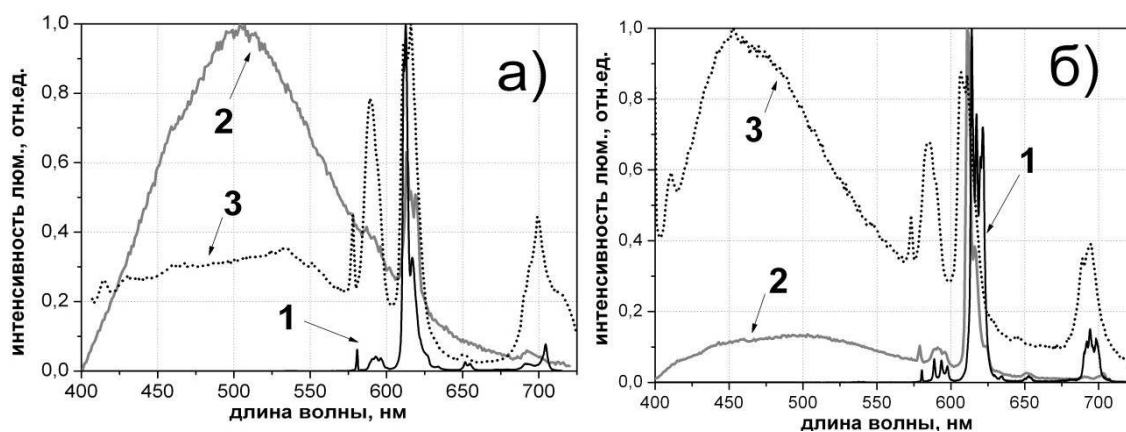


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при возбуждении 377 нм.
 (1) люминофоров, (2) ГМ после синтеза, (3) ГМ после термообработки.
 а) 80 PbF₂- 20 B₂O₃ +Eu(NTA)₃(Bath); б) 80 PbF₂- 20 B₂O₃ + Eu(C₆F₁₃Pyr)₃(Phen)

Таблица 1. Соотношение интенсивностей переходов в Eu-материалах

Eu-металлоорганический комплекс	Люминесцентный материал	Соотношение ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
Eu(NTA) ₃ (Bath)	Люминофор	31,5
	ГМ после синтеза	9,3
	ГМ после термообработки	1,6
Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	Люминофор	20,1
	ГМ после синтеза	10,7
	ГМ после термообработки	1,3
Поликристаллический порошок Pb _{0.95} Eu _{0.05} F _{2.05}		0,2

Литература

1. Lebeaue B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics. // Chem. Soc. Rev., 2011, Vol. 40. P. 886–906.
2. Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetissov I. Ch. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // Eur. J. Inorg. Chem., 2015. V. 2015. №7. P. 1269–1274.
3. Kirby A.F., Richardson F.S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium (3+) in the trigonal (C3) Eu(DBM)₃.H₂O system // J. Phys. Chem., 1983. Vol. 87(14), P. 2544–2556.
4. Eremina N.S., Degtyarenko K.M., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Mayer G.V., Samsonova L.G., Meshkova S.B., Topilova Z.M. Photo and electroluminescence of Eu(III) and Tb(III) coordination compounds in thin polyvinylcarbazole films // Rus. Phys. Jour., 2011. Vol. 53. № 12. P. 1223-1228.
5. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu²⁺ in inorganic compounds // J. Lum., 2003, Vol. 104. P. 239–260.
6. Petrova O., Taydakov I, Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // J. Non-Cryst. Sol., 2015. Vol. 429. P. 213–218.

ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Артемьева Л.А., Невмятуллина Х.А.

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

Россия

artemeva.lidiya@inbox.ru

По прогнозам нанотехнологии будут входить во все сферы жизни человека и позволят достичь значимых успехов в здравоохранении, промышленности, материаловедении и многих других областях. Для помощи развитию и применению нанотехнологий необходимо снабдить промышленность и исследовательские организации соответствующими нормативными документами в качестве основного механизма технического регулирования.

Техническое регулирование - правовое регулирование отношений в области установления, применения и исполнения обязательных требований процессам проектирования, производства, эксплуатации, хранения, и утилизации, а также в области установления и применения на добровольной основе требований к продукции, процессам, выполнению работ или оказанию услуг и правовое регулирование отношений в области оценки соответствия [1].

Техническое регулирование в государственных отношениях – это стандартизация, основанная на совмещении действующей европейской модели и классических ГОСТов.

Существует три вида общетехнических стандартов в наноиндустрии: терминология и классификация; общие требования; безопасность нанопродукции.

Главной и основной задачей стандартизации в области наноиндустрии является создание гармонизированной с международными стандартами нормативной базы, направленной на обеспечение конкурентоспособности российской нанотехнологической продукции и ограничение экспансии недобросовестных иностранных производителей и проникновения в Российскую Федерацию опасной и недоброкачественной продукции наноиндустрии.

Основные положения стандартизации нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии, включая цели, задачи, принципы и объекты стандартизации, а также методический подход и виды документов в области стандартизации в наноиндустрии установлены в рекомендациях по стандартизации [2].

Важным инструментом для обеспечения единого понимания и согласованного применения нанотехнологий во всех отраслях промышленности является унификация терминов и определений.

Для того чтобы между организациями и отдельными специалистами, осуществляющими свою деятельность в области нанотехнологий, было взаимопонимание необходимо существование установленных терминов и определений в данной области. Национальный стандарт РФ [3] обеспечивает выполнение этого условия и служит основой для разработки стандартов серии ИСО/ТС 80004.

Так как существует потенциальная опасность продукции наноиндустрии и нанотехнологий в отношении человека и окружающей среды необходимо осуществление государственного регулирования безопасности данной продукции.

Методика проведения классификации нанотехнологий и продукции наноиндустрии по степени их потенциальной опасности для здоровья населения, в том числе для работников нанотехнологических производств, и для среды обитания приведена в методических рекомендациях [4].

Методические рекомендации предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, могут быть использованы специалистами различных организаций, деятельность которых находится в области оценки безопасности нанотехнологий и продукции наноиндустрии.

В данных рекомендациях большое внимание было уделено различным алгоритмам определения потенциальной опасности, интерпретации результатов оценки степени потенциальной опасности.

Разработка документов по стандартизации проводится с участием субъектов наноиндустрии, профильных технических комитетов по стандартизации, ведущих организаций Росстандарта с целью закрепления прогрессивных норм и технологических решений, обеспечения конкурентоспособности продукции наноиндустрии и выхода национальной наноиндустрии на передовые позиции в мире.

Для создания эффективного механизма подтверждения соответствия продукции наноиндустрии требованиям нормативных документов, для формирования положительного восприятия продукции наноиндустрии, повышения доверия к ней и предприятиям наноиндустрии создана и зарегистрирована в Росстандарте Система добровольной сертификации продукции наноиндустрии «Наносертифика».

Предметом деятельности АНО «Наносертифика» является: утверждение основополагающих нормативных документов; установление перечня продукции наноиндустрии, подлежащей сертификации; формирование процедуры проведения сертификации; установление формы сертификатов соответствия; осуществление признания компетентности испытательных лабораторий; согласование методик сертификационных испытаний; выполнение функций органа по сертификации продукции наноиндустрии; осуществление внешнеэкономической деятельности и международного сотрудничества в области сертификации в наноиндустрии.

Система позволяет отнести объекты сертификации к продукции наноиндустрии и подтвердить соответствие продукции, технологий или систем менеджмента стандартам, условиям договоров или требованиям системы сертификации и технических регламентов в области наноиндустрии [5].

Литература

1. Российская Федерация. Законы. О техническом регулировании [Текст] : федер. закон : [принят Гос. Думой 15 декабря 2002 г. : одобр. Советом Федерации 18 декабря 2002 г., № 184-ФЗ от 27 декабря 2002 г.]. М. : Омега-Л, 2011. 32 с
2. Рекомендации по стандартизации Р 50.1.071-2010. «Принципы, объекты стандартизации и виды документов в области стандартизации нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии». [электронный ресурс]. ИСС «Техэксперт»://<http://reforma.kodeks.ru/> (Дата обращения: 5.11.15).
3. ГОСТ Р 55416-2013. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения [Текст]. Введ. 2014-04-01. - М. : Стандартинформ, 2014. 3 с.
4. Методические рекомендации. МР 1.2.0016-10. Гигиена, токсикология, санитария. Методика классифицирования нанотехнологий и продукции наноиндустрии по степени их потенциальной опасности. [электронный ресурс]. ИСС «Техэксперт»://<http://reforma.kodeks.ru/> (Дата обращения: 5.11.15).
5. Система добровольной сертификации продукции «Наносертифика»:[электронный ресурс]. -М., 2008-2015. <URL://nanosertifica.ru> (Дата обращения: 5.11.15).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТЕРЖНЕЙ СЕРЕБРА

Бегунов И.Б., Королева М.Ю., Е.В. Юртов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
ibbegunov@ya.ru

Синтез наностержней серебра происходит в две стадии: первая – синтез зародышей нуклеации (сферических наночастиц серебра), вторая – контролируемый рост наностержней на зародышах нуклеации. На размер зародышей влияет температура синтеза, концентрация восстановителя и концентрация стабилизатора.

В данной работе было проведено исследование влияния концентрации цитрата натрия на размер зародышей нуклеации и наностержней серебра. Синтез наностержней проводился одностадийным способом.

Синтез зародышей основан на восстановлении AgNO_3 сильным восстановителем NaBH_4 . Для стабилизации зародышей от агрегации использовали цитрат натрия.

На рис.1 представлен спектр поглощения в УФ и видимой области водной дисперсии зародышей при различных концентрациях цитрата натрия. В таблице 1 приведены размеры зародышей, полученных при различных концентрациях стабилизатора, и наностержней.

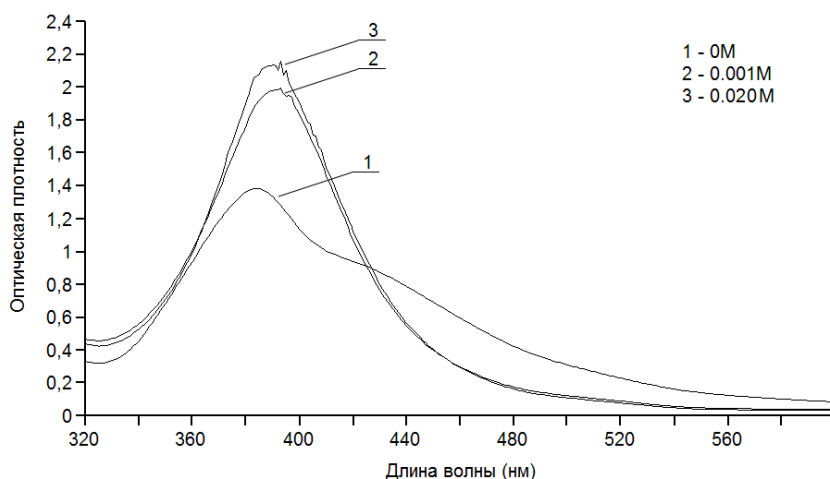


Таблица 1. Размер зародышей и наностержней

C (M)	Размер (нм)	
	Ядра	Стержни
0	40-50	-
0.001	10-18	80
0.020	5-10	180

Рис.1. Спектр поглощения в УФ и видимой области водной дисперсии зародышей при различных концентрациях цитрата натрия

При отсутствии стабилизатора зародыши быстро агрегируют, размер агрегатов ~50 нм. При увеличении концентрации стабилизатора размер уменьшается: 10-18 и 5-10 нм при 0.001М и 0.02М, соответственно. Распределение наночастиц по размерам также сужается. На зародышах, полученных в отсутствие стабилизатора, синтезировать наностержни данным методом невозможно. Длина наностержней увеличивается при увеличении концентрации стабилизатора: при концентрациях 0.001М и 0.02М длина наностержней составляет ~80 и 180 нм, соответственно.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания.

НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Белан Е.В., Белоус Д.Д., Комиссарова Т.С., Конькова Т.В., Гордиенко М.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
kontat@list.ru

Углеродные функциональные наноматериалы в последние годы вызывают большой интерес исследователей благодаря своим свойствам, таким как, легкий вес, химическая стабильность, высокая удельная поверхность и пористость, а также возможность регулирования свойств в процессе синтеза. Одним из возможных областей их применения является экологический катализ и адсорбция, например, использование для очистки сточных вод от органических веществ [1-3].

Углеродные материалы получали путем карбонизации предварительно синтезированных резорцин-формальдегидных гелей разных составов, высушенных с помощью сублимационной суши. Пиролиз осуществляли в атмосфере азота при 700°C. Результаты электронной микроскопии образцов представлены на рис. 1.

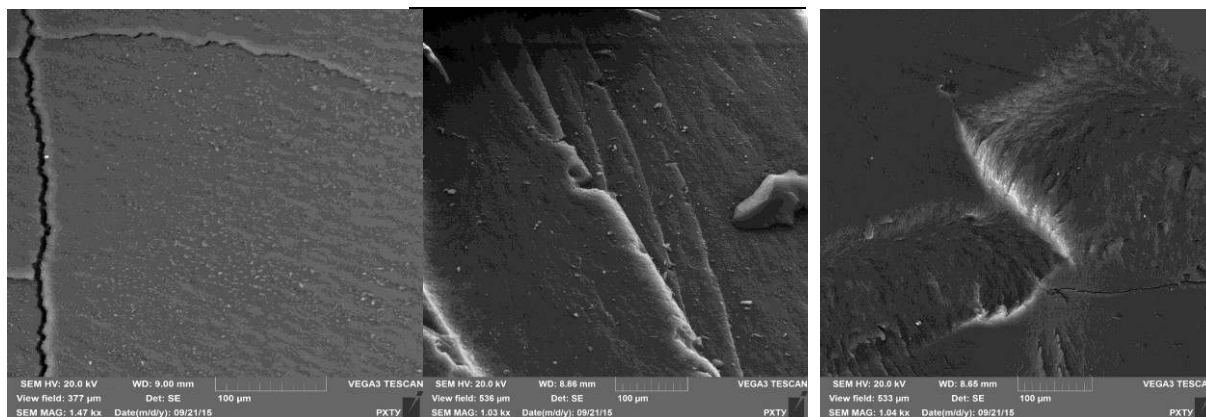


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки углеродных материалов: слева направо образцы 1, 2, 3.

Изотермы адсорбции азота при 77К и рассчитанные на их основе текстурные характеристики углеродных материалов свидетельствуют, что все они обладают мезопористой структурой с высокой удельной поверхностью и широким распределением пор по размерам. Размер пор конечного материала возрастает более чем в три раза с увеличением содержания резорцина и воды в системе в процессе синтеза резорцин-формальдегидных гелей. Следует отметить, что в материале присутствует небольшое количество микропор, однако их объем не превышает 12% от общего сорбционного объема.

На основе синтезированного углеродного материала были получены гетерогенные катализаторы типа Фентона. Для этого в образцы импрегнировали оксид железа пропиткой по влагоемкости раствором нитрата железа с последующим прокаливанием в инертной атмосфере, содержание железа составило 3-5 мас.%. Активность нанесенных катализаторов исследовали в реакции окислительной деструкции азокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водных растворах. Катализ осуществляли в кислой среде при pH=3 и температуре 60°C. Эффективность процесса окисления оценивали по обесцвечиванию раствора кармуазина, стабильность катализаторов к вымыванию активного компонента – по содержанию ионов железа в растворе.

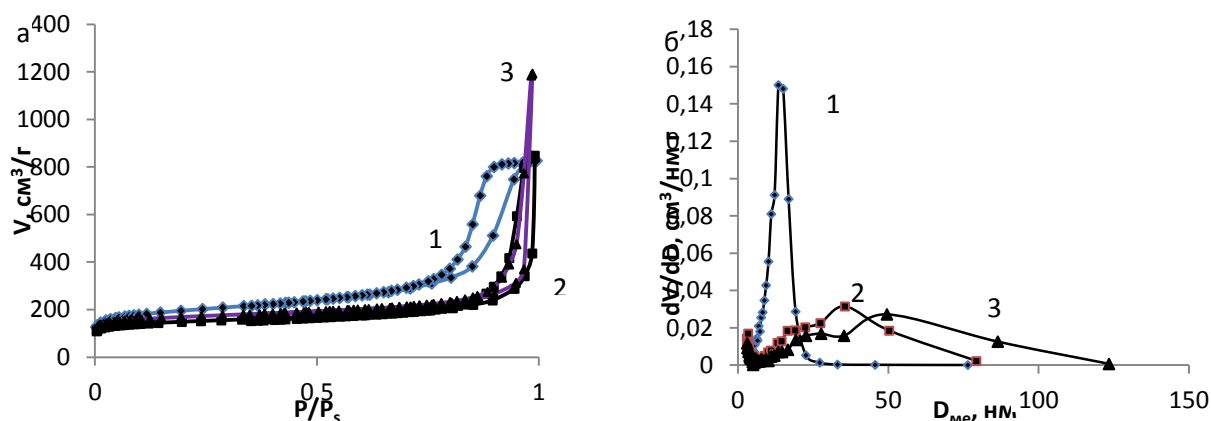


Рис. 2. а – изотерма адсорбции–десорбции азота при 77 К, б – дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры углеродных материалов

Образец	$S_{уд}$, m^2/g	V_{s_0} , cm^3/g	$V_{ми}$, t-метод cm^3/g	$D_{ме}$, нм
1	649	1,28	0,166	13,5
2	480	1,31	0,164	35,6
3	546	1,85	0,187	49,5

Все катализаторы, независимо от пористой структуры показали высокую эффективность в окислении красителя, степень обесцвечивания раствора составила 98% за 15 минут контакта, при этом скорость окисления возрастала с увеличением размеров пор носителя. Устойчивость каталитических систем к вымыванию активного компонента в раствор также была высокой – содержание ионов железа в растворе после катализа не превысила норм ПДК.

Проведенное исследование позволяет заключить, что нанопористые углеродные материалы являются перспективными носителями для катализаторов в процессах очистки сточных вод от органических красителей.

Литература

1. Dhaouadi A., Adhoum N. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 97. P. 227-235.
2. Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst // Journal of Hazardous Materials 2007. V. 146. P. 582-588.
3. Santos V.P., Pereira M.F., Faria P.C., Orfao J.J. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons // Journal of Hazardous Materials 2009. V. 162. P. 736-742.

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ni/Si НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Берёзкина А. Ю.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия

aleksandra-tver@mail.ru

Силициды переходных металлов используются в технологии формирования многослойной металлизации кремниевых интегральных схем в качестве материалов контактного слоя. Формирование силицидов методом твердофазного взаимодействия обычно заключается в нанесении металла на поверхность кремния различными способами с последующей термообработкой [1]. Ключевой задачей в этом направлении исследований является снижение температуры образования силицидов. Одним из перспективных решений является реализация твердофазного синтеза на основе развитой межфазной поверхности, что может существенно снизить температуры силицидообразования.

В данной работе для формирования развитой межфазной поверхности Ni/Si был использован наноструктурированный кремний, сформированный металл-стимулированным химическим травлением с использованием массивов кластеров Ag.[2] Для этого на поверхность монокристаллического Si была нанесена пленка Ag (50 нм) методом резистивного вакуумно-термического испарения. Пластины с нанесенным на поверхность катализатором помещали во фторопластовую емкость с раствором-травителем, содержащим 40 % HF, 30 % H₂O₂ и H₂O в соотношении 25:10:4. Непрореагировавшее серебро и нерастворимые продукты реакции, в частности, силикат серебра удаляли в 50 % водном растворе HNO₃, затем образцы промывали в этиловом спирте.

Для нанесения никеля на структурированную поверхность Si химическим осаждением из раствора использовали два различных состава: 1) 0,1 М водный раствор NiCl₂, содержащий 37 г/л NaH₂PO₂, 26,7 г/л NH₄Cl, с добавлением водного раствора NH₃ до достижения pH = 8,9; 2) 0,1 М водный раствор NiCl₂, содержащий 30 г/л NaPH₂O₂, с добавлением янтарной кислоты до достижения pH = 4,2. Во втором случае процесс проводили при температуре раствора 80 °С.

Полученные структуры Ni/Si исследованы методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурного фазового анализа. Результаты исследования свидетельствуют о том, что химическое никелирование в кислой среде позволяет получить развитую межфазную поверхность Ni/Si, в то время как аналогичный процесс в щелочной среде ведет к частичному удалению структурированного слоя Si и в связи с этим не подходит для решения поставленной задачи.

Литература

1. Громов Д.Г., Мочалов А.И., Сулимин А.Д., Шевяков В.И. Металлизация ультрабольших интегральных схем. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2009. 277 с.
2. Pyatilova O.V., Gavrilov S.A., Dronov A.A., Grishina Y.S., Belov A.N. Role of Ag⁺ ion concentration on metal-assisted chemical etching of silicon // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 103-108.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ОДНОРОДНЫХ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ВЫСОКОГО ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Бобрева Л.А., Маслбоева С.М.

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
e-mail bobreva@chemy.kolasc.ru

Оптические элементы, изготовленные из кристаллов ниобата лития (НЛ), широко используются в нелинейной и интегральной оптике, а также в качестве материалов для фильтров на поверхностных акустических волнах и в ряде других приложений. Известно [1-3], что легирование НЛ в небольших концентрациях примесями Mg, Zn, РЗЭ и др. ведет к упорядочиванию структуры кристалла и модифицированию его свойств. Свойства легированных монокристаллов НЛ зависят от концентрации легирующего элемента и при определенных «пороговых» значениях концентрации изменения параметров происходят скачкообразно. Получение кристаллов, легированных цинком, в области, так называемых, «пороговых» концентраций (7-7.5 мол.% Zn в LiNbO_3), например, ведет к уменьшению эффекта фоторефракции не менее чем на два порядка [4]. Однородность распределения примеси в кристалле, а, соответственно, и его оптическое качество зависит от способа легирования.

Данная работа посвящена разработке технологических подходов к получению гомогенно легированной цинком шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с «пороговой» концентрацией $[\text{Zn}]=3.4\text{мас.}\%$, математическому моделированию и компьютерному прототипированию теплового узла для выращивания кристаллов НЛ с однородно распределенной примесью цинка.

Технологическая схема получения прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ описана в работах [5, 6]. Методом РФА установлено, что $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ содержит две фазы: Nb_2O_5 и ZnNb_2O_6 . Дополнительный отжиг прекурсора при 1325°C позволил получить монофазный продукт, рентгенодифракционный спектр которого соответствует соединению состава $\text{Zn}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$, изоструктурного фазе $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (орторомбической сингонии). По данным спектрального анализа прекурсор по содержанию основных катионных примесей (кроме легирующей) соответствует техническим условиям и может быть использован в синтезе шихты LiNbO_3 .

Определены условия синтеза гранулированной монофазной шихты НЛ конгруэнтного состава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$) с использованием твердого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}]=3.62\text{мас.}\%$), предварительно прокаленного при 1325°C для стабилизации его структуры. После гомогенизации смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ и Li_2CO_3 и последующей ее прокалики при 1250°C получена гранулированная шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}]=3.4\text{мас.}\%$), которая по данным РФА идентифицируется как монофазная. Средний размер гранул шихты составил 1.0 мм, насыпная плотность – 3.1-3.4 г/см³. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией подтверждено, что прекурсор и синтезированная из него шихта НЛ химически однородны по составу. Среднеквадратичное отклонение интенсивности аналитического сигнала S_r распределения легирующей примеси цинка составляет 3.93% в $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ и 2.38% в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

Вычислительный эксперимент является эффективным средством теоретического исследования при решении задач технологии получения монокристаллических материалов [7]. Существует много программ, которые дают возможность построить модель и провести над ней исследование. В данной работе для расчетов термических напряжений в кристалле ниобата лития, выращиваемого методом Чохральского из шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.4\text{мас.}\%$), использовали программный комплекс ANSYS-Fluent. Одним из преимуществ этой

программы является максимально подробное воспроизведение, в том числе визуализация, изучаемого явления и возможность анализа получаемых данных.

В предпроцессоре GAMBIT построена двухмерная и трехмерная геометрия расчетной области теплового узла. Для создания модели теплового узла в программе ANSYS-Fluent использовали уравнение модели с отдельной границей фаз (FOV), уравнение конвективного теплообмена, уравнение теплопроводности. Для определения граничных условий применяли уравнения передачи тепла от стенки в воздушный поток и передачи тепла от жидкой к твердой фазе и наоборот. При постановке задачи граничных условий в программе ANSYS-Fluent выставили значения физических свойств применяемых материалов в конструкции теплового узла.

На основании разработанной модели теплового узла для роста кристалла проведена серия вычислительных экспериментов и получены графики объемного распределения изотерм внутри кристалла.

Произведен расчёт термических напряжений в кристалле НЛ:Zn. Установлено, что значение вертикального градиента в кристалле не превышает $55\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$, горизонтального градиента - не превышает $75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$. Подобный градиент позволяет вырастить кристалл НЛ из шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.4\text{ мас.}\%$) без механических растрескиваний.

Смоделированную зону теплового узла в программном комплексе ANSYS-Fluent использовали в реальных условиях для роста кристаллов ниобата лития с «пороговой» концентрацией $\sim 7\text{ мол.}\%$ Zn. Из легированной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.4\text{ мас.}\%$) методом Чохральского выращены прозрачные бесцветные монокристаллы НЛ весом 280 г, диаметром 40 мм, с длиной цилиндрической части 40 мм.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука. 1975. 224 с.
2. Volk T. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin. Springer. 2008. 250 p.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука. 2003. - 255 с.
4. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4, С. 612-617.
5. Маслбоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цветные металлы. № 5. 2012. С. 89-92.
6. Маслбоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. Гомогенные твердые прекурсоры $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{PЗЭ}$). Saarbrucken: Lambert Academic Publishing. 2014. 104 с.
7. Ремизов И.А. Численное моделирование радиального распределения примеси в неизотермическом расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского // Неорганические материалы. 1984. Т.20. №10. С. 1633-1639.

α -MnO₂ ДОПИРОВАННЫЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Бойцова О.В.^{1,2}, Баранчиков А.Е.¹

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

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

boytsova@gmail.ru

Процесс восстановления кислорода тщательно изучается с теоретической и экспериментальной сторон как ключевой процесс в энергетически важных устройствах, в том числе аккумуляторах (цинк-воздушные, литий-воздушные) и топливных элементах. Традиционно окисление кислорода катализируется материалами платиновой группы, халькогенидами и сложными оксидами, отличающимися высокой стоимостью и ограниченной областью применения. Над поисками и изучением альтернативных материалов работает ни мало научных групп. Среди наиболее перспективных – оксидные материалы на основе полиморфов MnO₂. В настоящей работе исследован эффект изменения электрохимической активности и селективности α -MnO₂ в реакции восстановления кислорода в зависимости от введенного иона переходного металла (Fe, Ni, Co).

α -MnO₂ был получен методом гидротермального синтеза с участием микроволнового воздействия на кислый раствор перманганата калия и нитрита натрия в течение 25 минут при температуре 120°C [1-2]. Модифицированные образцы были получены добавлением в исходную смесь соответствующего количества нитрата кобальта, нитрата железа и нитрата никеля (8% масс.). Структура, состав и микроструктура порошков были исследованы с помощью методов рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионного анализа и электронной микроскопии, соответственно. Состав образцов также подтвержден результатами фотоэлектронной спектроскопии. Локальная структура определена методом EXAFS (Brookhaven National Laboratory). Активность восстановления кислорода определялась из линейных вольтамперограмм. Измерения проводились в растворе 0.1NaOH в системе с вращающимся дисковым электродом.

Все полученные материалы на основе α -MnO₂ представляют собой нанонити с квадратным сечением 15-30 нм и длиной около 1-2 мкм, преимущественно растущие вдоль кристаллографической оси c. При измерении электрохимических свойств все порошки показали активность в реакции восстановления кислорода. Материал без добавок проявляет большую активность при высоких потенциалах (0.8V), в области низких потенциалов более активными и селективными являются катализаторы, содержащие примеси ионов переходных металлов, что значительно определяется локальной структурой.

Работа была выполнена при поддержке гранта №14-29-04100.

Литература

1. Boytsova O.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. Nanocrystalline Manganese Dioxide Synthesis by Microwave Hydrothermal Treatment // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. No. 5. pp. 546–551
2. Коротков Р.Ф., Баранчиков А.Е., Бойцова О.В., Иванов В.К.. Синтез нанокристаллического бирнессита и криптомелана методом гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии. 2015. том 60. №11. с. 1419-1424

$$2bn = m\lambda$$

Спектры пропускания были получены с использованием комплекса «Эллипс-1881А». Используя данные спектра поглощения, были рассчитаны толщина пленок и рассчитан край оптической зоны поглощения в зависимости от количества циклов.

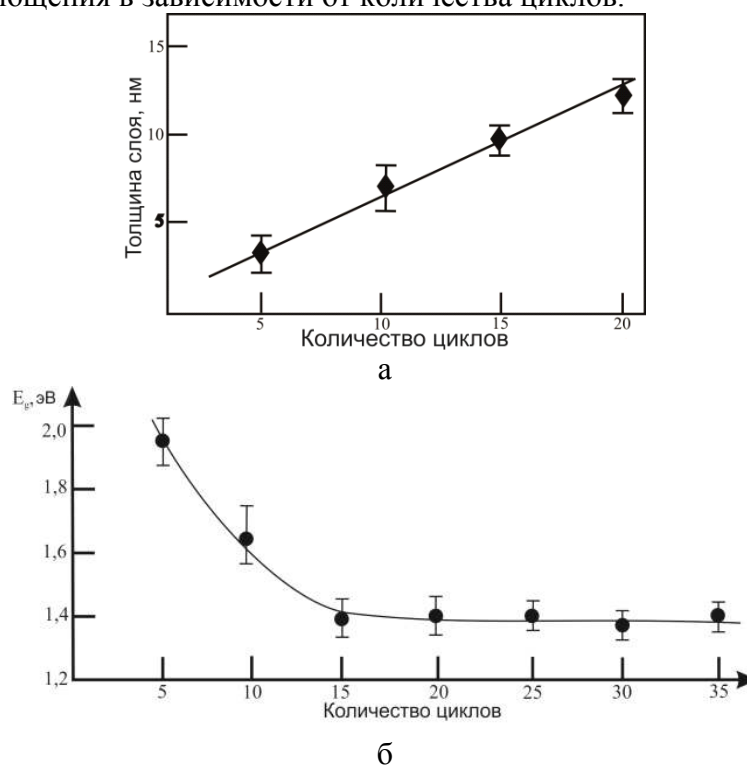


Рис. 2. График зависимости толщины осажденного слоя (а) и зависимости ширины запрещенной зоны (б) от количества циклов осаждения для пленки In_2Se_3

Установлено, что толщина формируемых пленок монотонно возрастает прямо пропорционально количеству циклов, а скорость роста соответствует формированию монослоя за один цикл. Ширина запрещенной зоны полученных пленок достигает значения ширины запрещенной зоны объемного материала 1,4 эВ при толщинах 10-13 нм, что соответствует проведению 15 и более циклов молекулярного наслаивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 11.2551.2014/К).

Литература

1. Lee, H., Wang, M., Chen, P., Gamelin D.R., Zakeeruddin S.M., Gratzel M., Nazeeruddin Md. K. Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process // Nano Lett. -2009. - Vol. 9. - No. 12. - P.4221-4227.
2. Гаврилов С.А., Железнякова А.В., Редичев Е.Н., Попенко Н.И. Влияние состава растворов прекурсоров на оптические свойства пленок In_2S_3 , осажденных ионным наслаиванием // Изв. вузов. Электроника. – 2010. – №2(82) – С. 10 – 17.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ И ЖЕЛЕЗА

Борукаева И.А., Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.

ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.

Бербекова, химический факультет, Нальчик, Россия

inna.borukaeva@mail.ru

Наиболее динамично развивающейся сферой потребления соединений РЗМ является производство постоянных магнитов. Коммерческое производство постоянных магнитов на их основе началось в 1970г. И вызвало революционные преобразования во многих отраслях промышленности вследствие внедрения в технологические процессы мощных и высокостабильных магнитов с высокими характеристиками.

Интенсивное развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойствами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды — соединения металлических элементов. Среди них встречаются соединения с низкими температурами образования и температурами плавления, превышающими 2273К, полупроводники и сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью при повышенных температурах и уникальным свойством «эффекта памяти». В настоящее время мы являемся свидетелями все возрастающего использования этих соединений для практических нужд. Так, например, известно широкое применение алюминидов циркония, титана, никеля в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, атомной энергетике и для создания изделий и защитных покрытий новой техники.

Однако существующие в настоящее время методы получения интерметаллидов являются далекими от совершенства. Они характеризуются значительными энергетическими затратами, сложностью и многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество материалов по чистоте. Все это настоятельно требует создания и разработки прогрессивных методов и технологий их получения, так как именно технологиям принадлежит решающая роль в ускорении научно-технического прогресса [1-3].

Большими возможностями в этом плане обладают методы высокотемпературного электрохимического синтеза осуществляемые в расплавленных средах.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и железа проводили в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3$ с концентрациями хлорида гольмия 0,5÷2,5 мол.%. Анодом и одновременно источником железа являлась железная пластинка. Начальная катодная плотность тока менялась в интервале 3,0-4,0 А/см². При гальваностатическом электролизе истинное значение плотности тока известно только в начальный период времени, т.к. в ходе электролиза существенно меняется площадь катода. Но однозначно можно сказать, что с увеличением плотности тока увеличивается дисперсность порошка. Продолжительность электролиза 60 мин, температура 973 К.

В результате электролиза на вольфрамовом катоде выделяется мелкодисперсный порошок интерметаллидов гольмия и железа. После остывания расплава целевой продукт извлекается из нее и идет на дальнейшую отмывку. Отмывку полученного порошка от солевой фазы расплава проводится методом многократной декантации дистиллированной водой и магнитной сепарацией. Отмытый порошок промывается небольшим количеством этилового спирта и в дальнейшем помещается в сушильный шкаф для осушки.

Полученные в чистом виде порошки интерметаллидов гольмия с железом подвергаются идентификации рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентными методами. Результаты полученные рентгенофазовым методом приведены в табл. 1. и на рис. 1.

Таблица 1

Результаты гальваностатического электролиза расплава KCl-NaCl-HoCl₃.
Продолжительность электролиза 60 мин. Анод – Fe – пластинка. T = 973 K, S=1,5 см².

№	С(HoCl ₃) мол. %	Фазовый состав	Объемная доля частиц до 100 нм
1	0,5	Fe, Fe ₂ O ₃ , HoFe ₂	17%
2	1,0	Fe, Fe ₂ O ₃ , HoFe ₅ , HoFe ₂	31%
3	1,5	HoFe ₅ , HoFe ₂	55%
4	2,0	Ho ₂ O ₃ , Ho, HoFe ₅ , HoFe ₂	48%
5	2,5	Ho ₂ O ₃ , HoFe ₅	27%

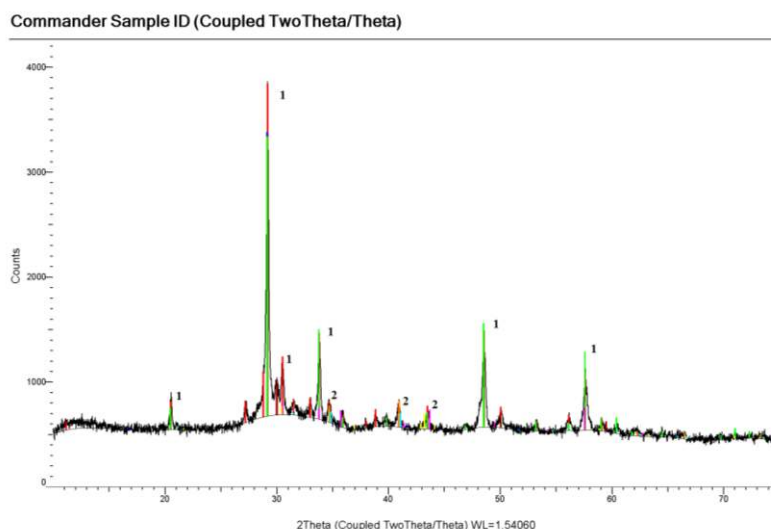


Рис. 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава KCl-NaCl-HoCl₃ на вольфрамовой электроде с растворимым железным анодом. С (HoCl₃) = 1,5 мол.%. $i_k = 2 \text{ A/cm}^2$. T = 973 K. S = 1,5 см². Стандартные линии: 1 – HoFe₅; 2 – HoFe₂.

Полученные результаты по рентгенофазовому анализу и лазерному дифракционному анализу размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных устойчивых фаз интерметаллидов гольмия с железом (HoFe₂, HoFe₅) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 55% частиц до 100 нм).

Литература

1. Бигаева И.М., Агаева Ф.А. Магнитные свойства интерметаллических соединений с металлами триады железа. Владикавказ, 2014. С. 97-126.
2. Салахитдинова М.К. Магнитные свойства интерметаллических соединений гольмия с элементами группы железа и индием при высоких температурах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташент. 2000. с. 16.
3. Белов К.П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения – новые магнитные материалы для техники. Соросовский образовательный журнал, №1. 1996. С. 94-99.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАДСОРБЕНТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН

Бурмистрова Н.Н., Алёхина М.Б., Иванова Е.Н., Конькова Т.В.

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

Burmistrova.natasha1994@yandex.ru

При адсорбционном разделении воздуха на цеолитах возникает проблема очистки продукционного кислорода от примеси аргона [1]. В связи с необходимостью получения кислорода высокой чистоты (более 95%) актуальной задачей в настоящее время является подбор эффективного адсорбента, селективного по отношению к аргону.

В предыдущих работах были исследованы адсорбционные способности по макрокомпонентам воздуха различных адсорбентов, в том числе и глин, пилларированных алюминием [2,3]. Перспективными адсорбентами для концентрирования аргона и его выделения из воздуха оказались пилларированные глины, получаемые на основе природных глинистых минералов и полигидроксокатионов металлов. К таким природным глинам относится монтмориллонит, представляющий собой алюмосиликат из группы бетонитов, обладающий свойствами природных наноразмерных частиц [4].

В качестве исходного материала в работе использовалась глина Таганского месторождения (Восточный Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-98 мас. %. Для модифицирования были использованы частицы размером 0,25-0,5 мм. Для определения оптимальных условий модифицирования был реализован план Плакетта – Бермана. Рассматривалось влияние пяти факторов на коэффициент разделения смеси аргон – кислород (таблица 1).

Таблица 1. План Плакетта – Бермана в натуральном масштабе

№ опыта	Соотношение Al^{3+}/OH^{-}	Температура ионного обмена, °С	Температура сушки, °С	Температура прокаливания, °С	Соотношение Al^{3+}/Cr^{3+}
	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
1	1:2,4	25	85	400	0
2	1:2,4	75	25	550	0
3	1:2,0	75	85	400	1
4	1:2,4	25	85	550	0
5	1:2,4	75	25	550	1
6	1:2,4	75	85	400	1
7	1:2,0	75	85	550	0
8	1:2,0	25	85	550	1
9	1:2,0	25	25	550	1
10	1:2,4	25	25	400	1
11	1:2,0	75	25	400	0
12	1:2,0	25	25	400	0

Приготовление интеркалирующего раствора заключалось в проведении гидролиза 0,2М раствора хлорида алюминия и смеси 0,2М растворов хлорида алюминия и нитрата хрома в соотношении 1:1 путем капельного введения щелочи NaOH.

Таблетирование образцов глин перед прокаливанием осуществлялось методом сухого формования в гидравлическом прессе Crush IR (РТКЕ Technologies) без связующего при

давлении 300 кг и 780 кг. Полученные в процессе формования таблетки дробились на частицы, и отбиралась фракция 1,0-2,0 мм, далее проводилась термообработка при температурах 400-550 °С.

Для всех образцов были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К на автоматической объемной вакуумной установке Nova 1200e (США). На основании полученных изотерм, имеющих выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов, были определены текстурные характеристики образцов (таблица 2).

Таблица 2. Текстурные характеристики образцов пилларированных глин и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород

№ образца	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	W_0 (по Д-Р), см ³ /г	E_0 , кДж/моль	Коэффициент разделения
				Ar/O ₂
1	243,4	0,12	15,10	0,75
2	268,0	0,13	14,51	1,2
3	192,2	0,09	11,98	1,1
4	235,8	0,12	12,98	1,6
5	246,6	0,12	11,86	1,0
6	237,2	0,12	13,53	0,9
7	183,9	0,09	14,54	1,2
8	95,0	0,04	10,95	0,7
9	203,8	0,10	12,23	1,3
10	195,6	0,10	13,75	1,0
11	209,0	0,10	14,59	1,2
12	230,8	0,12	14,41	1,2

Из изотерм адсорбции азота был определен также эффективный радиус микропор модифицированных образцов глин, величина которого составила 0,9 - 1 нм.

В результате измерения величин адсорбции по кислороду и аргону волюмометрическим методом, были рассчитаны коэффициенты разделения смеси, как соотношения констант Генри. Как видно из таблицы 2, наибольший коэффициент разделения смеси аргон – кислород был получен на образце №4.

Литература

1. Алёхина М.Б., Конькова Т. В. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестник Воронежского госуд. ун-та. 2011. N 2. С. 67 -74.
2. Вахрушева Е.М., Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на цеолитах и минеральных адсорбентах.// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVII, № 7 (147). - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – С. 80-84.
3. Иванова Е.Н., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Конькова Т.В. Модифицирование монтмориллонитовой глины для адсорбционного разделения воздуха // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVIII, № 6 (155). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – С. 19-22.
4. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно – активированных монтмориллонитов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева): сб. науч. тр. Т. LI, № 4. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – С. 69-75.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Бутова М.В., Саприна В.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
visaprina@gmail.com

В настоящее время в науке, особенно в биомедицинских и фармацевтических отраслях, растёт интерес к биологически совместимым аэрогелям как к системам доставки лекарственных средств. Вследствие наличия большой площади удельной поверхности, биологической деградируемости и биологической совместимости, аэрогели имеют большие перспективы в применении их в качестве матриц-носителей для доставки лекарственных средств, поскольку стабильность и кинетика высвобождения препаратов могут быть значительно улучшены при загрузке их в аэрогелевые матрицы-носители. Для применения аэрогелей в фармацевтической промышленности чрезвычайно важны такие параметры, как биологическая совместимость и биodeградируемость. Аэрогели, полученные на основе диоксида кремния, биологически совместимы, но не биodeградируемы. Требованиям, приведённым выше, соответствуют аэрогели, полученные из органических материалов [1, 2].

Были получены аэрогели на основе альгината, гибридные аэрогели на основе альгината и хитозана и альгината с добавлением различных полимеров, таких как Poloxamer 188, Carbopol 940, Carbopol 974, Eudragit L 100, Eudragit RS 100, Pluronic p123, а также протеиновые аэрогели и композиционные аэрогели на их основе, а именно аэрогели на основе протеина и бета-циклодекстрина и протеиновые аэрогели с альгинатным покрытием. На рис. 1. и рис. 2. приведены результаты сканирующей электронной микроскопии некоторых из указанных выше аэрогелей. Как видно по фотографиям, полученные аэрогели обладают развитой поверхностью и высокой пористостью. По данным азотной порометрии удельные площади поверхности полученных аэрогелей варьируются от 305 до 420 м²/г.

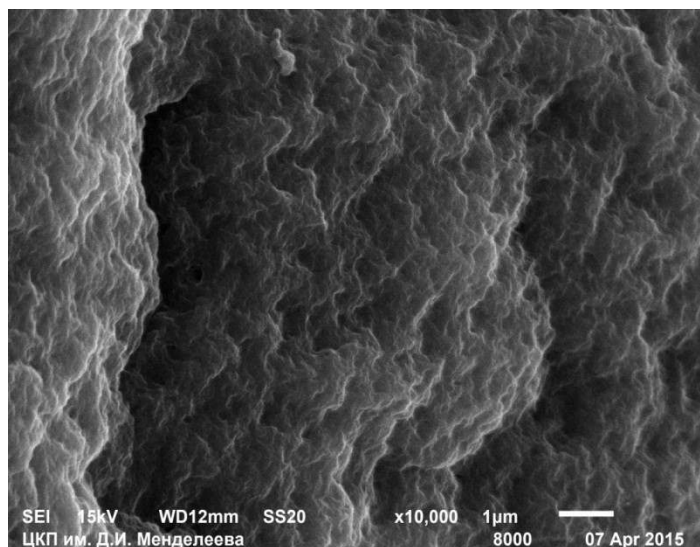


Рис. 1. Результаты СЭМ частиц аэрогеля (Альгинат + Pluronic)

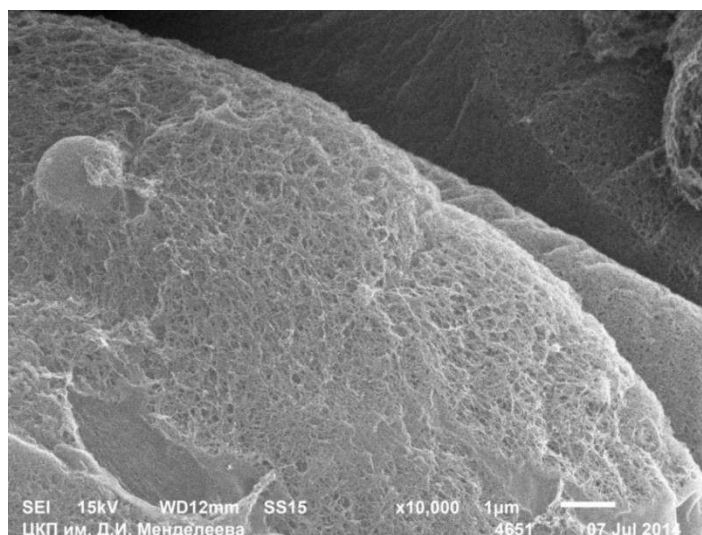


Рис. 2. Результаты СЭМ микросферических частиц аэрогеля на основе альгината

Для проведения процесса адсорбции активного вещества в аэрогели в сверхкритических условиях применяется реактор высокого давления. В качестве активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) для загрузки в различные аэрогелевые матрицы были выбраны следующие активные вещества: ибупрофен, артемизинин, ментол, фенил-изотиоционат, фенитол-изотиоционат. В таблице 1 приведены данные о величине загрузки выбранных активных веществ в полученных аэрогелевые матрицы.

Таблица 1. Адсорбция активных веществ в различные аэрогелевые матрицы

Аэрогель	Активное вещество	Загрузка, %
Микросферические частицы аэрогеля на основе альгината	Ибупрофен	30,15
Аэрогель на основе альгината и хитозана	Ментол	88,5
Протеиновый аэрогель с альгинатным покрытием	Фенитол-изотиоционат	21,73
Протеиновый аэрогель с добавлением бета-циклодекстрина	Фенол-изотиоционат	15,89

По приведённым в таблице 1 данным о величине загрузки активных веществ в полученные аэрогелевые матрицы можно сделать вывод, что аэрогели на основе биополимеров имеют большие перспективы в качестве систем доставки лекарственных средств.

Литература

1. García-González C.A., Alnaief M., and Smirnova I. Polysaccharide-based aerogel – Promising biodegradable carriers for drug delivery system // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86. pp. 1425-1438.
2. Alnaief M., Alzaitoun M. A., Garcia-Gonzalez C. A., Smirnova I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 84, № 3. – P. 1011-1018.

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА СУЛЬФАТА БАРИЯ

Бывальцев Е.А. , Пудова Н.Е.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
pudova.nataliya@mail.ru

Одной из примесей, образующих отложение на поверхности мембран в мембранных процессах водоподготовки, является сульфат бария, имеющий весьма низкую растворимость в воде. Осаждение этой примеси приводит к снижению производительности оборудования, а зачастую к выходу мембран из строя. Одним из решений данной проблемы является использование антискалантов или ингибиторов осадкообразования - препаратов, снижающих скорость образования осадка и делающих его структуру более удобной для удаления [1]. Данная проблема может представлять интерес и при синтезе нанofункциональных материалов.

Нами было изучено влияние на процесс осаждения сульфата бария ряда антискалантов, успешно подавляющих образование осадков других малорастворимых соединений.

Для контроля процесса осадкообразования сульфата бария была выбрана микроскопическая методика. Ее суть состоит в создании условий, способствующих образованию осадков, выпадающих в реальном режиме [2]. С этой целью создаются пересыщенные по соответствующим соединениям растворы. Процесс образования осадка контролируется микроскопически с выводом изображения на экран компьютера. Для изучения процесса осадкообразования сульфата бария готовились его растворы с различными концентрациями путем одновременного сливания растворов сульфата калия и хлорида бария и перемешиванием раствора в течение 30 секунд с помощью магнитной мешалки. Фотографии полученного осадка переводили в черно-белую палитру и с помощью программы Arfill ink определяли % заполнения фотографии цветом. На рисунке 1 представлена зависимость количества осадка сульфата бария от концентрации раствора.

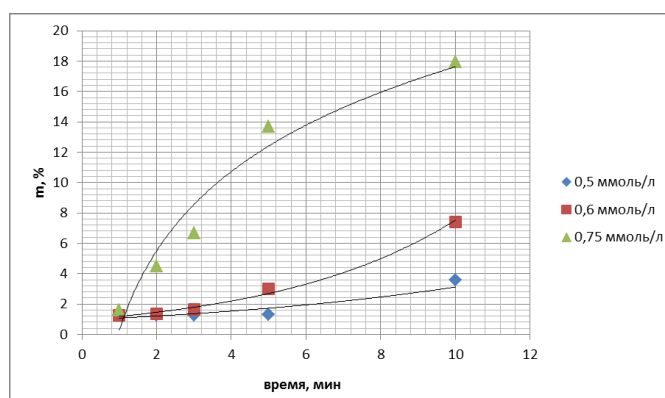


Рис. 1. Зависимость кол-во осадка от времени при различных концентрациях $BaSO_4$.

В результате проведенных экспериментов были выбраны условия получения осадка и контроля процесса микроскопическим методом, представленные в таблице 1.

Далее было изучено влияние антискалантов на осаждение сульфата бария. В качестве ингибиторов были выбраны препараты Genesys LF, эффективно себя показавший в предыдущих исследованиях, антискалант АКВА-ИС-3, являющийся отечественным аналогом Genesys LF, и широко используемый отечественный ингибитор Акварезалт-1030.

Изучение влияния ингибиторов осадкообразования на осаждение сульфата бария проводилось при концентрации каждого препарата 4 мг/л (рис. 2).

Таблица 1. Выбранные условия контроля процесса осадкообразования.

№	Параметр	Значение параметра
1	Состав осадка	BaSO ₄
2	Концентрация	0,75 ммоль/л
3	pH	6,25
4	Степень увеличения микроскопа	220
5	Предварительное перемешивание	30 сек
6	Время фотографирования	10 мин

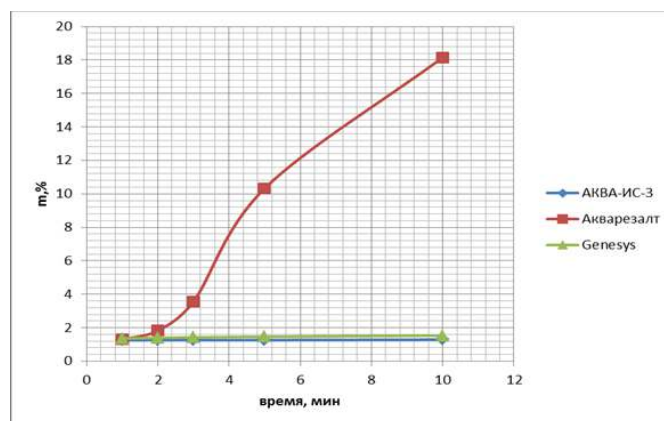


Рис. 2. Зависимость количества осадка от времени с использованием антискаланта при концентрации BaSO₄, равной 0,75 ммоль/л

В результате экспериментов по изучению влияния антискалантов на осаждение сульфата бария показано, что ингибиторы Genesys LF и АКВА-ИС-3 достаточно эффективно справляются с осаждением сульфата бария, предотвращая его осаждение из сильно пересыщенного раствора. Ингибитор Акварезалт - 1030 при дозе 4 мг/л практически не оказывает влияния на количество осадка BaSO₄.

Литература

1. Пантелеев А. А., Рябчиков Б.Е., О.В. Хоружий и др. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке.- М.: ДеЛи плюс, 2012 - 429с.
2. Жога А.В., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXVII, №7 (147) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – с.84-90.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂

Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю.

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

bidanov.dmitry@yandex.ru

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, так называемые эмульсии Пикеринга, в последние годы вызывают значительный интерес среди исследователей. В первую очередь это связано с чрезвычайно высокой устойчивостью данных систем и возможностью их применения в различных областях промышленности. Особый интерес представляют эмульсии, стабилизированные наночастицами SiO₂. Поскольку НЧ SiO₂ являются биосовместимыми и могут быть использованы при производстве косметических и фармацевтических препаратов.

В нашей работе было исследовано влияние концентрации дисперсной фазы на устойчивость эмульсий "масло-в-воде", стабилизированных наночастицами SiO₂.

Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), Ludox CL (30 мас.% суспензия SiO₂ в воде, Aldrich), додецилсульфат натрия (98,5%, Sigma), Tween 80 (95%, Sigma-Aldrich), NaCl (Химмед, ХЧ), бидистиллированная вода. В качестве водной фазы использовался боратный буферный раствор (Na₂B₄O₇ – NaOH), содержащий NaCl. pH буферного раствора был равен 11. Концентрация NaCl в водной фазе увеличивалась от 1,3 до 1,8 мас.% с ростом концентрации дисперсной фазы. В качестве дисперсной фазы было использовано углеводородное масло, концентрация которого в эмульсиях варьировалась от 5 до 25 об.%. Для стабилизации эмульсий применялись как наночастицы SiO₂ (Ludox CL), так и поверхностно-активные вещества: додецилсульфат натрия, Tween 80. Концентрация наночастиц SiO₂ во всех эмульсиях составляла 1,2 об.%. Суммарная концентрация ПАВ – 0,22 об.%. Молярное соотношение додецилсульфата натрия к Tween 80 было равно 5,7.

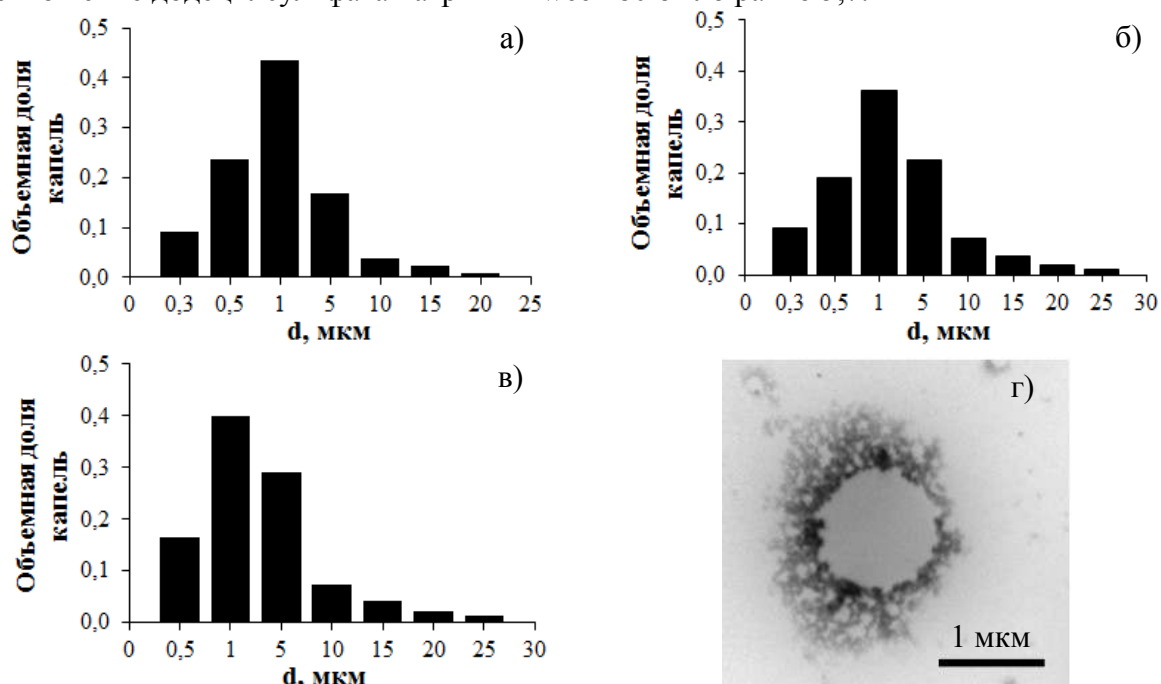


Рис. 1. Распределения капель по размерам в эмульсиях с концентрацией дисперсной фазы: 5 (а), 15 (б), 25 об.% (в), ПЭМ изображение капли в эмульсии, содержащей 25 об.% дисперсной фазы (г)

Стабилизированные диоксидом кремния эмульсии "масло-в-воде" получали следующим образом. К суспензии наночастиц SiO₂ Ludox CL добавляли буферный раствор, додецилсульфат натрия, Tween 80 и водный раствор NaCl – pH полученной смеси был равен 9. Далее добавлялось углеводородное масло, полученную систему перемешивали со скоростью 3000 об/мин в течение 10 мин.

Гистограммы распределения капель дисперсной фазы по размерам в эмульсиях, содержащих 5, 15 и 25 об.% масла приведены на рис. 1. На представленных гистограммах видно, что наибольшая доля капель в эмульсиях имела диаметр 1 мкм. Увеличение концентрации углеводородного масла и NaCl в эмульсиях приводило к снижению доли мелких капель. Вероятно, это связано с изменением ионной силы дисперсионной среды и образованием более крупных агрегатов наночастиц SiO₂, адсорбированных на межфазной границе. На рис. 1 г приведено ПЭМ изображение капли в эмульсии, содержащей 25 об.% дисперсной фазы. Данное изображение свидетельствует о том, что стабилизация происходит не за счёт образования упорядоченного слоя наночастиц на поверхности капель, а в результате адсорбции разветвлённых агрегатов.

При окончании перемешивания эмульсий происходило постепенное отслаивание части водной фазы (рис. 2), прекращавшееся спустя примерно 70 часов в образцах, содержащих 15 – 25 об.% дисперсной фазы, и 150 часов в образцах с концентрацией дисперсной фазы 5 – 10 об.%.

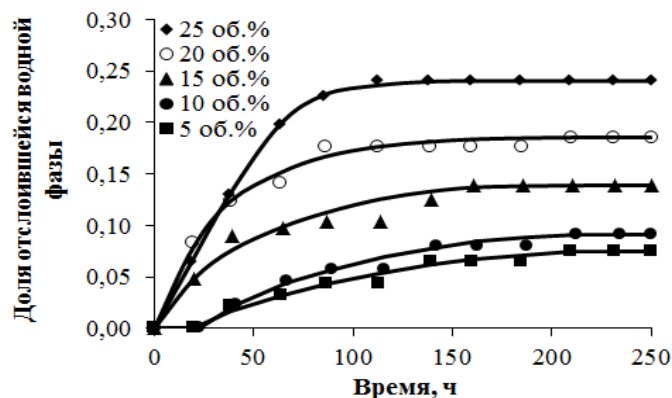


Рис. 2. Зависимость доли отслоившейся водной фазы в эмульсиях с разной начальной концентрацией дисперсной фазы от времени

Из представленных зависимостей видно, что при увеличении концентрации углеводородного масла с 5 до 25 об.% доля отделявшейся водной фазы в эмульсиях возрастала. с 0,08 до 0,25 (от общего содержания водной фазы). Данные об изменении концентрации дисперсной фазы после прекращения расслаивания эмульсий приведены в таб. 1.

Таблица 1. Концентрация дисперсной фазы после концентрирования эмульсий

Начальная концентрация дисперсной фазы, об.%	5	10	15	20	25
Концентрация дисперсной фазы после концентрирования, об.%	6,9	14,9	25,1	35,5	51,0

Таким образом, с течением времени происходило концентрирование эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO₂, приблизительно в 1,4 – 2,0 раза.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания и проекта № 16.962.2014.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ И ВАНАДИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ИОНИТАМИ НА СТИРОЛЬНО-АКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ

Ванин И.А.¹, Трошкина И.Д.¹, Балановский Н.В.², Нве Шван У¹, Шиляев А.В.¹, Субботина Т.Е.¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

²АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия
tid@rctu.ru

В настоящее время максимальное извлечение элементов из растворов определяется не только экономической целесообразностью получения ценных продуктов, но и экологической безопасностью процесса [1–3].

Целью работы является получение сорбционных характеристик наноструктурированных ионитов на стирольно-акрилатной основе при извлечении ванадия и рения из сернокислых растворов и апробация ионита, обладающего лучшими параметрами, для извлечения ванадия и рения из растворов, моделирующих продуктивные растворы подземного выщелачивания полиметалльных руд [3].

В работе использовали наноструктурированные азотсодержащие иониты, отличающиеся типом функциональных групп и структурой. По сравнению с известными синтетическими ионитами наноструктурированные иониты отличаются повышенной емкостью, полнотой извлечения целевых компонентов и улучшенной кинетикой сорбционных процессов, а также обладают повышенной прочностью, термостабильностью и меньшей набухаемостью.

Исследуемые сорбенты синтезированы в АО ВНИИХТ (разработчики Балановский Н.В., Зорина А.И.).

Типичное распределение пор по размерам, полученное с использованием ртутного порозиметра Pascal 140, в одном из изучаемых ионитов – Россион-62 показано на рис. 1, из которого видно, что преобладающий размер пор составляет 4–60 нм.

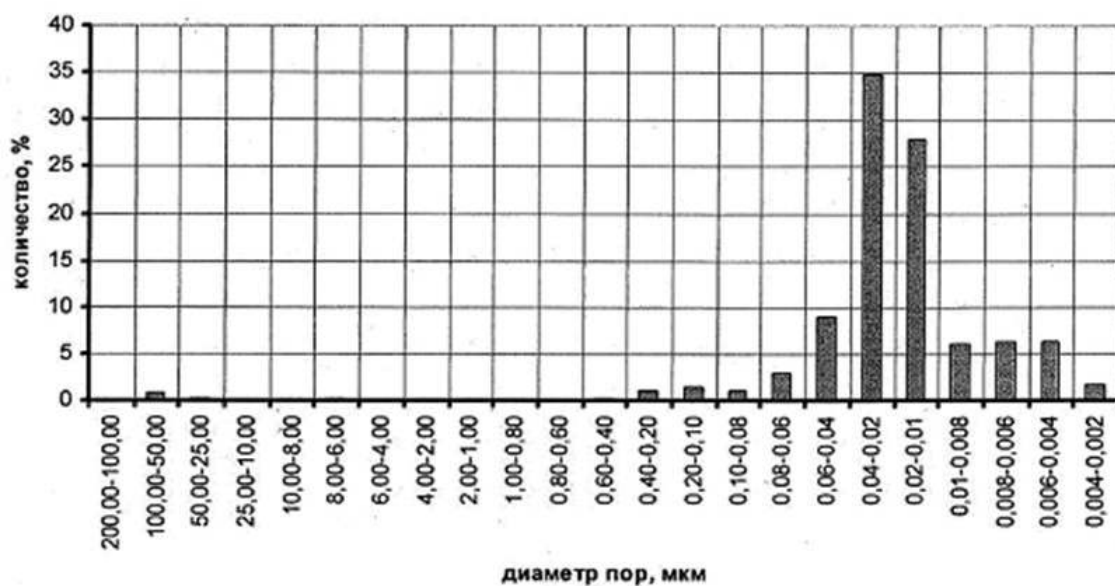


Рис. 1. Распределение пор по размерам в наноструктурированном ионите на стирольно-акрилатной основе.

Структуру ионита, который состоит из микрогранул размером 200–400 нм, отражает рис. 2 (фотография сделана с использованием электронного растрового сканирующего

микроскопа Camscan 4 с аналитическим энергодисперсионным спектрометром Link CRC-07 PR Cambridge).

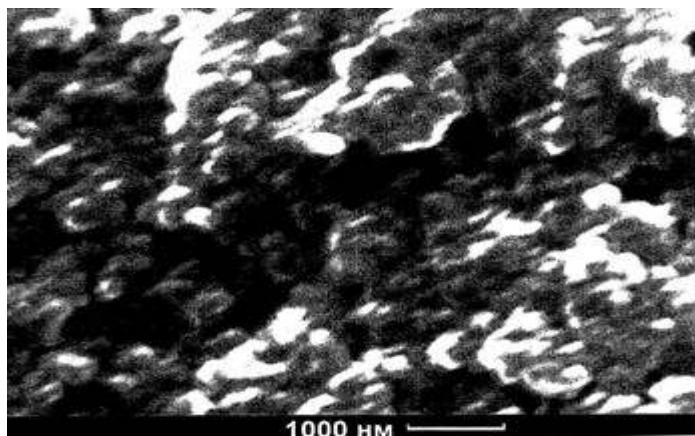


Рис. 2. Микрофотография сферических микрогранул ионита.

Сорбцию ванадия и рения проводили при комнатной температуре из модельных сернокислых растворов ионитами различного состава в статических условиях при соотношении фаз сорбента и раствора 1 : 1000 (г : мл). Концентрация рения в растворе (рН 2) составляла 20 мг/л, ванадия (в пересчете на пентоксид ванадия) – 355 мг/л, сульфат-ионов – 30 г/л. Содержание ванадия и рения в модельном растворе определяли фотометрическим методом.

Наилучшие показатели сорбции ванадия из модельных растворов были получены для ионитов Р-62 и Р-511, сорбционная емкость которых составила 268,4 мг V_2O_5 /г и 298,9 мг V_2O_5 /г (степень извлечения – 86,8 % и 84,2 % соответственно). Наибольшая емкость по рению наблюдалась при сорбции ионитами В-62 и В-510 – 16,6 мг/г и 16,1 мг/г (степень извлечения – 83,2 % и 80,6 % соответственно).

Кинетика сорбции рения и ванадия, изученная в условиях ограниченного объема раствора, характеризуется высокими значениями коэффициентов диффузии.

Таким образом, отечественные иониты на стирольно-акрилатной основе с преимущественным размером пор в нанометровом диапазоне могут быть рекомендованы для извлечения ванадия и рения при комплексной переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд.

Литература

1. Бесков В.С., Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 336 с.
3. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др; под ред. Н. П. Лаверова. М.: Изд. Академии горных наук, 1998. 446 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНОЙ НАНОСИСТЕМЫ ИК-ПВС/Fe-Co

Васильев А.А.¹, Муратов Д.Г.²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
raver.vasiljev@mail.ru

Возросший в последнее десятилетие интерес исследователей к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения. Изучение особенностей формирования таких материалов, структурных характеристик и функциональных свойств наносистем в зависимости от условий получения является важной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой и, как следствие, их свойствами.

Целью данной работы было получение и исследование фазообразования, морфологии, дисперсности и магнитных свойств наночастиц твердого раствора FeCo, диспергированных в ИК-пиролизованной матрице поливинилового спирта (ПВС), в зависимости от интенсивности ИК-отжига.

Металл-углеродные наносистемы получались в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе 5 %-ого раствора поливинилового спирта и гидронитратов железа и кобальта ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при 5 температурах (300, 400, 500, 600, 700 °С) в соотношении металлов Fe : Co = 1 : 1 (мольное). А затем при температуре 700 °С в различных соотношениях Fe : Co (9 : 1, 3 : 1, 1 : 3, 1 : 9).

Пиролиз проводился в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига [1]. ИК-отжиг осуществлялся в двухстадийном режиме: предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °С по 15 мин, в ходе которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПВС, и основной отжиг в атмосфере аргона при требуемой температуре ИК-отжига. Время основного отжига при фиксированной температуре составляло 2 мин.

Результат элементного анализа, проведенного на рентгеновском аналитическом микроскопе RAM-30μ, показал, что образцы, полученные в соотношении компонентов 1 : 1, близки к элементному составу 50 : 50.

Для исследования фазового состава и структурных характеристик использовался рентгеновский дифрактометр «Дифрей – 401» на Cr-Kα излучении с фокусировкой по Брегу-Брентано. Установлено, что твердый раствор FeCo с ОЦК-решеткой формируется, начиная с 400 °С. Металлическая фаза образцов, полученных при 600 и 700 °С, состоит только из твердого раствора FeCo.

Морфология исследовалась методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронных микроскопов JEM-1011 и JSM 6700F, соответственно (Рисунки 1). Определено, что наночастицы FeCo имеют форму, близкую к сферической, средний размер 7 – 12 нм и равномерно распределены в углеродной матрице. Построение гистограмм осуществлялось по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях (Рисунок 2, а).

В исследовании использовался также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных (Рисунок 2, б) [2].

Магнитные характеристики наночастиц FeCo определялись на вибрационном магнитометре ВМА-1 при комнатной температуре. В основе метода лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. С ростом температуры ИК-отжига наблюдается рост коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, что обусловлено изменением фазового состава и формированием твердого раствора FeCo [3].

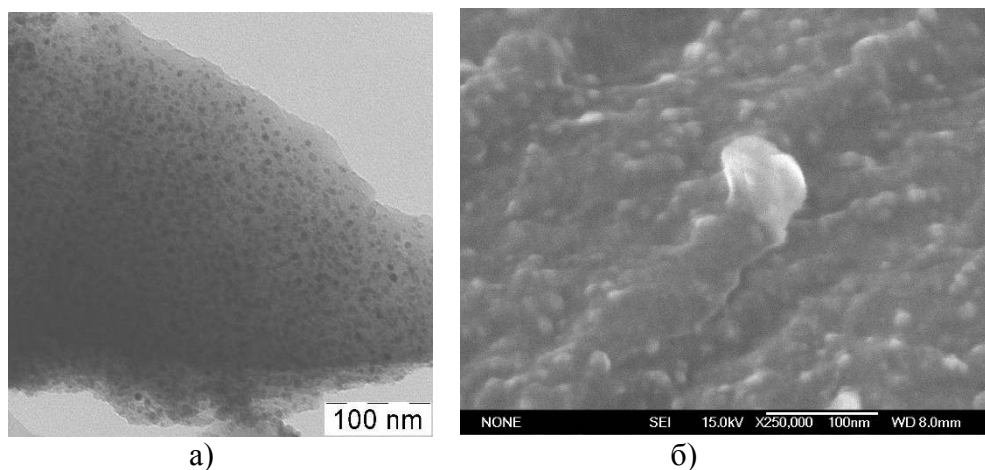


Рис. 1. а) ПЭМ-микрофотография образца ИК-ПВС/Fe-Co, полученного при 500 °С, б) СЭМ-микрофотография образца ИК-ПВС/Fe-Co, полученного при 600 °С

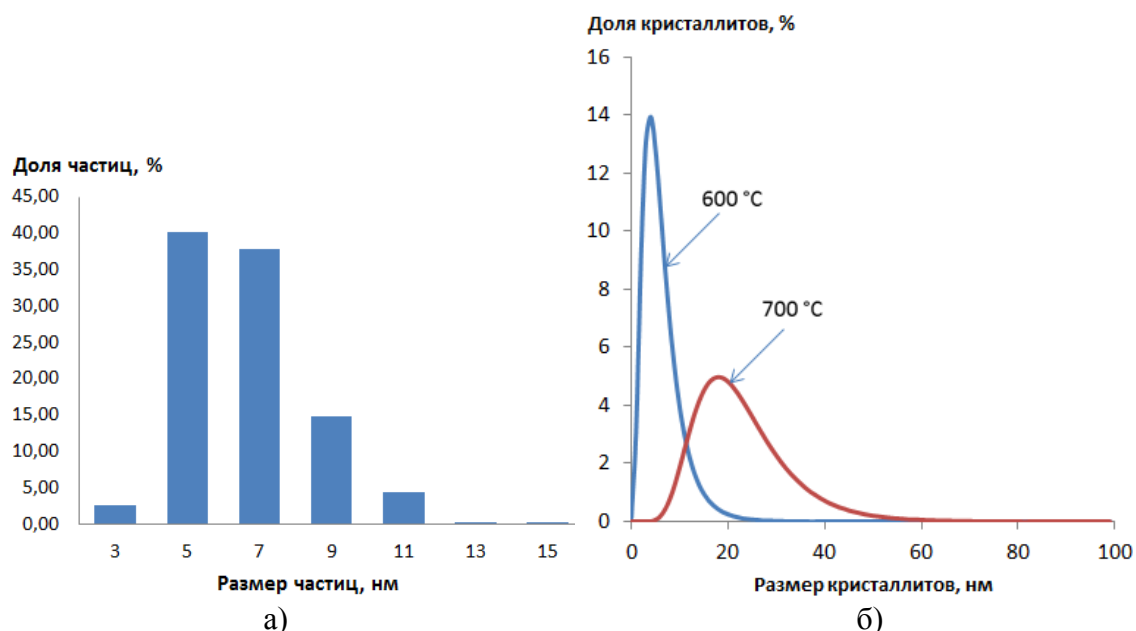


Рис. 2. а) Гистограмма распределения частиц FeCo по размерам образца, полученного при 600 °С, б) Распределение кристаллитов по размерам

Литература

1. Земцов Л.М. Карпачева Г.П. Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48 А. – С. 977.
2. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды: Методы рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов: Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 60 с.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтосодержащих наночастиц. // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1287 – 1302.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МЕТКИ

Васильева Э.А., Гайнанова Г.А., Миргородская А.Б., Ибрагимова А.Р., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань,
Россия
Vasilievaelmira@mail.ru

Полиэлектролитные капсулы, формируемые поочередным осаждением противоположно заряженных полиэлектролитов, являются объектам повышенного интереса в различных областях: медицина, генная инженерия, косметическая, пищевая, сельскохозяйственная промышленность. Процесс инкапсулирования позволяет осуществлять функции защиты, пролонгированного действия, хранения, маскировки цвета и запаха и т.д. В литературе опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу капсул на основе темплатной матрицы (CaCO_3 , полистирольные, меламинформальдегидные частицы). В настоящей работе предложена и оптимизирована оригинальная методика получения наноразмерных полиэлектролитных капсул, которая включала последовательное нанесение противоположно заряженных полиэлектролитов (полиакриловая кислота и модифицированный хитозан) на субстрат, предварительно солюбилизированный мицеллами цетилтриметиламмоний бромида. Синтез капсул сопровождался исследованием их физико-химических свойств (размер, дзета-потенциал) и определением скорости высвобождения инкапсулированного субстрата. В качестве субстратов использован ряд неполярных органических соединений малого молекулярного веса: п-нитрофениллаурат (ПНФЛ), аспирин и различные флуоресцентные метки. Важнейшей характеристикой при использовании капсул является их способность высвобождать субстрат. Для каждого инкапсулируемого соединения были подобраны методы контроля скорости его выделения из капсулы. В случае аспирина и ПНФЛ возможность такого контроля обусловлена спектральными свойствами продуктов их гидролиза, в случае флуоресцентных меток – изменением интенсивности их флуоресценции при выходе из капсул в объемную среду. Нами было показано, что проницаемость оболочки капсулы регулируется различными факторами: количество нанесенных слоев, ультразвуковая обработка, природа и pH растворов полиэлектролитов. При варьировании этих факторов можно в широких пределах изменять проницаемость оболочки капсул от нескольких минут до нескольких часов, влияя тем самым на стабильность и свойства инкапсулированного соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта МК № 6136.2014.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЮ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ

Виниченко Ю.П., Сидорова Е.Н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
vinika2007@mail.ru

В настоящее время наиболее перспективной и быстроразвивающейся областью порошковой металлургии является получение и использование наноматериалов ввиду их уникальных свойств, обусловленных малым размером структурных составляющих.

Высокая электрохимическая активность и коррозионная стойкость соединений на основе никеля позволили им найти широкое применение в различных областях электрохимии и аккумуляторных технологиях: в том числе в никель-кадмиевых и никель-металл гидридных батареях [1].

Существует большое число методов получения ультрадисперсных порошков, однако проблема управления дисперсностью и формой частиц до сих пор однозначно не решена. Таким образом, основной целью данной работы является исследование влияний условий получения на размеры и морфологию частиц гидроксида никеля.

Методом химического диспергирования была получена серия образцов при различных условиях синтеза. В ходе осаждения проводилось термостатирование при температурах 15, 20, 30 и 45 °С. Значения кислотности среды рН были 8, 9 и 10. Также использовалась различная отмывка: ультразвук, центрифугирование и декантация.

Фазовый состав порошков определен методом рентгеновской дифрактометрии: для всех образцов обнаружена фаза гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с гексагональной решеткой. Методом динамического рассеяния света получены распределения агрегатов по размерам. Удельная поверхность частиц определена методом низкотемпературной адсорбции азота. Морфология и дисперсность гидроксидов никеля исследована на просвечивающем электронном микроскопе. На рисунке 1 видно, что частицы представляют собой тонкие пленки, толщина которых составляет около 1 нм.

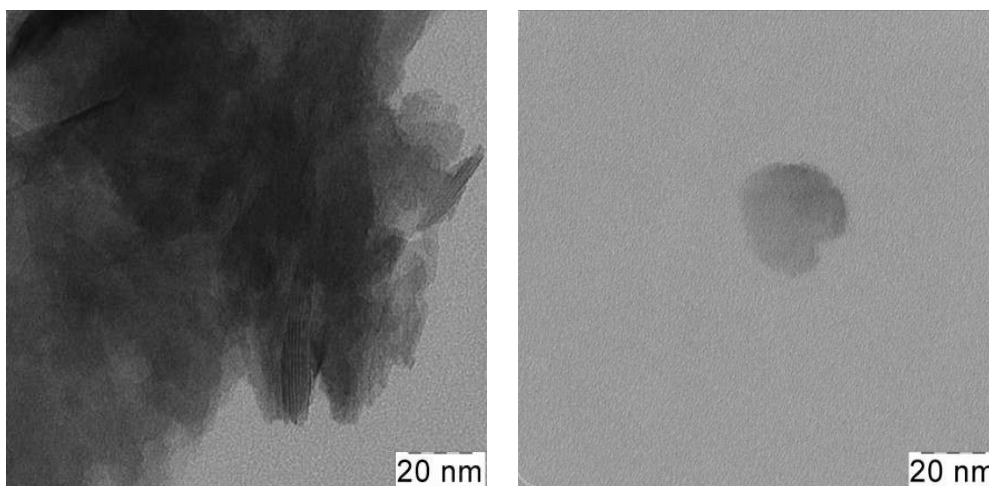


Рис.1. Микрофотографии гидроксида никеля

Литература

1 Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties / S. David, J. Lockwood, C. Bock, R. Barry // The royal society, 2015. – P. 1 – 65.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Волкова А.В., Ваганов Д.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

anna.volkova @spbu.ru

Проблема очистки окружающей среды, в частности водных ресурсов, от органических загрязнителей в настоящее время становится все более актуальной. Одним из наиболее эффективных способов их разложения является фотохимическая деградация. Для этих целей применяют различные фотокатализаторы, чьи функциональные свойства могут быть улучшены путем нанесения фотоактивного материала на устойчивые инертные подложки, обладающие как высокими удельными площадями поверхности, так и пористой структурой. Таким образом, это позволит избежать как агломерацию тонкодисперсных частиц катализатора, так и необходимость их отделения от жидкой фазы, а также улучшить адсорбционные характеристики благодаря синергетическому эффекту подложки и активного слоя.

В данной работе представлены возможности и перспективы синтеза титаноксидных наноструктур на мезо- (40 нм) и макропористых (200 нм) стеклянных (ПС) частицах методом молекулярного наслаивания (МН), используя в качестве прекурсоров хлорид и тетраизопропоксид титана, а также варьируя количество циклов МН и условия получения композитов. Степень модифицирования ПС контролировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), определения удельной поверхности, распределения пор по размерам и количества осаждённого диоксида титана аналитическими методами. Анализ полученных результатов показал, что выбранные условия синтеза позволяют получать в основном конформные и равномерные покрытия диоксида титана на внешней поверхности пористых частиц. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали об аморфной структуре композитов (стекло) и не позволяли достоверно идентифицировать фазу диоксид титана. Однако, данные, полученные с помощью РФЭС, доказывают формирование на поверхности ПС частиц именно фазы TiO_2 . Также в ходе работы было установлено, что для пористых подложек количество формируемого на внешней и внутренней поверхности оксида титана зависит не от типа прекурсора, как для монолитных кремниевых пластин, где лимитирующим фактором является координация прекурсора к реакционным центрам, а от размера поровых каналов.

Также были исследованы электроповерхностные характеристики полученных композитов, такие как электрокинетический потенциал и адсорбция потенциал-определяющих ионов, определяющие их функциональные свойства: сорбционные и каталитические. Показано, что сопоставление положений изоэлектрических точек (ИЭТ) и точек нулевого заряда (ТНЗ), величин дзета-потенциала и заряда поверхности для подложки и композита при прочих равных условиях может быть использовано в качестве независимого метода контроля процесса химической модификации поверхности. Было установлено, что осаждение титаноксидных слоёв на пористых частицах приводит к появлению положительной области значений дзета-потенциала при $\text{pH} < 4$ ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ исходных ПС ~ 0.5). Значения ИЭТ для всех полученных композитов лежат между величинами изоэлектрических

точек для пористой подложки и объёмного TiO_2 ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ 6.2), причем смещение ИЭТ в щелочную область тем больше, чем выше содержания диоксида титана в композите и меньше средний размер поровых каналов подложки при прочих равных условиях.

Фотокаталитическая активность полученных композитов была изучена с помощью модельных реакций разложения катионного красителя родамина Б и анионного прямого синего 71 в водной среде при естественном значении pH под действием УФ света. Эффективность процесса деградации красителей контролировалась методами оптической спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Анализ результатов изучения функциональных свойств макропористых композитов показал, что в случае одинаковых знаков заряда поверхности композита и органического иона (прямой синий 71) полученные пористые материалы малоэффективны в качестве сорбентов и фотокатализаторов. Также было установлено, что в случае катионного красителя под действием УФ-излучения увеличивается во времени как величина адсорбции молекул родамина Б на исходном стекле, так и наблюдается деградация органического катиона в присутствии TiO_2 -содержащих пористых стеклянных частиц. Следует отметить, что эффективность обесцвечивания раствора красителя в случае композита с максимальным количеством нанесенного диоксида титана (6 циклов МН) составила около 83 % после 60 минут УФ-облучения.

Таким образом, благодаря своим уникальным морфологическим, электроповерхностным и фотокаталитическим характеристикам полученные композиты являются перспективными материалами для сорбционных и каталитических технологий, используемых для защиты окружающей среды.

Работа выполнена с использованием ресурсов Научного парка СПбГУ («Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгенодифракционные методы исследования») при поддержке грантов РФФИ (номер проекта 14-03-01062) и СПбГУ (проект номер 0.37.179.2014).

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ГАЗОВЫДЕЛЕНИЮ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Галимзянов Р.Р., Калашник А.Т., Стаханова С.В., Зайцева О.В., Климонт А.А.,
Астахов М.В., Кречетов И.С.**

**Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
galimzyanov@misis.ru**

Методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии изучены процессы ускоренного старения суперконденсаторов (СК), сопровождаемые выделением газов. Эти процессы рассмотрены для СК с различным составом электролитов (электролиты на основе соли - азонидспиро[4,4]нонан тетрафторборат с различными растворителями - $\text{SBP.BF}_4/\text{PC}$, $\text{SBP.BF}_4/\text{AN}$; стандартный электролит на основе соли – тетраэтиламоний тетрафторборат в ацетонитриле - $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$) в условиях высоких напряжений и повышенных температур.

Показано, что реакции разрушения электролита начинаются с электролиза воды. Выделяющиеся при этом водород и кислород взаимодействуют с компонентами электролита, способствуя ухудшению электрических свойств СК. Растворитель оказывает влияние на ход и направление реакций разрушения электролитов. В СК, с электролитом, состоящем из SBP.BF₄ и пропиленкарбоната (ПК) проводящая соль не подвергается разрушению. Так как водород реагирует в первую очередь с ПК. В двух других случаях оба компонента электролита и соль и растворитель реагируют с водой и продуктами ее электролиза. Предложено остатки воды удалять добавками, связывающими воду.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК Mg₃Si₂O₅(OH)₄ С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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

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

В современном мире достаточно информации о наносистемах, о получении новых материалов, свойств и использовании их в перспективно-новых технологиях. Нанотрубки продолжают удивлять, ведь во внутренних каналах могут происходить многочисленные химические и структурные модификации, образовываться новые соединения, которые в свою очередь могут продолжать участвовать в химических реакциях. Возможность заполнения внутреннего канала нанотрубок остается одной из важнейших вопросов, связанных с развитием nanoиндустрии. Нанотрубки с локализованными в их полостях соединениями металлов или сформированные на их основе композиты типа «нанотрубка/наночастицы Met» могут использоваться в производстве проводящих пластиков, в фильтрах тонкой очистки и пермеационных мембранах, в лекарственных и косметических препаратах с пролонгированным действием. В литературе имеются работы, посвящённые заполнению углеродных нанотрубок различными соединениями, в том числе и соединениями железа [1]

В гидротермальных условиях можно получить наночастицы с различной морфологией, в том числе и с трубчатой, поэтому для синтеза нанотрубок гидросиликата Mg₃Si₂O₅(OH)₄ нами был выбран именно этот метод [2]. Настоящая работа посвящена введению соединений железа во внутренние пространства гидросиликатных нанотрубок (внутренний канал и межслоевое пространство свитков) и состоит из двух этапов: во-первых - гидротермальный синтез образцов нанотрубок [3], и во-вторых - заполнение синтезированных образцов путем обработки их растворами солей железа (FeCl₃, Fe(NO₃)₃) в гидротермальных условиях (t = 200 - 250 °C, τ = 2-24 ч, P = 70 МПа).

Все полученные после заполнения образцы нанотрубок были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, химический анализ). В результате полученных данных установлено, что все образцы сохранили трубчатую морфологию. Заполнение при гидротермальных условиях идет интенсивно, уже после 2 ч обработки появляется новая фаза – α-Fe₂O₃. Однако, при использовании больших концентраций (0.5 – 1.0 М) раствора и длительных температурных обработках, начинается деформация и разрушение трубчатой структуры образцов, что связано с повышенной кислотностью растворов.

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

Литература:

1. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В. Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами FeCl₃ и FeCl₂ // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т. 69. № 1. С. 125-131.
2. Вугарра К., Yoshimura М. Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001. 863 p.
3. Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ на затравках в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 32. № 2. С. 215-228.

СИНТЕЗ И САМОСБОРКА АМФИФИЛЬНЫХ АНИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА

Гильманова Л. Х., Якимова Л. С., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова К(П)ФУ, Казань, Россия
lesyaucheba@gmail.com

Исследование процессов молекулярной самосборки занимает важное место в области супрамолекулярной химии. В природе самосборка является ключевым процессом в формировании клеточных мембран, вторичной структуры белков, ДНК и вирусов. Явление самосборки открывает новые области применения различного типа соединений в качестве рецепторных систем, катализаторов и новых материалов. В качестве компонентов самособирающихся систем можно использовать синтетические макроциклические платформы – (тия)каликс[4]арены, предоставляющие уникальную возможность дизайна синтетических рецепторов.

Поверхностно-активные соединения (ПАВ) на основе каликсаренов представляют собой относительно новый класс амфифильных соединений, которые, проявляя гидрофильные и гидрофобные свойства, аналогично свойствам немакроциклических ПАВ, обладают способностью включать молекулы «гостей» в ароматическую полость. Более того, изменяя природу полярной части, их положение в структуре каликсарена (верхний или нижний обод), размер макроцикла – каликс[*n*]арена, длину алкильного линкера между макроциклическим кольцом и гидрофильной частью, возможно получение ряда амфифильных соединений с различным величинами критических концентраций мицеллообразования и агрегационными свойствами.

Целью данной работы является синтез (*n*-*трет*-бутил)(тия)каликс[4]аренов, функционализированных по нижнему ободу сульфокислотными группами. Функционализация проводилась с помощью 1,3-пропансультона и 1,4-бутансультона в абсолютном тетрагидрофуране. Продукты синтеза представлены на рисунке 1.

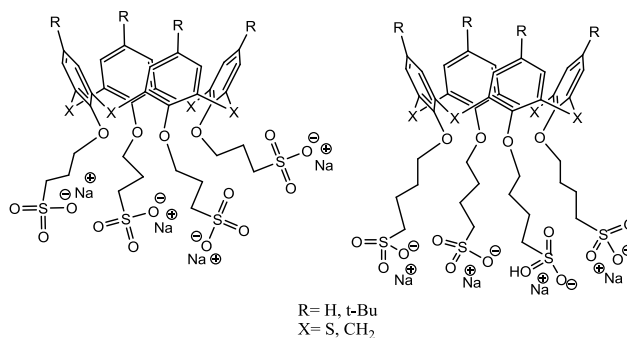


Рис. 1. Сульфопроизводные (*n*-*трет*-бутил)(тия)каликс[4]аренов

Структура полученных макроциклов была исследована рядом физических методов - ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H DOESY спектроскопия, масс-спектрометрия. Для *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего пропансульфокислотные группы, методом динамического светорассеяния изучены агрегационные свойства. Показано, что при концентрации макроцикла $3.3 \cdot 10^{-5}$ М в присутствии нитрата серебра образуются наноразмерные агрегаты с гидродинамическим диаметром 94.63 нм.

НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКА С ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Голубев Н.В.¹, Игнатъева Е.С.¹, Палеари А.², Лоренци Р.², Козлова Е.О.¹, Сигаев В.Н.¹
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия

²Университет Милана-Бикокка, Милан, Италия
golubev_muctr@mail.ru

Стеклообразные матрицы, содержащие нанокристаллы, имеют большие перспективы применений благодаря повышенной химической и термической стабильности, высокой прозрачности и технологичности. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в фотофизике коллоидных и автономных наносистем, до настоящего времени отсутствует глубокое понимание взаимосвязей между составом, структурой и спектрально-люминесцентными свойствами нанокристаллов, а также механизмов взаимодействия наноструктур с окружающей их матрицей. Причинами этого в первую очередь являются низкая воспроизводимость результатов синтеза и связанные с нею трудности, возникающие при интерпретации отклика наносистемы.

На основе данных, полученных методами рассеяния нейтронов под малыми углами, электронной микроскопии высокого разрешения, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа, установлена природа фазовых нанонеоднородностей в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах, описаны процессы их формирования [1] и влияния на спектрально-люминесцентные характеристики в видимом [2] и ближнем ИК [3] диапазонах. Выявлена последовательность выделения кристаллических фаз в этих стеклах. Применение двухступенчатого режима термообработки позволило повысить в несколько раз интенсивность люминесценции за счет увеличения количества нанокристаллов и уменьшения их размеров [4]. Широкополосная люминесценция в ближней ИК области и низкая чувствительность к природному УФ фону обуславливают перспективность наноструктурированных галлиевосиликогерманатных стекол для разработки на их основе волоконных усилителей и солнечно-слепых конверторов соответственно.

Литература

8. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Champagnon B., Vouagner D., Nardou E., Lorenzi R., Paleari A. Native amorphous nanoheterogeneity in gallium germanosilicates as a tool for driving Ga_2O_3 nanocrystal formation in glass for optical devices // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 299-306.
9. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Paleari A., Lorenzi R. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 1763-1774.
10. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Savinkov V.I., Campione M., Lorenzi R., Meinardi F., Paleari A. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium

oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. 015708 (7pp).

11. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Sigaev V.N., Trizio L.De., Azarbod A., Paleari A., Lorenzi R. Nucleation-controlled vacancy formation in light-emitting wide-band-gap oxide nanocrystals in glass // J.Mater. Chem. C. 2015. Vol. 3. P. 4380-4387.

ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ ЧАСТИЦ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В.

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

osgorbachevski@gmail.com

Твердые липидные частицы (ТЛЧ) в настоящее время рассматриваются как средства направленной доставки лекарственных веществ в организм человека. Высокая биосовместимость, обеспечение пролонгированного действия лекарственных препаратов, относительная простота получения и относительно низкая стоимость ТЛЧ все более привлекают внимание исследователей.

Целью данной работы является исследование влияния стабилизаторов различных типов на дисперсность ТЛЧ. Для стабилизации использованы: неионогенное ПАВ Eumulgin O10, высокомолекулярное соединение – поливиниловый спирт (ПВС) и наночастицы $\text{SiO}_2@Al_2O_3$ (Ludox CL). В качестве дисперсной фазы использовался парафин ($t_{пл} \approx 56^\circ\text{C}$).

ТЛЧ получали прямым диспергированием расплавленного парафина с растворенным в нем лекарственным веществом при интенсивном перемешивании (3000 об/мин) и последующем охлаждении до комнатной температуры при умеренном перемешивании (200 об/мин). На рис. 1 приведены зависимости среднего диаметра частиц парафина от концентрации наночастиц $\text{SiO}_2@Al_2O_3$ при различных концентрациях ПАВ.

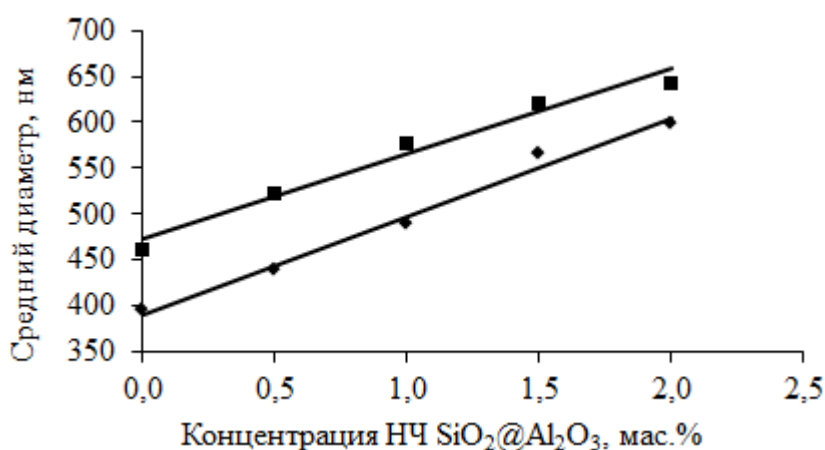


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра ТЛЧ от концентрации Ludox CL. Доля дисперсной фазы – 10 мас.%, концентрация ПВС – 0,5 мас.%, Eumulgin O10 – 1 мас.% (1), 0,5 мас.% (2).

Таким образом установлено, что при увеличении концентрации наночастиц $\text{SiO}_2@Al_2O_3$ размер частиц парафина линейно возрастает. Это может быть обусловлено адсорбцией наночастиц на поверхности частиц парафина в несколько слоев. Также показано, что при более низкой концентрации Eumulgin O10 образуются более мелкие частицы парафина.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания и проекта № 16.962.2014.

К ВОПРОСУ О ДЕТЕКТИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ

Гордеев Д.А.¹, Даин И.А.¹, Артёмкина Ю.М.², Стороженко П.А.¹, Офицеров Е.Н.²,
Щербаков В.В.²

¹АО ГНИИХТЭОС, Москва, Россия

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

ofitser@mail.ru

В химии хорошо известна многогранная роль триэтанолamina (ТЭА) в образовании супрамолекулярных соединений, дендримеров, частиц атрановой, протатрановой структур и больших ассоциатов, размеры которых часто не определены вследствие объективных трудностей их исследования. Особенно это касается частиц, имеющих наноразмеры от 1 до 10 нм, в частности, растворов ТЭА в воде. Основная трудность заключается в том, что такие частицы имеют близкие показатели преломления со средой (линейная зависимость показателя преломления от мольной доли ТЭА в воде) и методы, основанные на светорассеянии, не приемлемы.

Однако, ТЭА, как показывает РСА, в кристаллическом состоянии представляет собой симметричный димер с дипольным моментом = 0. Учитывая, что t_m плавления ТЭА близка к комнатной, можно сделать вывод, что и в жидком состоянии он будет димерен. При разбавлении водой димерность, не позволяющая образовывать межмолекулярные водородные связи атому N, должна исчезать, и азот спровоцирует образование ассоциатов, в которых ТЭА уже будет иметь дипольный момент.

Опираясь на высказанное выше предположение, мы попытались зафиксировать образование наноструктур в растворе путем исследования поглощения электромагнитного излучения чистыми веществами и их растворами в микроволновом диапазоне, в частности, при частоте 2.45 ГГц. На рис. 1 приведена зависимость скорости нагрева среды (dt^0/dt) от мольной доли ТЭА в водном растворе.

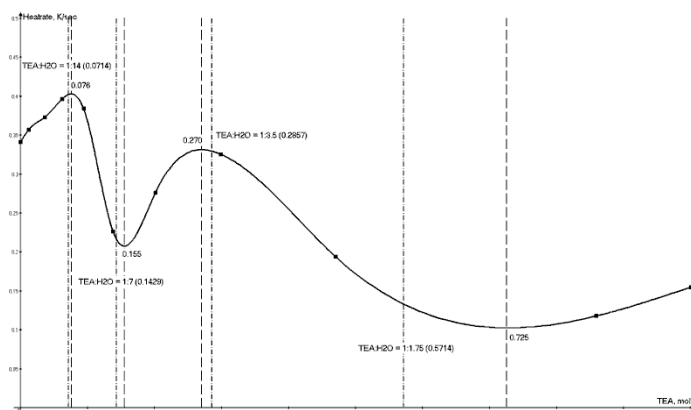


Рис. 1. Зависимость скорости нагрева смеси H₂O – ТЭА от мольной доли ТЭА.

При мольном соотношении ТЭА – вода равном 1:6 происходит образование ассоциатов, имеющих меньшую полярность. Приведенное соотношение указывает на то, что димер триэтанолamina образует стехиометрический наноассоциат с 12 молекулами воды.

Таким образом, полученные нами результаты по исследованию скорости нагрева среды в микроволновом диапазоне в зависимости от её состава позволяют сделать вывод о том, что предложенный подход позволяет фиксировать образование наночастиц в том случае, когда методы светорассеяния оказываются непригодными.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

Горелов С.М., Винокуров Е.Г., Цупак Т.Е., Невмятуллина Х.А.

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

gsm_kaluga@mail.ru, vin-62@mail.ru

Улучшение свойств гальванических покрытий и расширение области их применения возможно с помощью модифицирования покрытий частицами дисперсной фазы (ДФ). Композиционные электрохимические покрытия (КП) могут иметь высокие коррозионную стойкость, износостойкость и микротвердость. Оксиды металлов подгруппы титана – диоксид титана и диоксид циркония представляют значительный интерес как ДФ, что подтверждается наличием большого числа публикаций по данной тематике за последние годы.

В качестве раствора для осаждения КП Ni – ZrO₂ был выбран раствор на основе ацетата и хлорида никеля ((рН 4,3÷4,7) состав, моль/л: Ni(CH₃COO)₂·4H₂O – 0,24÷0,32; NiCl₂·6H₂O – 0,03÷0,063.), что позволило сохранить агрегативную устойчивость золя диоксида циркония, который стабилен в интервале рН 0,5 -5,0 в присутствии нитратов и хлоридов одновалентных и двухвалентных металлов при условии отсутствия сульфат-ионов. Для проведения сравнительных исследований также использовали кристаллический порошок диоксида циркония с размером частиц более 6 мкм. Частицы исходного золя имеют сферическую форму, а их диаметр не превышает 6 нм.

При концентрации ДФ 1,0 г/л наиболее вероятный размер частиц диоксида циркония в растворе никелирования составляет 25 нм, наименьший – около 8, а наибольший – 170 нм (рис. 1).

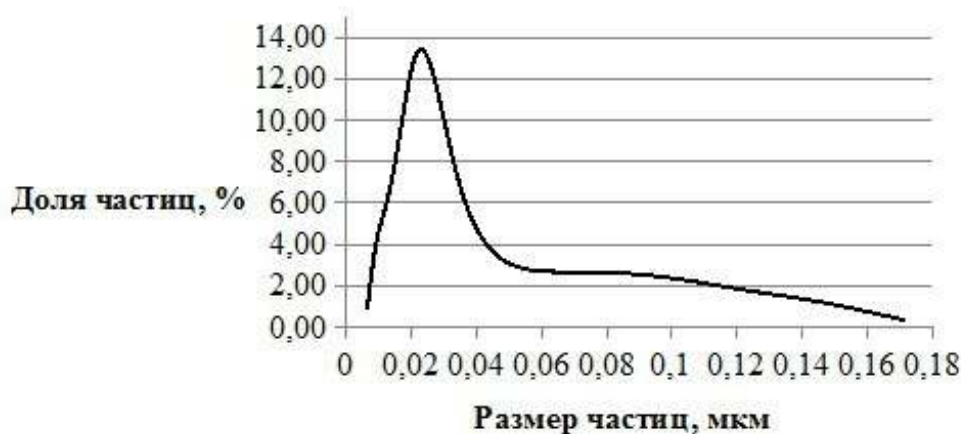


Рис. 1. Дифференциальное распределение частиц диоксида циркония по размеру в золе на основе раствора никелирования при концентрации ZrO₂ 1,0 г/л.

ICP–анализ показывают наличие в составе покрытий диоксида циркония (табл. 1), с ростом концентрации ДФ в растворе количество циркония в покрытии возрастает, но остается на уровне сотых долей процента (0,06 мас. %).

Таблица 1. Содержание диоксида циркония в КП, полученном с использованием золя ZrO_2 (Плотность тока 200 A/m^2)

Концентрация ДФ, г/л	0,2	0,5	1,0
Содержание ZrO_2 , мас. %	0,018	0,040	0,059

Дисперсная фаза ZrO_2 , находясь в растворе никелирования в виде золя с наноразмерными частицами уже при малых концентрациях (0,1 г/л) значительно увеличивает микротвердость получаемых покрытий (табл. 2) (например, при плотности тока 500 A/m^2 с 2,3 до 3,9 ГПа). С последующим увеличением концентрации микротвердость увеличивается незначительно (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость микротвердости покрытий Ni- ZrO_2 от концентрации ДФ и плотности тока осаждения

Вид ДФ	Концентрация ДФ, г/л	Микротвердость (HV) покрытий, полученных при различных плотностях тока, ГПа	
		500 A/m^2	1200 A/m^2
без ДФ	0	2,30	2,80
золь	0,1	3,90	3,60
золь	0,5	4,30	3,60
золь	1,0	4,40	3,90
кристаллический порошок	0,5	2,44	2,31
кристаллический порошок	1,0	2,52	2,42

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что использование в качестве дисперсной фазы золя диоксида циркония, агрегативно устойчивого в ацетатном растворе никелирования и имеющего частицы с размером в пределах наномасштаба, предпочтительно по сравнению с кристаллическим порошком.

Распределение частиц по размерам и анализ покрытий на состав методом ICP выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.

ПОЛУЧЕНИЕ И ГИДРОЛИЗ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$

Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Н.П. Симоненко², Е.П.Симоненко², В.Г. Севастьянов², Н.Т. Кузнецов²

¹ Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова

² Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

Как железо-иттриевый, так и иттрий-алюминиевый гранаты находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря ряду полезных свойств. Первый из них является ферромагнетиком с сильным эффектом Фарадея и часто используется в микроволновой электронике; иттрий-алюминиевый же гранат (в т.ч. в допированном РЗЭ виде) чрезвычайно востребован как оптический материал. При этом практически востребованными сейчас являются соединения состава $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$, обладающие низкими магнитными и диэлектрическими потерями. Одним из наиболее удобных методов получения смешанных оксидов является золь-гель синтез, основанный на применении в качестве прекурсоров β -дикетонатов металлов [1-4]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза гетеролигандных прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(^iOC_5H_9)_x]$ (где $M = Y^{3+}, Al^{3+}$ и Fe^{3+}) и их гидролиза.

Синтез гидролитически активных гетеролигандных комплексов $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(^iOC_5H_9)_x]$ (где $M = Y^{3+}, Al^{3+}$ и Fe^{3+}) проводился путём термообработки растворов ацетилацетонатов иттрия, алюминия и железа в изоамиловом спирте. Процесс деструктивного замещения хелатных лигандов на алкогольятные группы контролировался с применением электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. При добавлении к полученным растворам алкоксоацетилацетонатов металлов одинакового количества воды с помощью ротационной вискозиметрии наблюдался рост их динамической вязкости. В результате работы было показано влияние условий термообработки растворов ацетилацетонатов металлов на состав координационной сферы получаемых комплексов, а также влияние степени экранирования центральных атомов на реакционную способность при гидролизе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-07568 А.

Литература

12. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Патент РФ №2407705, 2010.
13. Sevastyanov, V.G., Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Kuznetsov, N.T. Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. P. 307-312.
14. Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Sevastyanov, V.G., Kuznetsov, N.T. Synthesis of Ultrafine Yttrium Aluminum Garnet Using Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. P. 1521-1528.
15. Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Sevastyanov, V.G., Grashchenkov, D.V., Kuznetsov, N.T., Kablov E.N. Functionally graded composite material SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) prepared via sol-gel technology // Composites and Nanostructures. 2011. P. 52-64.

КОМПОЗИТ Pd/PPy В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО СЛОЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ФОРМАЛЬДЕГИД

Горьков К.В.¹, Золотухина Е.В.², Мустафина Э.Р.¹, Воротынцев М.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
gorkovk@yandex.ru

Определение формальдегида в водных растворах представляет серьезную экологическую, эко-аналитическую, фармацевтическую задачу. Формальдегид является канцерогенным веществом, содержание которого в воде по санитарным нормам не должно превышать 0.05-0.1 мг/л (2-3 мкМ). Методы, используемые в настоящее время для определения содержания столь низких концентраций формальдегида в воде, требуют громоздких и дорогостоящих приборов или токсичных реагентов, а анализы продолжительны по времени. В связи с этим проблема перехода к амперометрическим сенсорам для определения формальдегида занимает заметное место в научной литературе. Повышение чувствительности электрода может быть достигнуто за счет увеличения площади электроактивной поверхности, для чего электроды модифицируют наночастицами различных металлов.

В данной работе в качестве сенсоров для определения формальдегида предложены наноконпозиты Pd/PPy и исследованы их сенсорные свойства.

Синтез композита осуществлялся с помощью одностадийного (one-step&one-pot) метода, предложенного нами ранее [1]. В ходе прямой редокс-реакции между палладиевым прекурсором и пирролом образуется композит, в котором наночастицы палладия (1.3 нм) равномерно распределены внутри полипиррольных глобул размером 20-30 нм. Один из способов модификации поверхности электрода таким композитом состоял в погружении электрода в раствор на все время синтеза, в результате чего на поверхности формировалась пленка композита Pd/PPy. Второй – в капельном нанесении на электрод суспензии порошка композита, сформировавшегося в результате редокс-реакции в растворе, с полимерным связующим (Nafion).

Сенсорные свойства модифицированных электродов были исследованы в щелочных растворах формальдегида (0,01-400 мМ) в инертной атмосфере и атмосфере кислорода. В щелочном растворе формальдегид имеет форму метиленгликолят-аниона $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-$. Предел обнаружения для электродов, модифицированных композитом, в 54-77 раз (инертная атмосфера) и 7-24 раза (атмосфера O_2) ниже, чем для Pd-электрода, а коэффициент чувствительности в 70-90 раз выше (табл. 1). Полученные композиты селективны по отношению к формальдегиду в смешанном растворе $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOO}^-$ (pH13). Показано, что основными факторами, влияющими на сенсорные свойства палладиевых наночастиц (диапазон определяемых концентраций и чувствительность), являются присутствие кислорода в анализируемых растворах и концентрация OH^- -ионов в концентрированных растворах метиленгликолята.

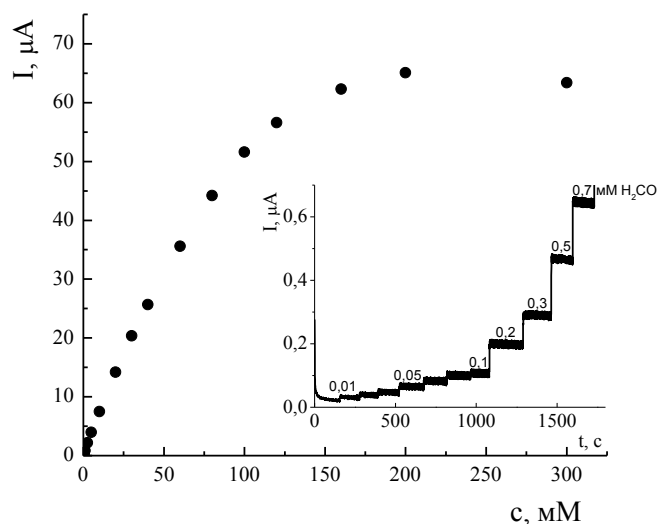


Рис. 1. Зависимость стационарного токового отклика стеклоуглеродного электрода, модифицированного пленкой композита Pd/PPy, от концентрации метиленгликоля в растворе 0,1 М NaOH (с перемешиванием) в атмосфере аргона. Потенциостатический режим (-75 мВ). На вставке представлен начальный участок I-t зависимости, полученный при ступенчатом изменении концентрации метиленгликоля.

Таблица 1. Сенсорные характеристики стеклоуглеродного электрода, модифицированного палладием и палладий-полипиррольным композитом, по отношению к формальдегиду (метиленгликолю).

Модифицирующий слой	Коэффициент чувствительности, мкА/мМ	Диапазон концентраций, мМ	Предел обнаружения, мМ
<i>Атмосфера аргона</i>			
Pd	0.01	0.10...80	0.538
Pd/PPy	способ 1	0.77	0.01...40
	способ 2	0.95	0.01...40
<i>Атмосфера кислорода (100 %)</i>			
Pd	0.01	0.50...40	0.265
Pd/PPy	способ 1	0.64	0.01...40
	способ 2	0.91	0.01...100

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-06351 А).

Литература

- Zinovyeva V.A., Vorotyntsev M.A., Bezverkhyy I., et al. Highly dispersed palladium–polypyrrole nanocomposites: in-water synthesis and application for catalytic arylation of heteroaromatics by Direct C–H Bond Activation // Adv. Funct. Mater. 2011. Vol. 21. P. 1064-1075.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Гребенников И.С.¹, Салихов С.В.¹, Савченко А.Г.¹, Мажуга А.Г.^{1,2}, Мурадова А.Г.³, Юртов Е.В.

¹ НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4,

² МГУ им. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы 1

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, 123480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20
da_prorabinho@mail.ru

Сегодня исследования наночастиц магнетита имеет широкий интерес не только для фундаментальной науки, но и для различного рода технологических приложений в целом. Широкое применение данного вида магнитных наноматериалов во многих отраслях науки и техники связано с проявлением в этих материалах уникальных физических свойств (электрических, магнитных, оптических), обусловленных именно фазово-структурным состоянием материала в нанометровом диапазоне.

Магнетит (Fe_3O_4) имеет структуру обращённой шпинели с 32 атомами кислорода на элементарную ячейку, образующими ГЦК решётку с параметром $a = 0,8397$ нм, в которой ионы Fe^{+2} и половина ионов Fe^{+3} занимают октаэдрические поры, а оставшаяся половина ионов Fe^{+3} – тетраэдрические поры. Маггемит (Fe_2O_3) в отличие от магнетита, содержит только трехвалентные ионы Fe^{3+} и представляет собой фазу с кубической решёткой, параметром $a = 0,8347$ нм с равномерно распределёнными вакансиями. По существу, маггемит можно рассматривать как Fe^{2+} -дефицитный магнетит, в котором $21\frac{1}{3}$ ионов Fe^{3+} распределены между 8 тетраэдрическими и 16 октаэдрическими пустотами, а $2\frac{2}{3}$ вакансий (12,5 %) остаются в октаэдрических позициях и распределены статистически.

Таким образом, структура магнетита и маггемита очень близки друг к другу, в связи с чем существует проблема их однозначной идентификации, решение которой позволит установить закономерности фазово-структурных превращений наноксидов железа, в том числе управлять их фазовым составом, а значит, и физическими свойствами уже на стадии синтеза. Поэтому целью данной работы являлось определение фазово-структурного состояния наночастиц магнетита различной дисперсности, синтезированных различными химическими методами (соосаждения, осаждения, старения) с использованием рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Размер наночастиц магнетита определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Исследование проводили в режиме «светлого» поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре типа «Дрон» с компьютерным управлением с геометрией съёмки по Бреггу-Брентано с использованием Co-K_α излучения ($\lambda = 1.79021$ Å) с графитовым монохроматором на отражённом пучке. Мёссбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проводили при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em с источником излучения ^{57}Co в матрице родия в геометрии пропускания.

В результате проведенных рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований наночастиц магнетита различной дисперсности (от 10 нм до 85 нм), полученных различными химическими методами (соосаждения, осаждения, старения) установлено, что все исследованные образцы представляют собой нестехиометрический магнетит, соответствующий кристаллохимической формуле $(\text{Fe}^{3+})_t[\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{1+2x}\text{V}_x]_o\text{O}_4$, в которой x является формульным коэффициентом вакансий, а V – обозначение наличия вакансий. Установлена корреляция значений периодов решетки исследованных наночастиц нестехиометрического магнетита различной дисперсности, полученных в результате рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований. Показано, что малые частицы со средним размером около 10 нм близки по стехиометрическому составу к маггемиту, более крупные (около 85 нм) – к магнетиту. Также было выявлено, что в наночастицах размером 10

и 25 нм содержится гётит (α -FeOOH), образующий вокруг поверхности тонкую пленку, толщина которой уменьшается по мере увеличения среднего размера наночастиц.

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ АНОДИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОТРУБОК TiO₂

Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

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

andreydenisenko92@gmail.com

На современном этапе развития химической науки и технологии огромное внимание уделяется исследованию наноматериалов и их применению. Нанотрубчатые покрытия (НТП) TiO₂, получаемые анодированием металлического титана, несомненно, относятся к таким объектам.

Ранее, нами были изучены фотокаталитические (ФК) свойства НТП TiO₂ и установлено, что величина фотокаталитической активности покрытий зависит от геометрических характеристик отдельных нанотрубок (внутренний диаметр, толщина стенки и длина нанотрубок) [1]. В частности, было показано, что с увеличением внутреннего диаметра нанотрубок ФК активность образцов, в реакции окисления метиленового голубого, значительно возрастает. Однако, достичь максимального значения активности НТП TiO₂ не удалось из-за ограниченных возможностей получения нанотрубок с диаметром более 105 нм в исследуемом электролите. В связи с этим, разработка нового состава электролита и исследование влияния напряжения на структуру получаемых нанотрубок TiO₂ в этом растворе является актуальной задачей.

В настоящей работе, нами было исследовано влияние напряжения анодирования на диаметр нанотрубок, полученных методом электрохимического окисления титана в растворе электролита состава, (мас.%): 0,5 – NH₄F, 10 – H₂O, 89,5 – этиленгликоль.

Получение НТП TiO₂ проводилось по методике, описанной в работе [2]. Характерным отличием являлся состав используемого раствора для анодирования и напряжение анодирования, которое варьировали в диапазоне от 60 до 120 В.

Исследования микроструктуры и геометрических характеристик проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). В таблице 1 представлены результаты исследования образцов НТП TiO₂, полученных анодированием титана при различном напряжении.

Таблица 1. Зависимость величины среднего значения внутреннего диаметра нанотрубок TiO₂ от применяемого напряжения анодирования

Напряжение анодирования, В	Среднее значение внутреннего диаметра, нм
60	150
70	170
80	182
90	200
100	270
110	285
120	328

Как видно из таблицы 1, с ростом напряжения анодирования происходит увеличение внутреннего диаметра нанотрубок TiO_2 . Скорее всего, это связано с тем фактором, что с увеличением напряжения растет подвижность ионов, что влечет за собой более интенсивное растравливание поверхности.

На рисунке 1, продемонстрированы микрофотографии поверхности образцов, полученных анодированием титана при различном напряжении, а так же образца, полученного нами ранее при 60 В в электролите состава, (мас.%): 0,5 – NH_4F , 4 – H_2O , 95,5 – этиленгликоль [1]. Как видно из рисунка 1, полученные образцы обладают плотной высокоорганизованной нанотрубчатой структурой, а сами нанотрубки TiO_2 характеризуются узким распределением диаметра по размерам. Здесь стоит отметить, что у образцов, полученных в электролите с повышенным содержанием воды (10 мас. %), наблюдается формирование большего зазора между отдельными нанотрубками TiO_2 (рисунок 1). С увеличением содержания воды в водно-органическом растворе активность фторид-ионов увеличивается, что способствует большей скорости химического растворения стенок нанотрубок TiO_2 и, как следствие, образованию большего зазора между нанотрубками.

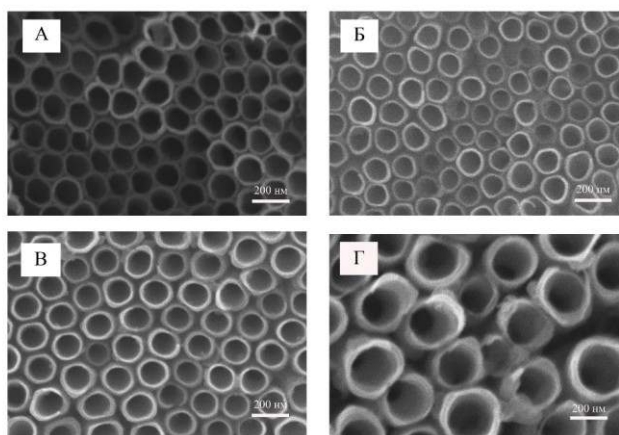


Рисунок 1 – Микрофотографии РЭМ поверхности образцов, полученных анодированием титана в электролите состава, (мас.%): (а) – 0,5 – NH_4F , 4 – H_2O , 95,5 – этиленгликоль, (60В); (б-г) – 0,5 – NH_4F , 10 – H_2O , 89,5 – этиленгликоль (напряжение анодирования: б – 60 В, в – 80 В, г – 120 В)

В ходе исследования, в диапазоне напряжений анодирования титана 60 – 120 В, была установлена взаимосвязь напряжения и геометрических характеристик получаемых нанотрубок TiO_2 в растворе состава (мас.%): 0,5 – NH_4F , 10 – H_2O , 89,5 – этиленгликоль. С помощью РЭМ показано, что во всех случаях формируется высокоорганизованная структура из нанотрубок TiO_2 , а напряжение анодирования определяет только геометрические характеристики получаемых нанотрубок. При увеличении напряжения от 60 В до 120 В наблюдается рост внутреннего диаметра нанотрубок от 150 нм до 328 нм, что дает возможность получения фотокатализатора с повышенной ФК активностью, чем ранее разработанные аналоги.

Литература

1. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO_2 на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 3-9.
2. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ SiC-КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Дербенёв А.В., 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
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. Карбид кремния является востребованным в электронике, ядерной энергетике, оптике, при изготовлении нагревательных элементов и во многих других областях промышленности. Благодаря высокой стойкости к окислению (по сравнению с другими карбидами), механической прочности и высокотемпературной износостойкости карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных компонентов бескислородной керамики.

Как известно, свойства керамических материалов в значительной степени зависят от их объёмной структуры, которая определяется дисперсностью исходных веществ и условиями изготовления. Как известно, одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза нанокристаллического карбида кремния является золь-гель метод. При этом характеристики продукта существенно зависят от кинетики процессов гидролиза и поликонденсации прекурсоров. В связи с этим требуется подробное изучение процесса гелеобразования раствора при гидролизе с выявлением зависимости изменения вязкости во времени при варьировании температуры процесса, а также содержания катализатора гидролиза и гидролизующего компонента. Использование получаемых нанокристаллических порошков SiC позволяет создавать материалы с более широким диапазоном различных характеристик (пористость, плотность, прочность) и при более низких температурах. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза нанокристаллического карбида кремния и получение на его основе SiC-керамики с заданными функциональными и конструкционными свойствами.

В качестве источника кремния использовался ТЭОС, источника углерода – спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы, муравьиная кислота применялась как катализатор гидролиза, дистиллированная вода – в качестве гидролизующего компонента, растворителем служил ацетон. Для изучения влияния количества муравьиной кислоты и воды на процесс гелеобразования методом ротационной вискозиметрии определены зависимости изменения динамической вязкости во времени при различных соотношениях указанных компонентов, сохраняя концентрацию тетраэтоксисилана. В дальнейшем полученные гели подвергались сушке до прекращения потери массы с образованием ксерогелей, которые использовались при синтезе 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, пористости, удельной площади поверхности и прочности 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 финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-31002 мол_а и гранта Президента РФ №МК-4140.2015.3.

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В.

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

Современные химические источники тока (ХИТ) – литий-ионные системы и суперконденсаторы – являются наиболее перспективными и эффективными энергетическими системами своего класса. Область применения подобных систем достаточно широка: аккумуляторные батареи военного и бытового назначения, сетевые накопители электроэнергии, элементы питания для медицинской техники и электроники (гаджетов).

Основным вектором направления в разработках подобных систем служит синтез электродных материалов и электролитов на базе апротонных диполярных растворителей (АДР). Применение неводных систем обуславливается более широким окном термодинамической устойчивости и многообразием органических сред с уникальными физико-химическими свойствами. Наиболее распространенными АДР считаются ацетонитрил, пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, различные амиды и алкилфосфаты. На их базе синтезируется множество электролитов.

Компонентами, применяемыми в технологии суперконденсаторов, в подавляющем большинстве являются углеродные материалы с развитой поверхностью. Большая поверхность (порядка $2000 \text{ м}^2/\text{г}$) обеспечивается за счет дисперсности (диаметр частиц до 50 нм) и высокой пористости (диаметр пор до 2 нм).

В связи с этим вполне обоснованным является изучение поверхностных процессов и явлений на межфазной границе «компонент электрода – электролит». Очевидно, что компоненты электрода должны быть лиофильны, т.е. смачиваемы электролитом. Мерой лиофильности при этом служит интегральная теплота смачивания (ИТС). Она достаточно просто измеряется прямым калориметрическим методом.

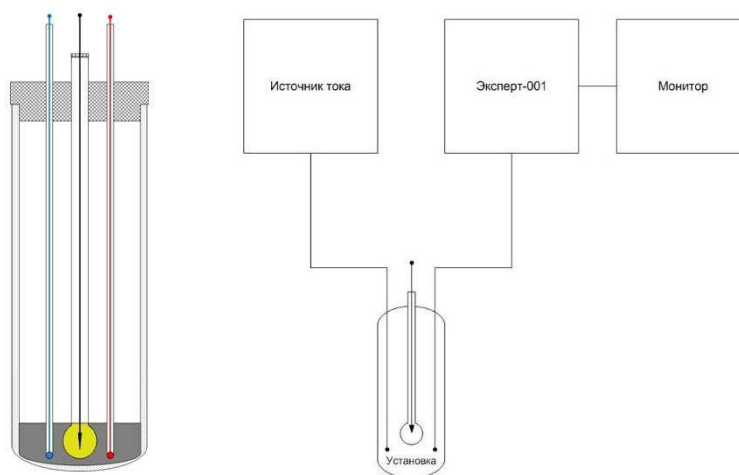


Рис. 1. Схема измерительной установки

Измерение ИТС производилось в установке адиабатического типа, схема которой изображена на рисунке 1. Калориметр представлял собой сосуд Дьюара, на дно которого загружалась навеска активированного угля марки Norit DLC Supra. Через пробку из

термоизоляционного материала в калориметр были опущены датчик-термосопротивление, нагревательный терморезистор и трубка с тонкостенным шариком, наполненным исследуемой жидкостью.

Обработанные методом средневзвешенного значения выходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. ИТС активированного угля Norit DLC Supra 50 различными апротонными жидкостями.

	Дж/г		кДж/моль угля		кДж/моль АДР	
	чистый	1М LiBF ₄	чистый	1М LiBF ₄	чистый	1М LiBF ₄
Ацетонитрил	279,07	296,22	3,35	3,56	11,46	12,95
Диметилсульфоксид	202,07	267,55	2,43	3,21	15,79	21,18
Пропиленкарбонат	164,92	283,75	1,98	3,41	16,84	28,78
Диметилацетамид	247,99	307,44	2,98	3,69	21,60	26,96
Диметилформамид	302,45	294,24	3,63	3,53	22,11	21,94
Формаид	426,22	361,37	5,12	4,34	19,20	16,95
Триметилфосфат	204,02	211,48	2,45	2,54	28,56	28,59
Триэтилфосфат	258,59	257,99	3,11	3,10	47,10	43,67
Трибутилфосфат	183,38	248,80	2,20	2,99	48,84	57,01

На основе полученных результатов проведен первичный корреляционный анализ. Имеются с высокой долей детерминации корреляционные взаимосвязи между ИТС и такими физико-химическими характеристиками АДР, как диэлектрическая проницаемость и электропроводность. Также был сгенерирован критерий лиофильности для конкретно изучаемой системы «компонент электрода-электролит».

Литература

1. Сумм Б.Д. Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., «Химия», 1976. 71-75 с.
2. Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В. и др. Связь лиофильности электродных материалов ХИТ с их электрохимическим поведением: Тез. докл. III Международная научно-практическая конференция "Теория и практика современных электрохимических производств" – С-Пб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. – 105-106 с.
3. Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В. и др. Исследование лиофильных характеристик высокодисперсных углеродных материалов/ Материалы V научно-технической конференции «Неделя науки – 2015», СПб, 2015. 257 с

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
gog227@yandex.ru

Большинство полимеров является легкогорючими материалами, что ограничивает их использование и производство. Наиболее эффективным методом повышения термических характеристик полимеров является введение в их матрицу наполнителей – замедлителей горения [1]. Созданный таким образом материал обладает большей температурой воспламенения и горения, что позволяет отнести его к классу трудногорючих материалов.[2]

Наиболее эффективными и перспективными антипиренами на сегодня являются ультрадисперсные неорганические соединения металлов.[3] Интерес в этой области представляет и оксид алюминия.

Данная работа посвящена получению ультрадисперсного оксида алюминия методом термического разложения гидроксида алюминия, изучением влияния условий синтеза на размер получаемых частиц.

Частицы гидроксида алюминия синтезировали методом химического осаждения из раствора. В качестве прекурсоров были использованы децимолярные водные растворы солей алюминия: нитрат и сульфат ($AlN_3O_9 \cdot 9H_2O$ и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ соответственно), в качестве осадителя применялся гидроксид натрия, взятый в стехеометрическом соотношении. Измерение размера полученных частиц осуществлялось с помощью анализатора zetasizer nano-ZS производства Malvern и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1011. Установлено, что диаметр частиц гидроксида алюминия синтезированного при температуре 25 °С и полученного из нитрата алюминия составляет 5560 нм, а из сульфата - 1990 нм. Следовательно, для дальнейшего изучения влияния параметров синтеза на размер получаемых частиц, была выбрана соль сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$).

Изучалось влияние таких параметров, как температура синтеза, время старения осадка, концентрация осадителя, продолжительность термического воздействия при разложении гидроксида, а так же воздействие ультразвука в процессе осаждения.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Получение $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 при различных условиях синтеза.

Параметр	Значение параметра	Диаметр, нм.	
		Гидроксид	Оксид
Температура синтеза	25 ⁰ С	1990	409
	90 ⁰ С	1158	191
Старение осадка	не проводилось	1158	191
	в течение одного часа	1478	226
Ультразвук	Без УЗ	1158	191
	в течение всего синтеза	853	134,5
Концентрация осадителя	в два раза меньше мольного соотношения	3406	350,9
	в два раза превышает мольное соотношение	1472	162,2

В процессе исследования влияния условий синтеза на размер частиц гидроксида и оксида цинка установлено, что образование гидроксида цинка с меньшим диаметром происходит при повышении температуры синтеза. Продолжительность воздействия высокой температуры (400 °С) при проведении термической деструкции не влияет на размер оксида цинка (рис 1. А)

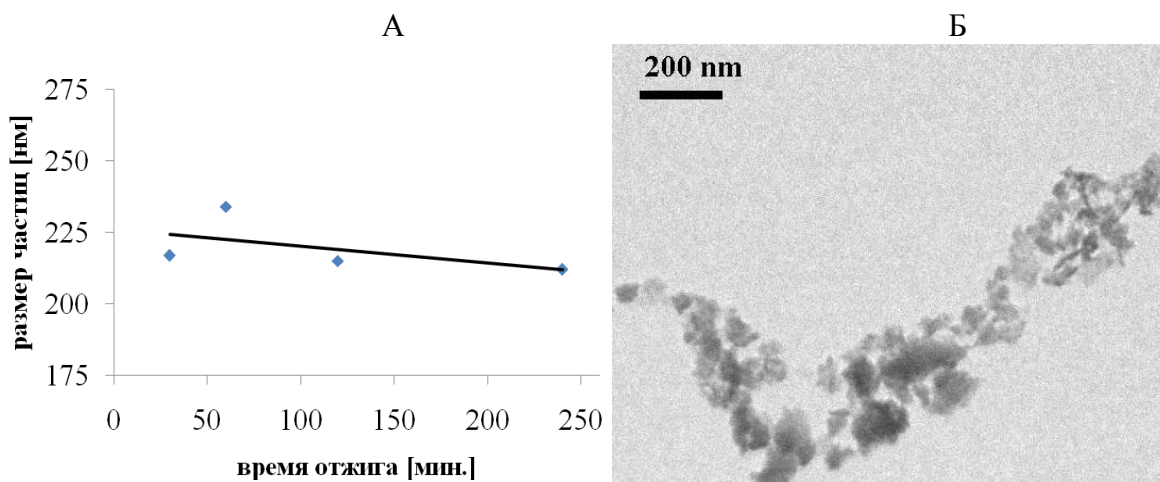


Рис.1 А - зависимость размера частиц Al_2O_3 от времени отжига.
Б - ПЭМ изображение Al_2O_3 полученного при воздействии УЗ.

Воздействие ультразвуком во время смешения растворов и повышение содержание щелочи, так же способствуют уменьшению размера частиц как гидроксида, так и оксида алюминия.

Согласно изображениям (рис 1. Б), полученным при помощи просвечивающей электронной микроскопии, образцы оксида цинка, полученные данным методом имеют аморфную структуру. Это может быть связано с недостаточной температурой отжига образца, что, безусловно, нуждается в дальнейшем изучении.

Литература

1. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с.78-85.
2. Серцова А.А., Маракулин С.И., Субчева Е.Н., Юртов Е.В., «Создание негорючих полимерных композиций с применением наночастиц соединений металлов в качестве замедлителей горения» // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 10-13 ноября 2015 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2015, с 683.
3. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез двойных слоистых гидроксидов для повышения огнестойких свойств нанокомпозитов на основе пластифицированного поливинилхлорида // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2009, Т. XXIII, № 9, с. 100-104.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ПАВ: МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва,
Россия
dremuk-alena@mail.ru

Смешанные мицеллярные системы все чаще используются при производстве фармацевтических и медицинских препаратов, косметических, очищающих и моющих средств. Это связано с тем, что смеси ПАВ нередко демонстрируют лучшие свойства по сравнению с индивидуальными компонентами [1-3]. Одно из важнейших свойств мицеллярных систем - их способность солюбилизовать различные соединения. Прямые мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) аккумулируют незначительно растворимые в воде органические вещества, существенно повышая их растворимость в водной среде. Говоря о косметическо-гигиенических моющих средствах, явление солюбилизации интересно с двух сторон: раствор ПАВ (или смеси ПАВ) как среда для растворения вспомогательных веществ, включаемых в состав композиции, и солюбилизация как фактор моющего действия раствора ПАВ по отношению к кожному и волосяному покрову [4].

Спектрофотометрическим методом были исследованы особенности солюбилизирующего действия индивидуальных ПАВ (BASF, Германия) (неионогенное ПАВ - каприлил/каприл глюкозид и анионное ПАВ - лаурилсульфат натрия) и их бинарных смесей в соотношениях 1/10, 1/5 и 1/1, соответственно. В качестве солюбилизата была использована практически не растворимую в воде косметическая отдушка *Deep Clean Mod A* (Givaudan, Швейцария). На рис. 1 представлена изотерма солюбилизации отдушки в водном мицеллярном растворе бинарной смеси НПАВ/АПАВ в соотношении 1/1.

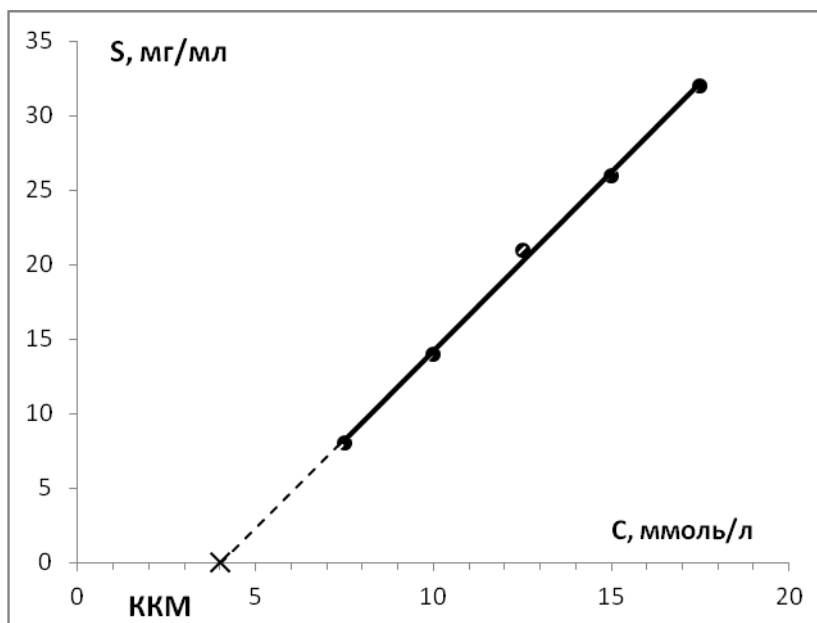


Рис. 1. Изотермы солюбилизации отдушки в водном мицеллярном растворе бинарной смеси НПАВ/АПАВ в соотношении 1/1

Линейность изотермы солюбилизации свидетельствует о неизменности формы самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ и позволяет определить их солюбилизационную емкость (СЕ) по отношению к выбранному солюбилизату [5]. Величина

СЕ определялась как тангенс угла наклона линейной изотермы солубилизации к оси концентраций. Солубилизационная емкость характеризует отношение числа молекул солубilizата и солубилизатора в мицелле.

Таблица 1. Свойства индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях

ПАВ	ККМ, ммоль/л	СЕ
Каприлил/каприл глюкозид (НПАВ)	8,0	0,05
Лаурилсульфат натрия (АПАВ)	10,0	0,03
Бинарная смесь НПАВ/АПАВ 1/10	5,6	0,07
Бинарная смесь НПАВ/АПАВ 1/5	5,0	0,11
Бинарная смесь НПАВ/АПАВ 1/1	4,0	0,13

Полученные из соответствующих изотерм солубилизации значения СЕ и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что по сравнению с индивидуальными ПАВ для бинарных смесей НПАВ/АПАВ значения ККМ меньше, а солубилизационной емкости по отношению к отдушке - больше. Это свидетельствует о явлении синергизма в рассмотренных системах.

С увеличением содержания НПАВ в бинарных смесях солубилизационная емкость по отношению к отдушке существенно возрастает и достигает максимального значения в случае смеси НПАВ/АПАВ в соотношении 1/1. Величина ККМ для смеси НПАВ/АПАВ с наибольшим содержанием НПАВ (соотношение 1/1) минимальная и составляет 4,0 ммоль/л.

Литература

1. Holland P.M. Nonideal mixed micellar solutions // Adv. Colloid and Interface Sci. 1986. № 26. P. 111-129.
2. Соболева О.А., Кривобокова М.В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия. 2004. Т.45. № 5. С. 344–349.
3. Dar A.A., Rather G.M., Das A.R. Mixed micelle formation and solubilization behavior toward polycyclic aromatic hydrocarbons of binary and ternary cationic-nonionic surfactant mixtures // J. Phys. Chem., B. 2007. Vol. 111. № 12. P. 3122–3132.
4. М. Ю. Плетнев. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
5. А.И. Русанов. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Евдокименко Н.Д.¹, Одинцов А.А.¹, Боева О.А.¹, Соловов Р.Д.², Абхалимов Е.В.²,
Ершов Б.Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
NikolayEvdokimenko@bk.ru

На сегодняшний день существует множество методик получения наночастиц золота различными методами. В исследованиях нашей лаборатории фигурировали, как правило, частицы, полученные в обратных мицеллах химическим или радиационно-химическим восстановлением. Но данными методами не удавалось получить наночастицы крупнее 5 нм. Поэтому интересным представлялось опробовать другие методы, позволяющие синтезировать наночастицы больших размеров. Одним из таких вариантов является синтез по методу Туркевича [1].

В настоящей работе использовались моодисперсные растворы наночастицы золота со средними размерами 4,6 нм и 19,4 нм. Коллоидные растворы золота получены сотрудниками лаборатории под руководством Б. Г. Ершова в институте физической химии и электрохимии (ИФХиЭ) им. А. Н. Фрумкина. Синтез проводился по двум методикам: Туркевича и фотохимическим восстановлением.

Для получения более крупных наночастиц золота к горячему раствору $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ ($T = 95 \div 100$ °C) добавлялось необходимое количество цитрата натрия $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3$ для получения растворов. Полученные растворы быстро доводились до кипения на водяной бане и кипятились в течение 15 минут при постоянном перемешивании. После прекращения нагревания, растворы оставлялись на водяных банях остывать до комнатной температуры. Размеры полученных в растворах наночастиц золота определены в ИФХиЭ им. А. Н. Фрумкина. Свойства наночастиц исследованы в виде каталитических систем, представляющих собой нанесённые частицы золота на оксид алюминия марки «Трилистник».

Хорошо известно, что массивное золото не сорбирует водород при температуре 77 К [2]. Однако, как ранее было показано в наших работах, на наночастицах золота диаметром меньше 5 нм, нанесённых на носитель, наблюдается низкотемпературная адсорбция водорода [3].

Активная поверхность образцов определялась исходя из значений величины адсорбции водорода при $T = 77$ К объёмным методом. Показано, что на наночастицах золота наблюдается адсорбция водорода в широком интервале температур от 77 К до 300 К, но количество адсорбированного газа резко уменьшается с увеличением температуры адсорбции. Проведённые эксперименты по исследованию подвижности адсорбированного водорода на поверхности показали, что весь водород слабо связан и легко удаляется откачкой при температуре адсорбции.

Общая поверхность каталитической системы, определялась адсорбцией азота при 77 К.

Полученные значения общей и активной поверхностей образцов с наночастицами золота приведены в табл. 1.

Табл.1. Характеристика поверхности образцов наночастиц золота

№	Образец	$S_{уд}^{акт}$, м ² /г	$[Au^{+III}]_0$, моль/л	$C_{частиц}$, мл ⁻¹	$S_{уд}^{общ}$, м ² /г
1	Au/Al ₂ O ₃ d=4,6 нм	0,11	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	222,19
2	Au/Al ₂ O ₃ d=19,4 нм	0,08	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	224,76

Как известно, массивное золото не проявляет каталитической активности в отношении реакций с участием водорода при температурах ниже 200÷100 °С. Однако, наличие адсорбции водорода на наночастицах золота позволило предположить появление каталитической активности у наночастиц.

Для исследования каталитической активности образцов были использованы реакции орто-пара конверсии водорода и реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

На Рис. 1 представлена аррениусовская зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры для реакции изотопного обмена в молекулярном водороде, которая была исследована в интервале температур 77÷600 К статическим методом при P= 0,5 Торр. Видно, что наночастицы золота активны в отношении реакции изотопного обмена. При высоких температурах активность больших и малых частиц практически совпадает. В области отрицательных температур активность больших наночастиц существенно ниже, и при температуре 77 К частицы размером 4,6 нм более чем на порядок активнее частиц размером 19,4 нм. Рассчитанные значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя B для разных температурных областей протекания реакции представлены в табл. 2.

Табл.2. Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей

Образец	высокотемпературная область			низкотемпературная область		
	E_a^{BT} , кДж/моль	B^{BT} , мол/с·см ²	$K_{уд}^{cp}$, мол/с ¹ ·см ² (T=25 °С)	E_a^{HT} , кДж/моль	B^{HT} , мол/с·см ²	$K_{уд}^{cp}$, мол/с ¹ ·см ² (T=-163 °С)
Au/Al ₂ O ₃ d=4,6 нм	76	$2 \cdot 10^{22}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	~0	$1,0 \cdot 10^{13}$	$8,5 \cdot 10^{12}$
Au/Al ₂ O ₃ d=19,4 нм	28	$1 \cdot 10^{17}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	2,0	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{12}$

Каталитическая активность наночастиц золота исследована в отношении ещё одной реакции, а именно, орто-пара конверсии протия при низких температурах: 77 К и 106 К. Реакция о-п конверсии протия в данном температурном интервале протекает с очень низким значением энергии активации ($E \approx 0$ кДж/моль).

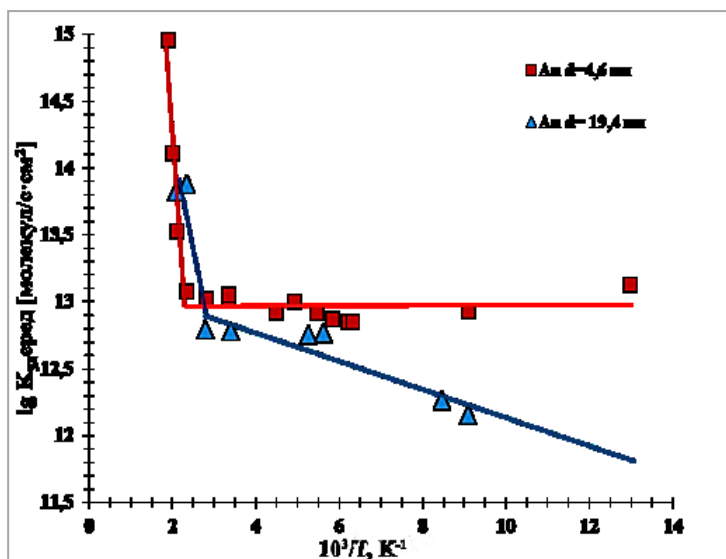


Рис. 1. Арениусовские зависимости образцов в реакции

Показано, что значение удельной ката-литической активности в отношении реакции орто-пара конверсии протия как при $T = -163$ °С, так и при $T = -196$ °С не зависит от размера частиц.

Важным результатом, полученным в работе, является то, что значения удельной каталитической активности наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии водорода превышают в 40 – 400 раз каталитическую активность частиц в отношении реакции изотопного обмена водорода при температуре 77 К. Это свидетельствует о различных механизмах протекания реакций. Поскольку для H_2-D_2 обмена – это химический механизм реакции, то для орто-пара конверсии протия – это, вероятно, магнитный механизм. В связи с этим, можно сделать предположение: наночастицы золота, в отличие от массивного золота, являющегося диамагнетиком, существенно меняют свои физико-химические свойства. Наночастицы золота становятся магнитными и создают магнитное поле, под действием которого происходит переворот спина у ядер атомов в молекуле протия.

Выводы: на наночастицах золота размером 4,6 нм и 19,4 нм наблюдается адсорбция водорода и каталитическая активность в водородных реакциях вплоть до низких температур. Различия в значениях удельной каталитической активности в орто-пара конверсии и дейтероводородном обмене составляют около двух порядков. Это даёт возможность предположить появление парамагнитных свойств у наночастиц золота.

Литература

1. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951. Vol. 11. P. 55-75.
2. Боресков Г.К, Савченко В.И., Городецкий В.В. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтероводородного обмена // Докл. АН СССР. 1969. 189, 537-540.
3. Одинцов А.А., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр./РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – Т. XXVIII. – Вып. 6. – С. 118-121.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОМАГНЕТИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ И КАТИОННЫМ ПАВ

Егунова О.Р., Герман С.В., Решетникова И.С., Казмирова К. О., Хабибуллин В.Р., Штыков С.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
E-mail: egunova.or@gmail.ru

Суперпарамагнитные наночастицы являются одними из самых перспективных объектов аналитических нанотехнологий, поскольку они могут быть легко отделены от матрицы с помощью магнитного поля без сохранения остаточной намагниченности после его снятия. Свойства магнитных наночастиц (МНЧ) определяются многими факторами: химическим составом, типом кристаллической решетки, размером и формой частиц, взаимодействием частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размер, форму, состав и строение магнитных наночастиц, можно в определенных пределах управлять их магнитными, а также сорбционными характеристиками. Для защиты от окисления и предотвращения агрегации поверхность магнетита модифицируют [1,2].

Цель настоящей работы - разработка методики синтеза однодоменных наночастиц магнетита и методики модификации их поверхности полиэтиленимином (ПЭИ) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Размеры МНЧ, толщины модифицирующей оболочки характеризовали методом просвечивающей микроскопии, ζ – потенциал частиц измеряли на Zetasizer Nano Z.

Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в атмосфере азота при 40° С и скорости перемешивания 1800 об/мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид:



Наночастицы магнетита формировали в диапазоне pH 9-14 в отсутствие кислорода при соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$.

Модификацию катионным полиэлектролитом проводили смешиванием магнитной жидкости с раствором ПЭИ (20 мг/мл), получая МНЧ магнетита, покрытые ПЭИ по типу ядро-оболочка. Средний размер наночастиц по данным ПЭМ (рис. 1) составил 10 ± 2 нм с толщиной оболочки $1,0 \pm 0,1$ нм.

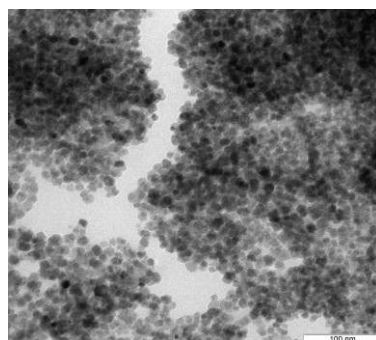


Рис. 1. Микрофотография МНЧ магнетита, модифицированного ПЭИ, полученная с помощью ПЭМ

Степень протонирования ПЭИ, зависящая от pH раствора, будет определять величину ζ – потенциала МНЧ и влиять на стабильность дисперсии наночастиц. Результаты изучения влияния pH на ζ – потенциал наночастиц в интервале 3-10 представлены в таблице 1, из

которой следует, что наибольший потенциал, а, следовательно, наибольшая стабильность дисперсии МНЧ должны быть при рН 3.

Таблица 1. Зависимость ζ – потенциала МНЧ, покрытых ПЭИ, от рН среды

рН	3	3,5	4	5	7,5	8,5	10
ζ - потенциал, мВ	40	39	36	35	20	12	12

Модификацию катионным ПАВ проводили смешиванием магнитной жидкости с раствором ЦТАБ (0,06 М), получая МНЧ магнетита, покрытые ЦТАБ. Средний размер наночастиц по данным ПЭМ (рис. 2) составил 7 ± 2 нм с толщиной оболочки $0,3 \pm 0,1$ нм.

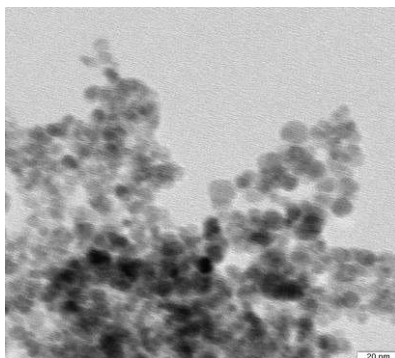


Рис. 2. Микрофотография МНЧ магнетита, модифицированного ЦТАБ, полученная с помощью ПЭМ

В таблице 2 приведены результаты зависимости ζ - потенциала МНЧ, покрытых ЦТАБ, от рН раствора. Видно, что при рН 3 ζ - потенциал также имеет наибольшее значение и составляет 43 мВ, что определяет наибольшую стабильность дисперсии. Сравнение с данными таблицы 1 показывает, что ζ - потенциал МНЧ магнетита, покрытых ЦТАБ, резко уменьшается при увеличении рН среды и имеет больший разброс значений по сравнению с МНЧ, покрытых оболочкой ПЭИ, что необходимо учитывать в дальнейшем эксперименте.

Таблица 2. Зависимость ζ – потенциала МНЧ, покрытых ЦТАБ, от рН среды

рН	3	4	5	6	7	8	9	10
ζ - потенциал, мВ	43	24	12	7	-3	-8	-13	-15

В аналитической химии МНЧ выполняют две основные функции: сорбционного концентрирования и последующего быстрого отделения сорбента от жидкой матрицы, основанного на использовании внешнего магнитного поля. Наночастицы обладают высокоразвитой активной поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной емкостью. Полученные МНЧ, модифицированные катионным ПАВ и катионным полиэлектролитом, используются для сорбции антибиотиков группы фторхинолонов.

Литература

1. Turker A.R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment // Clean. 2007. Vol. 35. P. 548-557.
2. Jin Y., Liu F., Tong M., Hou Y. Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 227– 228. P. 461– 468.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-99704а

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ХРОМА

Елонова В.А., Заиконникова Т.М., Суровой Э.П.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский Государственный Университет», Кемерово, Россия

viktoryaelonova@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках хрома различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2×10^{-3} Па) путем нанесения тонких (3–100 нм) пленок хрома на подложки из стекла с использованием вакуумного универсального поста ВУП-5М [1]. Подложками служили кварцевые стекла КУ-1 и стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59, которые подвергали предварительной обработке [1]. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 10-3120$ сек в муфельной печи "Тулячка-3П". Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр Shimadzu UV-1700) и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами.

Установлено, что наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 250-1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 190-250$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 269$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 4,6$ эВ. Полученное значение удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида хрома(III) [3]. Поэтому было сделано предположение, что при термической обработке пленок хрома основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид хрома (III).

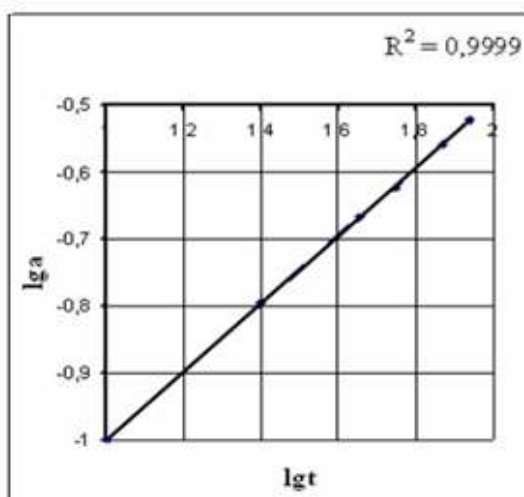


Рис.1. Участок кинетической кривой термического превращения пленки хрома ($d=38$ нм) при 673К

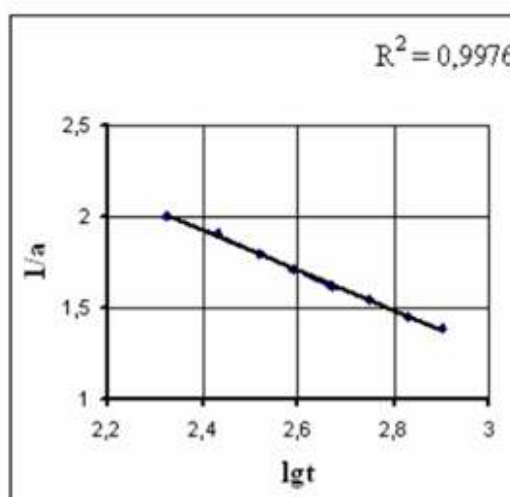


Рис.2. Участок кинетической кривой термического превращения пленки хрома ($d=38$ нм) при 673К

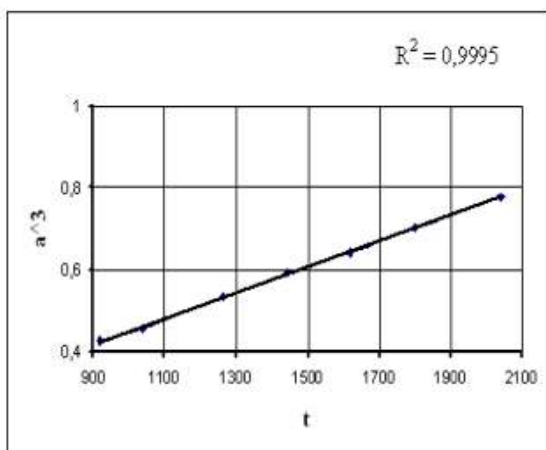


Рис.3. Участок кинетической кривой термического превращения пленки хрома ($d=38$ нм) при 673К

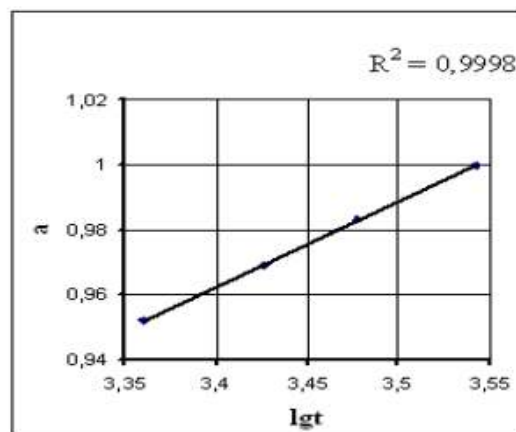


Рис.4. Участок кинетической кривой термического превращения пленки хрома ($d=38$ нм) при 673К

В результате анализа полученных результатов было установлено, что в начальный период окисления скорость роста пленки оксида хрома (III) постоянна и определяется стадией поверхностной реакции, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного закона (рис. 1). Вследствие достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения катионных вакансий в системе Cr–Cr₂O₃ возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле на контакте Cr–Cr₂O₃ (напряженность электрического поля $\sim 10^6$ В/см). В том случае, когда толщина пленки Cr₂O₃ менее 5 нм, электрическое поле способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического законов (рис. 2). Дальнейший рост оксидной пленки будет замедляться по мере увеличения толщины пленки Cr₂O₃. Известно, что для оксидов, у которых основными носителями заряда являются дырки, может быть реализован кубический и логарифмический законы роста тонких пленок (оксид хрома(III) – полупроводник p-типа) (рис. 3, 4).

Литература

1. Surovoi E.P., Zaikonnikova T. M. Kinetics of Thermal Transformations in Nanosized Chromium Films // Journal of Physical Chemistry A, 2014, V. 88, № 1, P.112-117.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. // Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1970-1976.
3. Суrowой Э.П., Заиконникова Т.М. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках хрома // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 86-92.
4. Surovoi E.P., Bin S.V., Bugerko L.N., Surovaya V.E. Kinetic Regularities of Thermal Transformations in Nanosized Lead Films // Journal of Physical Chemistry A, 2015, V. 89, № 1, P. 85-91

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ – TiO_2 – Co_2O_3

Еремеева Е.А., Келер К.Е., Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю.

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
e-mail: elenarmv@rambler.ru

Шпинель состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – представляет большой интерес в качестве анодного материала перезаряжаемых литиевых батарей из-за своих уникальных свойств таких как очень малая деформация при зарядке и разрядке, высокая цикличность, возможность быстрого ввода\вывода ионов лития, а также достаточно высокое напряжение плато в 1.55В между Li^+ и Li^+ , что образования металлического лития[1].

Целью данной работы являлось изучение влияния метода синтеза и изоморфного замещения Ti^{4+} на Co^{3+} на электрохимические свойства материалов на основе шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В ходе работы были использованы два метода синтеза: традиционный твердофазный с механическим диспергированием и цитратно-нитратная золь-гель методика. Изучались составы: $\text{Li}_4\text{Co}_x\text{Ti}_{5-0.75x}\text{O}_{12}$ при $x=0.0, 0.2, 0.4$.

Для синтеза с использованием механического диспергирования использовали: Li_2CO_3 , TiO_2 и Co_2O_3 . Исходные реагенты, взятые в соотношениях соответствующих стехиометрии, измельчались, прессовались и подвергались двухкратному обжигу с промежуточным измельчением при температурах 650 °С - 5ч. и 900 °С с выдержкой 11ч.

Золь-гель синтез осуществлялся исходя из водных растворов - $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , NH_4OH , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Также использовался раствор гидратированного диоксида титана, в смеси HNO_3 и H_2O_2 методика получения которого изложена в статье [2]. Исходные компоненты смешивались в соответствии с составом, в полученную смесь вводилась лимонная кислота в соотношении: $\text{Li}_4\text{Co}_x\text{Ti}_{5-0.75x}\text{O}_{12} : 3,35\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. После чего введением аммиака pH довели до 6.5. Полученный золь выпаривался при 80 °С до превращения в гель, сжигание которого происходило при 650 °С.

По результатам РФА были получены твердые растворы на основе соединения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При использовании твердофазного синтеза образцы представляли собой плотноспеченную керамику, в присутствии кобальта окрашенную в ярко-бирюзовый цвет. При золь-гель синтезе образовывались порошки со средним размером частиц по формуле Шерера от 40 до 80 нм. Результаты расчета параметра элементарной ячейки и электропроводность полученных фаз приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета параметра элементарной ячейки

Состав по шихте	a, Å	b, См/см	
		300 °С	500 °С
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8,3576(5)	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_4\text{Co}_{0,2}\text{Ti}_{4,85}\text{O}_{12}$	8,3586(6)	$0,29 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_4\text{Co}_{0,4}\text{Ti}_{4,7}\text{O}_{12}$	8,3682(5)	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$

Литература:

1. Guo X., Wang Ch., Chen M. A novel non-organic hydrothermal/hydrolysis method for preparation of well-dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Materials Letters. 2012. Vol. 83. P. 39-41.

2. Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Смирнова А.М., Коптелова Л.А., Петров С.А. Методика золь-гель синтеза и выщелачивания калиевых голландитов // Журнал прикладной химии. 2015. Т.88. №2. С.169-173.

СИНТЕЗ БИНАРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

Ёров Х.Э.¹, Баранчиков А.Е.²

¹Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
khursandy@gmail.com

Аэрогели представляют собой уникальные материалы, характеризующиеся высокой пористостью и удельной поверхностью, низкой плотностью и теплопроводностью. Особый интерес вызывает возможность получения композитов, сочетающих эти характеристики с высокой каталитической активностью. В качестве подобных систем предложено использовать смешанные аэрогели на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, которые могут быть использованы в качестве катализаторов (изомеризации и эпоксицирования алкенов) и фотокатализаторов (фотоиндуцированное разложение органических загрязнений воды и воздуха). Бинарные аэрогели $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ получают, применяя различные вариации золь-гель метода с последующей сверхкритической сушкой.

Настоящая работа направлена на изучение влияния типа растворителя применяемого на стадии сверхкритической сушки, на свойства бинарных аэрогелей на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ различного состава.

Смешанные аэрогели на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ различного состава (0–50 мольн. % TiO_2) были синтезированы золь-гель методом с использованием тетраметоксисилана (ТМОС) и тетраизопропоксида титана (ТИП). Сушку лиогелей проводили с использованием как традиционных сверхкритических флюидов(СКФ): изопропанола (*i*-PrOH) и CO_2 , так и ранее не использовавшегося для получения аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

Все полученные бинарные аэрогели $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ характеризовались высокой удельной площадью поверхности (200–1200 $\text{м}^2/\text{г}$). Вне зависимости от используемого сверхкритического флюида микроструктура аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ характеризуются отсутствием крупных мезопор (диаметром более 20 нм). Существенный вклад в высокую удельную площадь поверхности аэрогелей вносят микропоры, в особенности при проведении сверхкритической сушки в CO_2 и изопропанол. Использование СКФ с относительно низкой критической температурой (CO_2 , $t_{\text{крит.}}=31^\circ\text{C}$) привело к получению рентгеноаморфных аэрогелей. С другой стороны, при использовании изопропанола ($t_{\text{крит.}} = 235^\circ\text{C}$) и МТБЭ ($t_{\text{крит.}} = 224^\circ\text{C}$) аэрогели содержали нанокристаллический анатаз (размер частиц 10–20 нм). Таким образом, в ходе работы с использованием ряда СКФ получены смешанные аэрогели на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и установлено, что природа СКФ существенным образом определяет текстурные характеристики и фазовый состав таких аэрогелей.

Литература

1. Lermontov S.A., Malkova A.N., Yurkova L.L., Straumal E.A., Gubanov N.N., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. Diethyl and methyl-tert-butyl ethers as new solvents for aerogels preparation // Materials Letters. 2014. Vol. 116. P. 116-119.

2. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Baranchikov A.E., Erova Kh.E., Petukhov D.I., Ivanov V.K. Methyltrimethoxysilane-based elastic aerogels: Effects of the supercritical medium on structure-sensitive properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. P. 549-553.

БАКТЕРИАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ

Журавлева О.А.^{1,2}, Хаддаж М.Х.¹, Воейкова Т.А.², Исмагулова Т.Т.³, Козюхин С.А.⁴

**¹Институт биохимической технологии и нанотехнологии РУДН,
Москва, Россия**

**²ФГУП Государственный научно-исследовательский институт генетики и
селекции промышленных микроорганизмов, Москва, Россия**

**³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия**

**⁴Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия
juravlevaol@rambler.ru**

Благодаря своей высокой стабильности, отличительным полупроводниковым и оптическим свойствам наночастицы сульфида серебра (далее, Ag₂S) нашли широкое применение в оптоэлектронике и, в последнее время, в медицине. Как квантовые точки (далее, КТ) используются в биологической детекции: для визуализации в кровеносном русле мышей *in vivo* [1]. Таким образом, решается вопрос в области онкологических исследований – локализация раковых опухолей.

В настоящее время широкое распространение приобретают исследования, направленные на получение наночастиц металлов и их солей методом «зеленого синтеза» с использованием различных микроорганизмов, водорослей, экстрактов растений [2]. Воспроизводимость и простота экспериментов, узкое распределение частиц по форме и размеру, стабильность (отсутствие агрегации), отсутствие токсичных реактивов, простота культивирования в промышленных масштабах легли в основу биотехнологического способа синтеза наночастиц с желаемыми свойствами – как альтернативы традиционным химическим методам.

Настоящая работа посвящена биосинтезу наночастиц Ag₂S в реакционной смеси двух солей тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃) и азотнокислого серебра (AgNO₃) с использованием металл-редуцирующей электрогенной бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1.

Эксперимент проводили, инкубируя бактериальные клетки в миллимолярном водном растворе заявленных солей при 30°C в течение 48 ч. Используя высокоскоростные центрифуги и фильтр Nucleopore 0,2 μm, выделяли и очищали биосинтезированные наночастицы из реакционного раствора. Готовую суспензию наноразмерного Ag₂S исследовали в отношении формы, размера и оптических свойств с применением просвечивающего электронного микроскопа и спектрометра.

На представленной ниже микрофотографии (рис.1) различимы как отдельные наночастицы, так и собранные в небольшие «островки». Анализируемые частицы преимущественно сферической формы, размер варьируется в незначительных пределах: приблизительно от 7±2 до 9±2 нм.

Проведенные ранее исследования показали, что суспензии наночастиц, полученных бактериальным синтезом, длительное время стабильны в растворах и не агрегируют. Это можно объяснить наличием на их поверхности белкового и/или полисахаридного слоя, обнаруженного методом MALDI TOF/TOF [3]. Также показано, что в отсутствие клеток

образуется нерастворимый осадок, состоящий из агломерированных наночастиц Ag_2S с широким распределением по размеру.

Анализ спектров фотолюминесценции наночастиц сульфида серебра представлен ниже (рис.2).

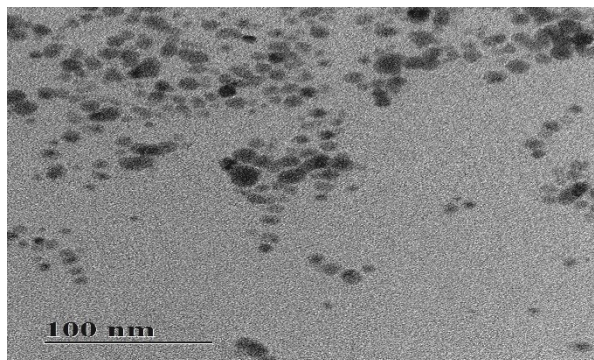


Рис. 1. ПЭМ-изображение образцов наночастиц Ag_2S , полученных при инкубации клеток *S. oneidensis* MR-1 в миллимолярном растворе солей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и AgNO_3

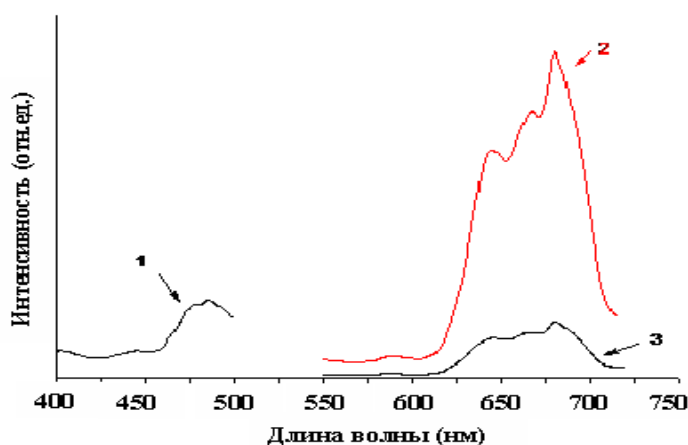


Рис. 2. Спектр возбуждения (кривая 1) и спектры фотолюминесценции коллоидных КТ Ag_2S , полученных бактерией *S. oneidensis* MR-1 (кривая 2) и бактерией *Micrococcus flavus* (кривая 3) при $\lambda_{\text{возб}}=490$ нм

При возбуждении коллоидных КТ Ag_2S излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=490$ нм наблюдаются широкие полосы люминесценции в области 550 – 725 нм. Для образцов №2 и №3 можно отметить три полосы свечения, максимумы которых расположены при 640, 670 и 680 нм, соответственно. Однако образец №3 уступает по интенсивности образцу №2, что может быть связано с увеличением концентрации структурно-примесных дефектов.

Таким образом, наночастицы Ag_2S , полученные бактериальным синтезом, могут быть иммобилизованы на поверхности полимерных микросфер с целью создания полимерного нанокompозита для дальнейшего использования в медицинской диагностике. Подобные исследования нами уже ведутся.

Литература

4. Dong B., Li C., Chen G. Imaging // Chem. Mater. 2013. – Vol. 25. P. 2503.
5. Narayanan K. B., Natarajan S. Synthesis of metal nanoparticles by microbes // Biological Advances in Colloid and Interface Science. 2010. Vol. 156. P. 1-13.
6. Воейкова Т.А., Шебанова А.С., Иванов Ю.Д., Кайшева А.Л., Новикова Л.М., О.А. Журавлева, Шумянцева В.В., Шайтан К.В., Кирпичников М.П., Дебабов В.Г. Роль

белков внешней мембраны бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1 в образовании и стабилизации наночастиц сульфида серебра. М.: Биотехнология. 2015. №5 (в печати).

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Ga

Журавлева С.В., Бин С.В., Суровой Э.П., Сухорукова А.А.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru.

Изучение закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях галлия, представляется необходимым в связи с разработкой принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [1 - 3].

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких пленок галлия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили стекла (ГОСТ 9284 – 59) и кварцевые стекла КУ-1. Наноразмерные пленки галлия подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов осуществляли спектрофотометрическим методом (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»).

Было установлено, что при термической обработке пленок галлия независимо от их толщины имеет место уменьшение значения оптической плотности. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 300 - 1100$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 257 - 263$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 4,7 - 4,8$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида галлия (III) [1]. При одинаковой толщине пленок галлия с увеличением температуры имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок галлия (вплоть до 74 нм) при постоянной температуре термической обработки (в интервале 423–873 К), наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

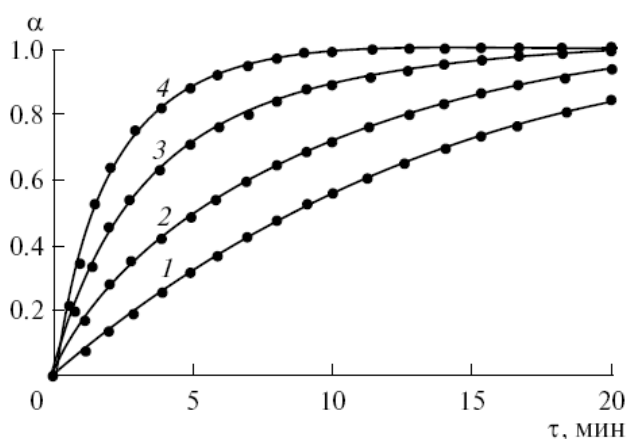


Рис. 1. Зависимость степени превращения от толщины пленок галлия при 773 К: 1 – 23; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 10 нм.

Степень термического превращения пленок галлия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. На рис. 1 приведены

кинетические кривые степени превращения пленок галлия разной толщины при температуре ($T = 773 \text{ K}$). Видно, что с уменьшением толщины пленок галлия наблюдается увеличение степени термического превращения. По мере увеличения температуры термообработки при постоянной толщине пленок галлия степень термического превращения возрастает. Кинетические кривые степени термического превращения пленок галлия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$) (рис. 2, кривая 1), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$) (рис. 2, кривая 2), параболический ($\alpha^2 = K\tau + B$) (рис. 2 кривая 3) и логарифмический ($\alpha = K\lg(B\tau + 1)$) (рис. 2, кривая 4), где K – константа скорости формирования оксида галлия (III); A и B – постоянные интегрирования; τ – время взаимодействия.

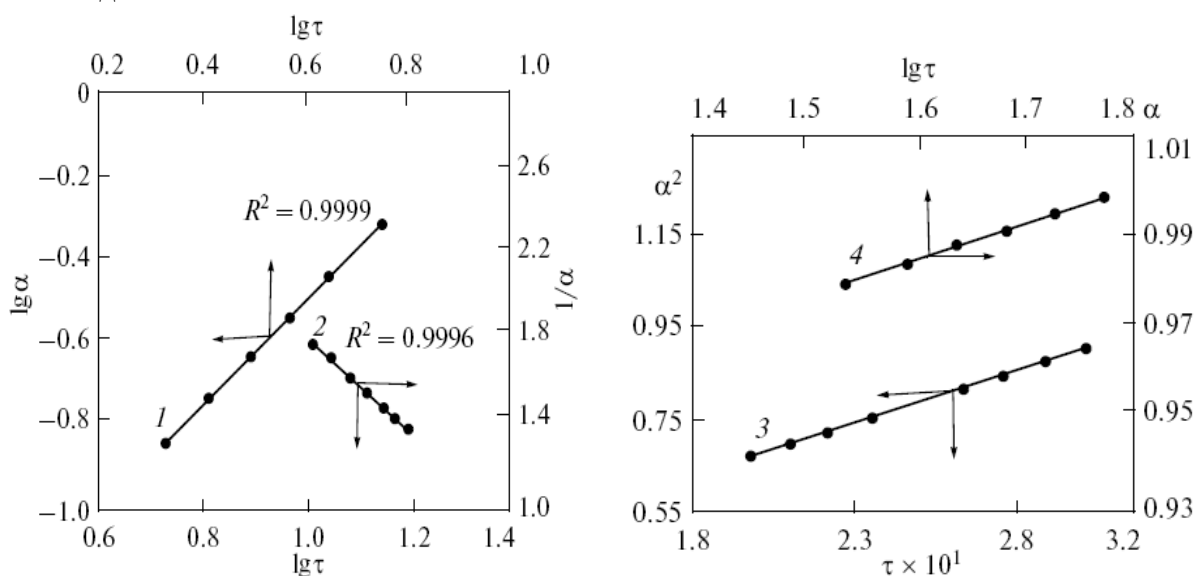


Рис.2. Кинетические кривые термического превращения пленок галлия толщиной $d = 23 \text{ нм}$ при $T = 773 \text{ K}$: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон.

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяются толщиной пленок галлия и температурой термообработки. По мере увеличения толщины пленок галлия и уменьшения температуры термообработки наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Литература

1. Суrowой Э.П., Сухорукова А. А., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия // Неорганические материалы. 2014, Т. 50, №. 12, С. 1287–1292.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля // Журн. физ. химии 2014. Т. 88. № 12. С. 1970-1976
3. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Термостимулированные превращения в наноразмерных системах $\text{V}_i - \text{MoO}_3$ // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 842–848.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТОДА СТАРЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 ЗАДАННОГО РАЗМЕРА В ДИАПАЗОНЕ ОТ 40 ДО 100 НМ

Зайцева М.П.¹, Мурадова А.Г.¹, Салихов С.В.², Юртов Е.В.¹, Савченко А.Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

²НИТУ МИСиС

zaytseva.maria.1993@mail.ru.

Магнитные наночастицы широко применяются во многих отраслях науки, техники и медицины. В настоящее время существует большое количество методов получения магнитных наночастиц. Наибольшее внимание уделяется химическим (жидкофазным) методам, поскольку эти методы имеют определенные технологические преимущества, например, возможность контролировать размер и форму наночастиц, позволяют снизить себестоимость готового продукта, получать конечный продукт с высоким выходом. Целью настоящей работы было модифицирование метода старения для получения наночастиц Fe_3O_4 заданного размера в диапазоне от 40 до 100 нм при варьировании таких условий синтеза, как температура осаждения и время синтеза.

Метод старения основан на осаждении гидроксида железа (II) с последующим термостатированием в присутствии окислителя. В качестве прекурсора был выбран FeSO_4 (0,1 М), осадителя – NaOH (0,02 М), окислитель – NaNO_3 (8мМ). Синтез был проведен при непрерывном барботировании в токе азота. Полученные нанопорошки Fe_3O_4 были отделены при помощи постоянного магнита, промыты дистиллированной водой и высушены при комнатной температуре.

Синтезированные нанопорошки Fe_3O_4 исследовали методом просвечивающей электронной микроскопией (JEOL JEM-1011) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4 с графитовым монохроматором).

В работе исследовано влияния условий синтеза на средний размер наночастиц с последующей оптимизацией методики получения наночастиц Fe_3O_4 заданного размера. В качестве варьируемых параметров синтеза были выбраны температура и время синтеза. Поскольку изменение температуры способствует изменению скорости физико-химических процессов, было установлено, что увеличение температуры осаждения гидроксида железа (II) от 10 до 60°C с последующим проведением термостатирования в течение 24 часов приводит к уменьшению среднего размера наночастиц от 81±10 до 48±21 нм. Выявлено в частности, что при температуре осаждения 10°C образуются наночастицы со средним размером 81±10 нм и узким распределением по размерам.

Был проведен ряд экспериментов с изменением времени синтеза (рис.1). Установлен, что с увеличением времени синтеза до 24 часов, средний размер частиц увеличивался от 42±12 до 81±10 нм, однако при дальнейшем увеличении времени синтеза средний размер частиц не изменяется.

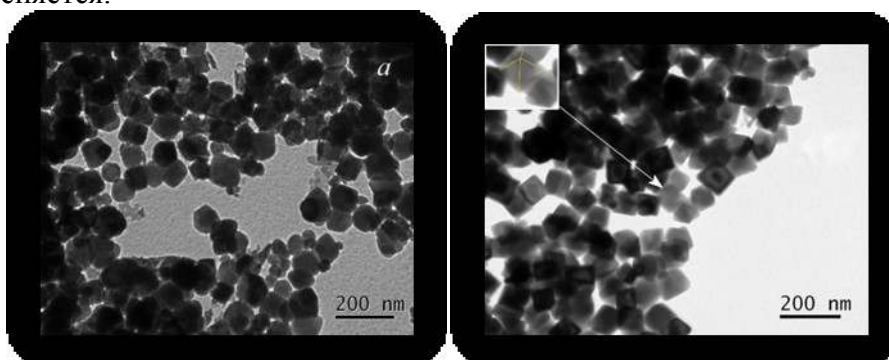


Рис. 1 – ПЭМ изображения наночастиц Fe_3O_4 , полученных при времени синтеза: а) 30 минут ($D = 55 \pm 9$ нм), б) 24 часа ($D = 81 \pm 10$ нм)

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И ПЛАЗМОННЫХ СЕТЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.И. Звягина¹, А.А. Ежов², Ю.Г. Горбунова¹, А.Ю. Цивадзе¹, В.В. Арсланов¹,
М.А. Калинина¹

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² МГУ, (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2);

e-mail: pcss_lab@mail.ru

Одной из важных задач, стоящих перед создателями органических оптических элементов, является увеличение интенсивности оптического поглощения в ультратонких пленках на основе органических красителей. Представленный в работе подход к решению данной проблемы основан на резонансном усилении поглощения видимого света в гибридной системе на основе органического красителя и наночастиц золота (AuНЧ). Главным условием реализации этого эффекта является совпадение максимумов поглощения обоих компонентов. Основная идея заключается в создании универсальной методики получения плазмонных ансамблей AuНЧ различного строения с заданными спектральными характеристиками, последующем переносе полученных ансамблей на поверхность органических пленок и изучении их оптических свойств.

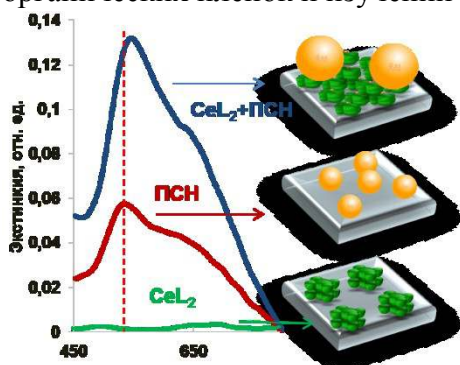


Рис. 1 Усиление поглощения света в области 550 нм в гибридной планарной системе CeL₂-AuНЧ при резонансном взаимодействии компонентов.

В работе использовали монослойные пленки двухпалубного краун-замещенного фталоцианината церия (CePc₂). Этот металлокомплекс обладает богатым набором полос поглощения в видимой области. Плазмонные ансамбли AuНЧ получали с помощью субстрат-индуцированной конденсации монослоев Ленгмюра из смеси катион-анионных ПАВ на поверхности цитрат-стабилизированного гидрозоля золота ($d=18\pm 1$ нм, $\lambda_{abs}=519-520$ нм). Спектральные характеристики плазмонного ансамбля задавали временем формирования системы.

Спектрофотометрические исследования полученных гибридных систем показали, что в области совпадения максимумов поглощения компонентов гибридная система ведет себя неаддитивно: интенсивность

поглощения возрастает пропорционально энергии поглощенного излучения. Максимальный коэффициент усиления поглощения гибридной системы достигается в области 550 нм и составляет 4.65 относительно расчетного спектра, полученного при сложении спектров поглощения отдельных компонентов.

Предложенный подход к созданию гибридных систем с заданными спектральными характеристиками открывает широкие перспективы в создании оптических фильтров и покрытий с настраиваемой цветопередачей.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДНЫХ ДСП И ППУ

Е. В. Зенькова, В.Н. Клушин, А.С. Шабалина, А.С. Осипова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
zenkova-elena@yandex.ru

В настоящее время нанотехнологии прочно входят в повседневную жизнь, демонстрируя в определенной степени меру приоритетности соответствующего направления научно-технической деятельности. Современные нанотехнологии нашли свое применение и в нанохимии, в том числе в создании углеродных нанопористых материалов для защиты окружающей среды. Для решения различных задач в этой сфере необходимы названные материалы со специфичными комплексами свойств: определенной пористой структурой, составом поверхностных функциональных групп, прочностью и т.п.

Выполненными нами исследованиями показана принципиальная возможность получения такой продукции на базе по существу бросовых отходов. К таковым принадлежат, в частности, фрагменты вышедшей из употребления мягкой бытовой и офисной мебели, представленные облагороженными древесно-стружечными плитами (ДСП) и мягким пенополиуретаном (ППУ). Особенности технологии их совместной переработки на активные угли методом парогазовой активации (выход целевого продукта по отношению к сырьевой композиции влажностью 32 % достигает 20 %) охарактеризованы в работе [1]. Элементным анализом установлено наличие в составе полученных активных углей гетероатомов (O, S и N), свидетельствующее о вероятности нахождения на их поверхности функциональных групп и, следовательно, обладании ими определенными ионообменными свойствами. Результаты оценки последних путем кислотно-основного титрования наряду с характеристикой пористой структуры активного угля, полученного в оптимальных условиях реализации названной технологии, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Некоторые технические характеристики полученного активного угля

Показатель	Значение
Удельная поверхность $S_{уд}$ (по БЭТ), m^2/g	1060
Суммарный объем пор V_{Σ} , cm^3/g	0,80
Объем микропор $V_{ми}$, cm^3/g	0,40
Объем мезопор $V_{ме}$, cm^3/g	0,38
Величина рН водной выдержки, рН	10,80
Величина рН точки нулевого заряда, $pH_{тнз}$	7,79
Статическая обменная емкость СОЕ, ммоль-экв/г	
СОЕк, ммоль-экв/г	0,20
СОЕа, ммоль-экв/г	3,40

Примечание: объемы мезо- и микропор оценены с привлечением метода ВЛН и уравнения Дубинина-Радушкевича соответственно, исходя из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцом активного угля

Согласно данным табл. 1 полученный адсорбент принадлежит к мезо- микропористым активным углям с высокими показателями объема сорбирующих пор и удельной поверхности. В соответствии со значением точки нулевого заряда $pH_{тнз}$, свидетельствующим о характере поверхности, очевидно, что исследуемый активный уголь принадлежит к основным адсорбентам. Показатели СОЕ указывают, что он в большей степени проявляет анионообменные свойства. Величина его СОЕа превосходит таковую активного угля, полученного из технического лигнина (1,0 ммоль-экв/г) [2], и сопоставима с этим показателем ионитов с аминогруппами (3,8 ммоль-экв/г) [3].

В работе [4] подчеркнута, что, исходя из результатов исследований Боема, можно предположить наличие в активных углях поверхностных оксидов в виде карбоксильных, фенольных и карбонильных групп, часто присутствующих в эквивалентных количествах. В связи с тем, что характер и концентрация поверхностных оксидов влияют на адсорбционную способность активных углей, нами с использованием метода Боема выполнены идентификация и количественное определение кислородсодержащих групп на поверхности полученного активного угля, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Кислородсодержащие функциональные группы (ммоль-экв/г) на поверхности полученного активного угля и активного угля из бобовых стручков

Характер групп	Исследуемый активный уголь	Активный уголь из бобовых стручков [5]
Кислотные *		
Фенольные	1,10	0,21
Карбоксильные	1,18	1,52
Общие основные **	1,61	7,40

Примечание: * - метод Боема; ** - титрование раствором гидроксида натрия.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что поверхность полученного нами активного угля имеет кислотные группы в количестве, сопоставимом с таковым активного угля на чисто древесной основе, тогда как количество основных групп последнего в разы превосходит таковое первого.

Таким образом, активный уголь на основе фрагментов утильной мебели обладает комплексом свойств, обещающих ему при условии организации промышленного производства конкурентоспособность на современном рынке углеродных адсорбентов. Немаловажной представляется при этом и возможность эффективной трансформации весомой части ТБО в экологически безопасные адсорбенты, ориентированные на решение широкого круга природоохранных задач.

Литература

1. Зенькова Е.В., О.Д. Рыжкова, Н.А. Егорова. Влияние температуры на качество карбонизатов при переработке фрагментов утильной мебели на углеродные адсорбенты. Материалы XVI международной экологической студенческой конференции «ЭКОЛОГИЯ РОССИИ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ» // Новосибирский гос. Ун-т. Новосибирск, 2011. с. 191-192.
2. Зайцев Ю.П., Ставицкая С.С., Бражник Д.В.. Поглощение сероводорода на исходных и модифицированных углях из технического лигнина // ЖПХ, 2013, т. 86. вып. 7, с. 1095-1101.
3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности // Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2007. 800 с.
4. Boehm H.P. Chemical identification of surface group // Advances in Catalysis and Related Subjects, vol. 16, Academic Press, New York, 1966, P. 179–274.

6. Budinova T., Savova D., Tsyntsarski B., Ania C.O., Cabal B., Parra J.B., Petrov N. Biomass waste derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions // Applied Surface Science, 2009, P. 4650-4657.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ДИСУЛЬФИРАМОМ

Золотарева М.С., Тюкова В.С., Кедик С.А., Панов А.В.

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
mariya.zolotareva2014@yandex.ru

При создании лекарственного препарата часто сталкиваются с тем, что действующее вещество плохо растворимо в воде. В таких случаях одним из решений проблемы является использование солюбилизаторов, то есть веществ, повышающих растворимость. В фармацевтической технологии в качестве солюбилизаторов часто используют циклодекстрины, которые способны образовывать комплексы включения с плохо растворимыми лекарственными веществами. В связи с этим является актуальным получение комплексов включения и, следовательно, изучение их физико-химических свойств.

Получен комплекс включения гидроксипропил- β -циклодекстрина (ГП- β -ЦД) с дисульфирамом (ДСФ). Экспериментально установлено, что синтезированный комплекс включения ГП- β -ЦД с ДСФ оценивается, как «легко растворимый в воде».

Методом ДСК подтверждено образование комплекса включения, по отсутствию пика плавления ДСФ на термограмме (3) комплекса включения ГП- β -ЦД с ДСФ. Типичные термограммы ДСК дисульфирама, его физической смеси с ГП- β -ЦД и комплекса включения на основе ДСФ и ГП- β -ЦД представлены на рис. 1.

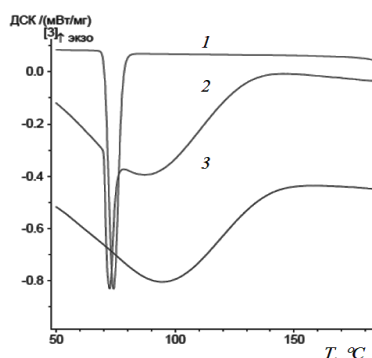


Рис. 1. Термограммы ДСК чистого ДСФ (1), физической смеси ДСФ и ГП- β -ЦД (2), а также комплекса включения ДСФ с ГП- β -ЦД (3).

Методом рентгенофазового анализа установлена аморфная структура комплекса включения ГП- β -ЦД с ДСФ. Типичные рентгенодифракционные спектры ДСФ (1), ГП- β -ЦД (2), их механической смеси (3) и комплекса включения (4) представлены на рис. 2.

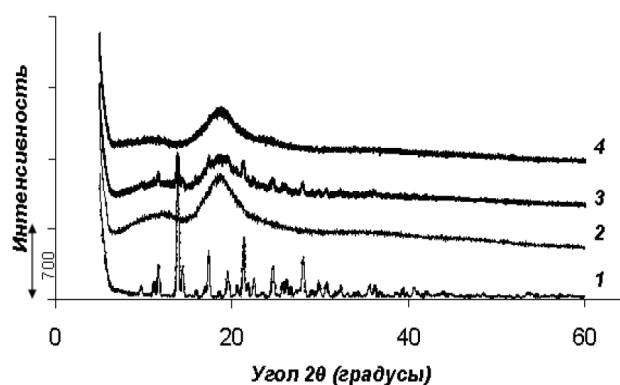


Рис. 2. Рентгendifракционные спектры спектры чистого ДСФ (1), ГП-β-ЦД (2), их механической смеси (3) и комплекса включения (4)

На УФ-спектрах растворов, содержащих ДСФ (рис. 3), в области 200-250 нм наблюдается сложный пик, максимум которого, в определенной степени, зависит от ближайшего окружения молекулы ДСФ. Так, для низкоконцентрированного водного раствора чистого ДСФ (низкая концентрация определяется малой растворимостью ДСФ в воде) максимум поглощения наблюдается при 209 нм. В то же время для водного раствора комплекса включения ГП-β-ЦД с ДСФ имеет место смещение указанного максимума до 216 нм. Очевидно, это связано с сольватохромным эффектом, обусловленным тем, что в первом случае имеет место взаимодействие между молекулами ДСФ и воды, а во втором – между молекулами ДСФ и фрагментами внутренней гидрофобной полости ГП-β-ЦД. В пользу этого предположения свидетельствует и то, что максимум поглощения раствора ДСФ в неполярном гексане (218 нм) весьма близок к максимуму поглощения раствора ДСФ в составе комплекса включения (рис. 3).

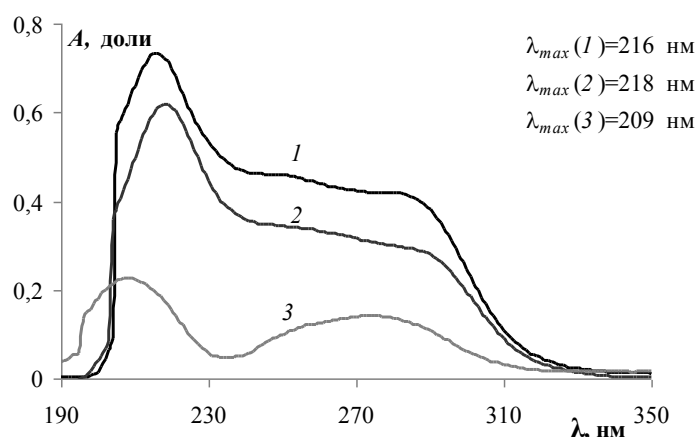


Рис. 3. УФ-спектры водного раствора продукта, содержащего комплекс включения (1), раствора ДСФ в гексане (2) и низкоконцентрированного раствора ДСФ в воде (3)

Методом лазерного светорассеяния определили размер частиц комплекса включения ГП-β-ЦД с ДСФ: один центр светорассеяние в области 1 нм.

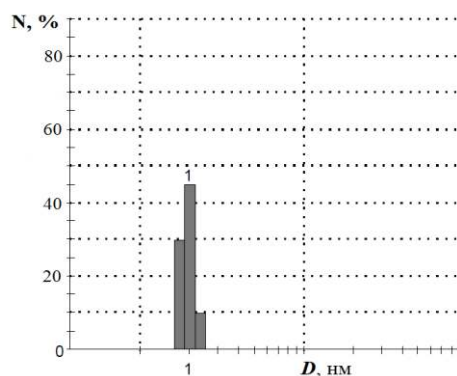


Рис. 4. Распределения числа рассеивающих частиц по размерам, полученных методом лазерного светорассеяния для 30 мас.% водных растворов комплекса включения ГП-β-ЦД с ДСФ

Выводы

Получен комплекс включения ГП-β-ЦД с ДСФ легко растворимый в воде. Образование комплекса включения подтверждено методом ДСК по отсутствию узкого эндотермического пика в области плавления ДСФ. Методом ПРД определена аморфная структура комплекса включения. Размер частиц комплекса включения ГП-β-ЦД с ДСФ определен методом лазерного светорассеяния и составляет 1 нм.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИНА МАГНИЯ И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИПОРФИНОВЫХ ПЛЕНОК

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2,3}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
oistakova@gmail.com

Электроактивные материалы, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MeN_4 . Недавно был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина – порфина магния [1], благодаря чему впервые были получены гомополимеры порфина магния с оригинальными оптическими и электрическими свойствами, затем на их основе и другие полипорфины и полиметаллопорфины [2]. Такие материалы, построенные только из порфиновых звеньев, представляют собой сопряженные полимеры, имеющие большие перспективы применения в электрокатализе и фотокатализе, в качестве сенсоров и фотоэлектрических преобразователей.

Целью данного исследования является изучение влияния различных растворителей на процесс электрополимеризации порфина магния MgP и на свойства электроактивных полипорфиновых пленок на поверхности электрода.

Ацетонитрил, дихлорметан и диметилсульфоксид были использованы в качестве растворителей в растворах для электрополимеризации. Процесс электроосаждения MgP

проводили в потенциостатическом режиме при низких значениях окислительного потенциала с пропусканием постоянного количества электричества - 120 мкКл (рис. 1а). Для характеристики полученных полимерных пленок был использован метод циклической вольтамперометрии в узком и широком диапазоне потенциалов (рис. 1б-в).

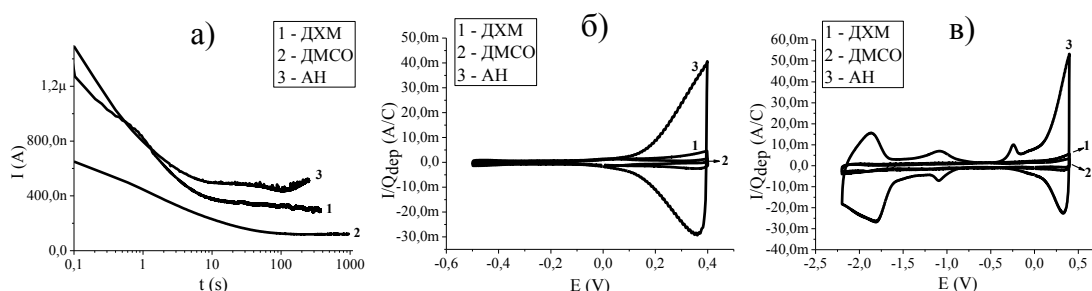


Рис. 1. Хроноамперограммы потенциостатического осаждения полимерных пленок рMgP в ацетонитриле, дихлорметане и лиметилсульфоксиде (а). Циклические вольтамперограммы пленок рMgP в безмономерном растворе фонового электролита (АН + ТВАРF₆). Развертка потенциала между -0.5В и +0.4В (б) и в широких пределах, включая область отрицательного заряжения полимерной матрицы (в).

Среди трех изученных нами органических растворителей с низким содержанием воды: ацетонитрил (АН), дихлорметан (ДХМ) и диметилсульфоксид (ДМСО) наиболее подходящим для электрополимеризации порфина магния (MgP) оказался АН, в растворах которого происходил равномерный рост толщины полимерной пленки на поверхности электрода и посредством циклической вольтамперометрии (ЦВА), и в потенциостатическом режиме. Пленки, полученные в этом растворителе при наложении низких окислительных потенциалов, обладают очень стабильным редокс-откликом в контакте с фоновым электролитом в том же растворителе, причем при развертке потенциала как в узком, так и в широком интервале, включая большие отрицательные потенциалы. Электрополимеризация того же мономера в сходных условиях, но в растворе ДХМ, приводит к существенно более медленному росту полимерной пленки на поверхности электрода. Более того, редокс-отклик таких пленок в контакте с фоновым раствором электролита обнаруживает нестабильность, изменяясь во время многократного циклирования потенциала. Полимерные пленки, полученные из раствора MgP в ДМСО, имеют очень малую толщину и обладает существенно иными редокс-свойствами, в частности, частичным блокированием поверхности электрода для процессов электронного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-01244).

Литература

1. Dogutan D. K., Ptaszek M., Lindsey J. S. Direct synthesis of magnesium porphine via 1-formyldipyrromethane //The Journal of organic chemistry. – 2007. – Т. 72. – №. 13. – С. 5008-5011.
2. Vorotyntsev M. A. et al. Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential //Electrochimica Acta. – 2010. – Т. 55. – №. 22. – С. 6703-6714.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЯ

Кайралиева Т., Третьякова Е.С., Чернышова О.В.

Московский государственный университет тонких химических технологий,
им.М.В.Ломоносова, Москва, Россия
tyrsynai9999@mail.ru

Актуальность и необходимость проведения исследований в области получения ультрадисперсных и наноразмерных ренийсодержащих материалов подтверждается с каждым годом, поскольку данные материалы проявляют свою эффективность при производстве конструкционных металлов и сплавов рения с другими тугоплавкими металлами, а также высокоактивных и селективных катализаторов. Одним из перспективных подходов к получению материалов с заданным комплексом свойств является алкоксотехнология. Среди существующих методов синтеза алкоксо соединений электрохимический способ можно назвать самым удобным с технологической точки зрения, а также ввиду гибкости и низких затрат. Данный метод заключается в анодном растворении сплавов рения под действием электрического тока в обезвоженном спирте в присутствии электропроводящей добавки [1].

Впервые получена серия биметаллические рений-, никель- содержащие метоксокомплексов общей формулой $Ni_xReyOm(OCH_3)_z$ и этоксокомплексов $Ni_xReyOm(OC_2H_5)_z$ анодным растворением сплавов никель-рений.

Осуществлена попытка выявления влияния условий электрохимического синтеза (исходный состав сплава, электрохимические параметры процесса растворения (плотность тока), состав электролита) на атомное отношение металлов в комплексах.

Установлено, что растворение компонентов Ni-Re сплавов в спиртах происходит с различной скоростью. Эта тенденция сохраняется при различных плотностях тока.

Показано, что атомное отношение Ni : Re в полученных комплексах меняется от 1:2 до 1:4,2. Вследствие чувствительности метоксо- и этоксокомплексов к влаге и их высокой дисперсности, не удалось получить монокристаллы для исследования структуры метоксокомплексов.

Термическое разложение комплексов $Ni_xReyOm(OCH_3)_z$ с различным соотношением рения и никеля на воздухе ведет, очевидно, к образованию $NiReO_4$ (по данным химического анализа). Получаемые продукты, к сожалению, рентгеноаморфны.

Термическое разложение комплексов $Ni_xReyOm(OCH_3)_z$ в атмосфере аргона при температуре 420 °С ведет к получению смеси Ni, NiO и Re согласно данным рентгенофазового анализа (прибор Shimadzu XDR 6000). Гранулометрический анализ (прибор Delsa™ Nano, PN A54412AA) показал, что 99,82% зерен осадка находится в диапазоне от 0,044 до 1,495 мкм.

При термическом разложении $Ni_xReyOm(OC_2H_5)_z$ в атмосфере аргона при температуре 450 °С также получается смесь зерен Ni, NiO и Re. При этом только 85,98% зерен осадка находится в этом же размерном диапазоне 0,044 - 1,495 мкм.

Литература

1. Е.Н. Прямилова, О.В. Чернышова, Д.В. Дробот Электрохимический синтез алкоксопроизводных рения как перспективный метод получения предшественников ультрадисперсных материалов //I Всероссийская научно-практическая конференция с элементами научной школы «Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия» (тез. докл.), г. Казань, 21 – 22 декабря 2010, 2011, с.3.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Капустин В.В.¹, Файков П.П.¹, Жариков Е.В.¹, Иванов А.В.², Бармин А.А.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации - федеральное государственное унитарное предприятие "Исследовательский центр им. М.В. Келдыша", Москва, Россия
vit4022@gmail.com

В последние годы в ракетно-космической технике наблюдается тенденция по применению керамических композиционных материалов в узлах, подвергающихся воздействию высоких температур (более 1500 К) и агрессивных сред [1]. Среди используемых армирующих материалов углеродные нанотрубки выделяются превосходными механическими свойствами, которые способны улучшить характеристики матрицы, например, такие как твердость, прочность, модуль Юнга, ударная вязкость, износостойкость [2].

Характеристики керамических материалов зависят от многих факторов: свойств исходных порошков, способа их смешения, метода формования и обжига изделий, последующей обработки и технологии спекания. Важной задачей является повышение воспроизводимости результатов синтеза и снижение разброса значений свойств материалов.

Спекание образцов проводили методом искрового плазменного спекания на установке FCT Systeme при температуре в диапазоне 2000–2200 °С со скоростью нагрева 450 °С/мин под давлением 19-22 кН. Выдержка образцов при максимальной температуре и давлении составила от 10 до 15 минут. После спекания образцы композита на основе карбида кремния с содержанием углеродных нанотрубок от 6 до 9% об. представляли собой диски темно-серого цвета диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Шлифовку материала проводили на алмазной планшайбе в течении 30 минут.

Таблица 1. Значения микротвердости образца

Нагрузка, г	Микротвердость, ГПа
300	18,2
300	30,3
200	33,9
200	26,3
200	32,8

Среднее значение микротвердости составляет 28,3 ГПа (табл. 1).

Таким образом методом искрового плазменного спекания получен композиционный керамический материал на основе карбида кремния армированный МУНТ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-00522.

Литература

1. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектических составов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва. 2015. 16 с.

2. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий //Успехи физических наук. – 1997.- Т 167, № 9 – С. 945 – 972

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ГОЛЬМИЯ И НИКЕЛЯ

Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.

ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, химический факультет, Нальчик, Россия
ranetta89@mail.ru

Сплавы редкоземельных металлов находят широкое практическое применение. Это возможно благодаря значительному превосходству в диапазоне изменения свойств сплавов по сравнению с чистыми металлами. При этом для получения различных материалов редкоземельные металлы могут выступать в качестве легирующих, так и основных компонентов. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор новых электрофизических свойств [1]. Соединения РЗМ состава РЗМNi_5 и РЗМNi_2 широко используются в качестве катализаторов в химической и нефтехимической промышленности, а также в водородной энергетике для обратимого сорбирования больших количеств водорода [2]. Все это в полной мере относится и к сплавам и интерметаллическим соединениям на основе гольмия.

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и никеля можно синтезировать различными методами [3] (СВС, жидкостного бестокового насыщения, контактного обмена, твердофазный синтез, гидридно - кальциевого восстановления и т.д.).

Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред. Литературный обзор показал наличие единичных работ по получению интерметаллидов гольмия и никеля [4,5].

Электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля проводили в гальваностатическом режиме в расплаве $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$.

При электролизе расплавленной смеси KCl-NaCl содержащем трихлорид гольмия (0,5÷2,5 мол.%) и дихлорид никеля (0,1÷2,5 мол.%) при плотности тока 0,5÷2,0 A/cm^2 на вольфрамовом электроде образуется металло-солевая «груша». Получившийся продукт в большинстве случаев не удерживается на вольфрамовом катоде и падает на дно тигля. В некоторых случаях удается осадок удержать на катоде.

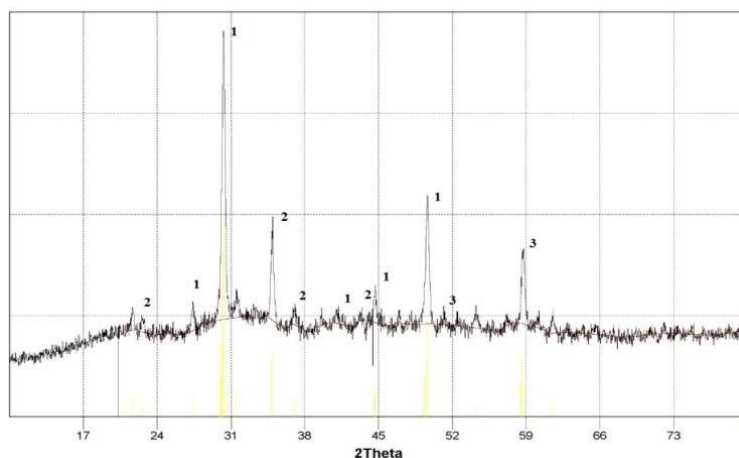


Рис. 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученный из эквивалентного расплава KCl-NaCl содержащего HoCl_3 2,5 мол.% и NiCl_2 0,5 мол.% на вольфрамовом электроде. $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$. $T = 973 \text{ K}$. $S = 2,43 \text{ cm}^2$. Стандартные линии: 1 – HoNi , 2 – HoNi_5 , 3 – HoNi_3 .

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло определить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373-423К. Фазовый состав катодного осадка представлен на рис.1.

В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического никеля, интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$.

На рис. 2 представлен результат дисперсионного анализа порошков интерметаллидов гольмия и никеля, полученных гальваностатическим электролизом расплава $(KCl-NaCl)_{эвт.} - HoCl_3-NiCl_2$ в соотношении 5:1 при плотности тока $1,2 A/cm^2$ и температуре 973 К.

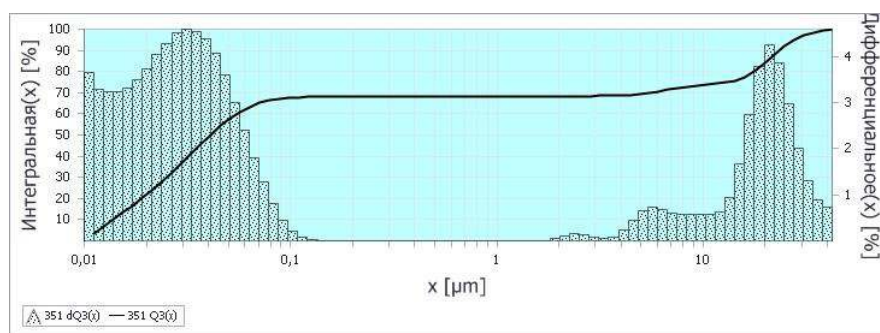


Рис. 2. Гранулометрический состав полученных образцов гальваностатическим электролизом в системе $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ на вольфрамовом электроде. $C(HoCl_3) = 2,5$ мол. %, $C(NiCl_2) = 0,5$ мол. % . $i_k = 1,2 A/cm^2$. $T = 973 K$. $S = 2,43 cm^2$.

Полученные результаты по рентгенофазовому анализу и лазерному дифракционному анализу размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных фаз сплава гольмия с никелем ($HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 51% частиц до 100 нм).

Литература

1. Михайлов Ю.М. Редкоземельные металлы как основа получения перспективных материалов необходимых для развития вооружения и военной техники // Федеральный справочник «Оборонно-промышленный комплекс России». 2014. Т.10. С. 127-134.
2. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием // Известия Алтайского государственного университета. 2011. № 3-1. С. 133-136.
3. Савицкий Е.М. Перспективы исследования и применения редкоземельных металлов, сплавов и соединений: Редкоземельные металлы и сплавы. - М.: Наука, 1971. С. 5-17.
4. Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий и порошков-интерметаллидов диффузионным насыщением никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в хлоридных расплавах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Кондратьев Денис Андреевич; ФГБОУ ВПО ВятГУ. Киров., 2013. -25 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Изд.: Машиностроение. 1997. Т.2.-1024 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ РЕЗИНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Карепина Е.Е., Годымчук А.Ю.

Томский политехнический университет, Томск, Россия
karepina_ee@mail.ru

В силу стремительного роста объемов потребления и промышленного производства нанопорошков [1] возникает все больше источников выделения наночастиц в окружающую среду. При этом одним из немаловажных факторов является потенциальное воздействие наночастиц как загрязнителей на гидробионты в естественных условиях [2].

При изучении свойств и прогнозировании рисков промышленных наночастиц в гидросфере одной из нерешенных и весьма актуальных остается применение методов анализа наночастиц в высоко разбавленных суспензиях.

Многие авторы рассматривают в качестве перспективного метод исследования наночастиц с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц (*Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP ICP-MS*), позволяющий качественно и количественно определять одновременно ионы и наночастицы одного или разного составов в низких концентрациях [3,4]. Однако основной сложностью при исследовании большинства металлических наночастиц является их высокая склонность к агрегации [5] и растворению [6].

В данной работе разрабатывали методику приготовления водной суспензии, готовой к исследованию с помощью *SP ICP-MS*, на основе электровзрывных наночастиц (НЧ) никеля. Суть эксперимента сводилась к выбору эффективного метода разделения суспензии, соответствующей требованиям метода.

Суспензию разделяли двумя способами. В первом способе для предотвращения появления агрегатов НЧ в исследуемой суспензии было использовано механическое разделение, для чего готовили суспензии с концентрацией НЧ 2 г/л в бидистиллированной воде и обрабатывали ультразвуком при 20°C и частоте 40 кГц в течение 60 минут. Далее суспензии подвергались гидродинамическому перемешиванию со скоростью 3000 об/мин в течение 1 минуты, после чего помещались в центрифугу при 20°C и частоте 4000 об/мин на 30 минут. После центрифугирования с помощью пипетки аккуратно отделяли 10 мл супернатанта. Полученный супернатант разбавлялся в 10 раз с использованием MilliQ. Анализ проводился на приборе PerkinElmer NexION® 350X Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Результаты показали, что для суспензии, подготовленной таким образом, уже в первые часы характерно высокое количество растворенного вещества, что затрудняет анализ и не позволяет анализировать мелкие частицы, интенсивность сигнала которых меньше порогового значения растворенного вещества. Таким образом, распределение частиц получается не полным и не достоверным. Поэтому, во втором способе приготовления суспензий для разделения ионов и частиц в суспензии была использована ионообменная колонка [7], выполненная из стеклянной трубочки диаметром 5 мм и наполненная катионообменной резиной Chelex 100 ($R-CH_2N(CH_2COO^-)_2$), через которую суспензия пропусклась непосредственно перед попаданием в анализатор. Эффективность и целесообразность использования ионообменной колонки была оценена в данной работе.

Таблица 1. Характеристики суспензий до и после использования ионообменной резины

	Суспензия	Система «Суспензия-резина»
Концентрация частиц (частиц/л)	3.9E+07	5.3E+07
Количество детектируемых частиц (/мин)	887	1197
Средний размер (нм)	242.8	174.3
Модальный размер (нм)	170.6	119.2
Концентрация растворенного вещества (мкг/л)	93.82	0.05

Из таблицы видно, что после использования ионообменной резины концентрация и количество детектируемых частиц увеличивается в 1,5 раза, что связано с избавлением от шума растворенного вещества. Также видно, что после применения ионообменной резины уменьшается средний и модальные размеры. Это связано с тем, что после избавление от шума позволяет нам детектировать более мелкие частицы, ранее расположенные ниже уровня шума (рис.). Все сделанные выводы подтверждаются данными о количестве растворенного вещества в суспензии, которое уменьшилось от 94,82 до 0,05 мкг/л после использования ионообменной резины.

Из полученных результатов видно, применение ионообменной резины целесообразно и эффективно в простых водных средах. Разработанную методику приготовления и исследования нанопорошков можно использовать для анализа методом SP ICP-MS, а также других типов дисперсионных анализов высоко разбавленных суспензий промышленных металлических наночастиц.

Работы выполнены при поддержке гранта Президента РФ (приказ №595 от 28.052014 г.), частично поддержаны грантом № 15-03-06528 РФФИ.

Литература

1. R.J.Aitken, M.Q.Chaudhry, A.B.A.Boxall, M.Hull. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // Occupational Medicine: Oxford Journals | Medicine & Health. – 2006. – Vol. 56. – P.300–306
2. A. Baun, N.B. Hartman, K. Grieger, K.O. Kusk Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing // Ecotoxicology. – 2008. – Vol. 17. – P.:387–395
3. D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins, J. F.Ranville, Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. - 2012. - Vol. 27. – P. 1131-1142
4. Francisco Laborda, Eduardo Bolea, Javier Jiménez-Lamana Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis // Analytical Chemistry. - 2014. – Vol. 86. – Is.5. – P. 2270–2278
5. D. Li, R.B. Kaner Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - Vol.128. - P.968-975
6. S.K. Misraa, A. Dybowska, D. Berhanu, S.N. Luoma, E. Valsami-Jones. The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies // Science of The Total Environment. - 2012. - Vol. 438. - P. 225–232
7. Hadioui, M., C. Peyrot, K. J. Wilkinson improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins // Analytical Chemistry – 2014 – Vol. 86. – P. 4668-4674

Строение полученного сополимера подтверждено данными ^{13}C ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией (рис 1, 2). Размер частиц измеряли на “Delsa™ Nano” (Beckman Coulter, USA).

Получение мицеллярной формы осуществляли прикапыванием раствора сополимера в ацетоне к буферному раствору с одновременной обработкой ультразвуком и при перемешивании. Далее растворитель удаляли в вакууме при комнатной температуре, получая наносуспензию с размером частиц в среднем от 1 до 3 нм (рис. 3).

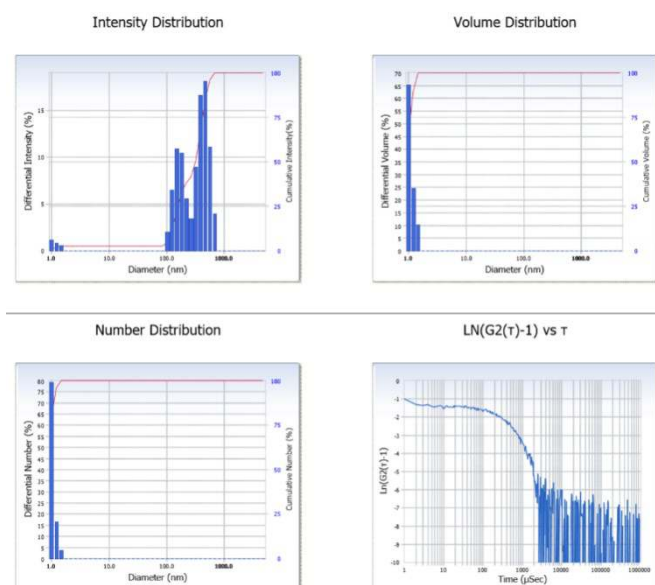


Рис. 3 Диаграммы, характеризующие размер частиц



Рис. 4 Прохождение лазерного луча через мицеллярный раствор (справа) и чистую воду (слева)

Литература:

1. Жаворонок Е.С., Кедик С.А., Панов А.В., Петрова Е.А., Суслов В.В. - «Полимерные микрочастицы для медицины и биологии». М.: ЗАО ИФТ, 2014. – 480 с.
2. T. Rile et al. - “Physicochemical Evaluation of Nanoparticles Assembled from Poly(lactic acid)-Poly(ethylene glycol) (PLA-PEG) Block Copolymers as Drug Delivery Vehicle”. *Langmuir* (2001), 17, 3168-3174.
3. C. R. Heald et al. - “Poly(lactic acid)-Poly(ethylene oxide) (PLA-PEG) Nanoparticles: NMR Studies of the Central Solid like PLA Core and the Liquid PEG Corona”. *Langmuir* (2002), 18, 3669-3675.
4. Meredith Hans et al. - “Synthesis and Characterization of mPEG-PLA Prodrug Micelles”. *Biomacromolecules* (2005), 6, 2708-2717.
5. C. Di Tommaso et al. - “Novel Micelle Carriers for Cyclosporine A Topical Ocular Delivery: *In Vivo* Cornea Penetration, Ocular Distribution and Efficacy Studies”. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* (2012), 81, 257–264.
6. K. Mondon et al. - “Novel Cyclosporin A formulations using MPEG–hexyl-substituted polylactide micelles. A suitability study” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* (2011), 77, 56–65.
7. T. Trimaille et al. - “Novel Polymeric Micelles for Hydrophobic Drug Delivery Based on Biodegradable Poly(hexyl-substituted lactides)”. *International Journal of Pharmaceutics* (2006), 319, 147–154.

SYMMETRIC SUPERCAPACITIVE PERFORMANCE OF POLYANILINE DEPOSITED CARBON CLOTH

A.A. Klimont¹, S.V. Stakhanova¹, R.R. Galimzyanov¹, O.V. Uryupina², K.A. Semushin¹,
I.S. Krechetov¹, M.V. Astakhov¹

¹National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow 119049, Russia

²LLC TEEMP, Moscow, Russia

nklimont@gmail.com

Nano-structured polyaniline (PANI) containing composite electrode based on Busofit T-040 carbon cloth (CC) with high specific surface area ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for Busofit T-040) have been developed for symmetric supercapacitor devices by cost effective one step chemical polymerization of aniline. The CC consist of individual carbon fibers of 7-8 μm diameter which are sufficiently tightly packed, but randomly oriented (fig.1).

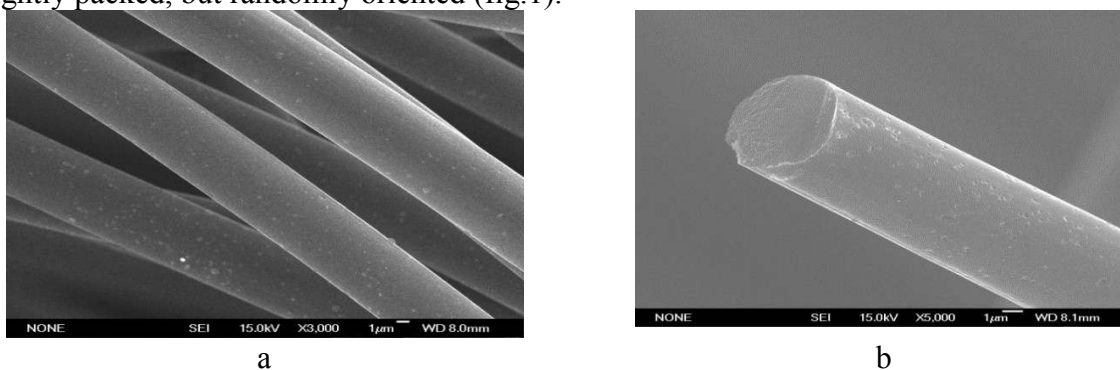


Fig.1. SEM images of the CC at different magnifications (a) 3000 \times and (b) 5000 \times

The capacitive performance of CC as well as PANI/CC composites were characterized by the cyclic voltammetry (CV) (fig.2) and the galvanostatic charge-discharge in two-electrode configuration in H_2SO_4 -based aqueous electrolyte. PANI/CC composite demonstrates significant capacitance enhancement in compared to carbon materials up to 222 F g^{-1} and 6.7 F cm^{-2} .

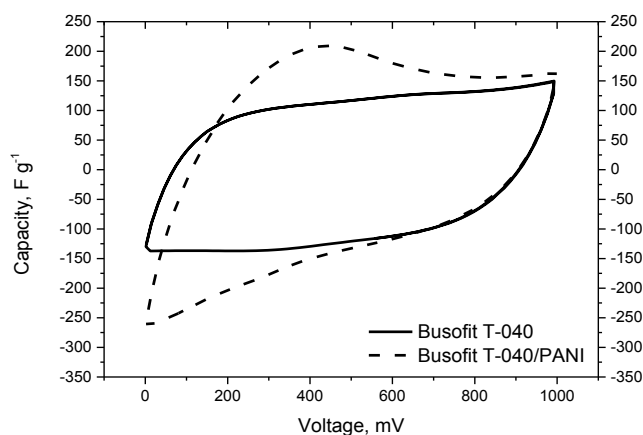


Fig. 2. CV curves of the source electrode carbon cloth Busofit T-040 and Busofit T-040/PANI composites at the potential sweep rate of 50 mV s^{-1}

The coulombic efficiency of composites has been measured to be about 97-99 %. The microstructure of the Busofit T-040/PANI composites is presented in figures 3.

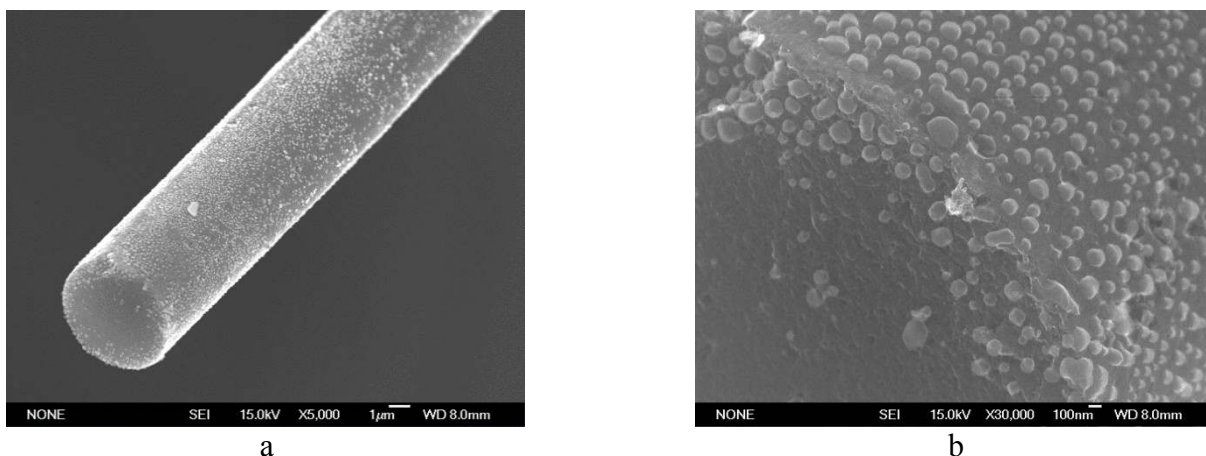


Fig. 3. SEM images of the composite Busofit T-040/PANI with weight fraction of PANI 25 % at different magnifications (a) 5000 \times and (b) 10000 \times

From SEM observations it was found that the composites have an unusual morphology: PANI deposited on the carbon fiber surface as an individual granules whose diameter is about 30-50 nm.

This encouraging results demonstrate the importance of developed PANI/CC composites as electrode materials for high energy symmetric supercapacitor. The technological simplicity, easy to scale up and electrochemical performance of this flexible binder-free PANI/CC composites demonstrate the significance of this work for industrial application.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ ГИДРОЛИЗАТА КОЛЛАГЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Коваленко Г.М., Бокова Е.С., Миронцева В.В.

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии»
gregoryi84@mail.ru

На сегодняшний день метод электроформования волокон является одним из перспективных способов получения нано - и микроволокнистых структур для создания «умных» материалов («smart» materials»). Среди большого числа полимеров, перерабатываемых по технологии электроформования, одно их важных мест занимают водорастворимые полимеры, в том числе биополимеры, материалы и изделия из которых физиологически безвредны и способны работать в непосредственном контакте с человеческим организмом.

На протяжении последних лет в Московском государственном университете дизайна и технологии (МГУДТ) ведутся целенаправленные исследования по созданию материалов на основе интерполимерных комплексов, хитозана, а также коллагена и его производных. Последний весьма перспективен для производства материалов медицинского и санитарно-гигиенического назначения.

Одним из масштабных источников коллагена являются отходы кожевенного и мехового производства. В МГУДТ на кафедре технологии изделий из кожи разработана технология получения продуктов растворения коллагена щелочно-солевым способом, а также предложены направления применения гидролизата коллагена для процессов пленкообразования.

Цель настоящей работы - получение нановолокнистых материалов из продуктов растворения коллагена методом электроформования. В качестве объектов исследования использовали: продукт растворения коллагена в уксусной кислоте (ПРК) с молекулярной

массой $3 \cdot 10^5$, полученный щёлочно-солевым способом на кафедре технологии кожи и меха МГУДТ; поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$ (США); полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ (США). Процесс электроформования проводили по бесфильтровой технологии Nanospider™ на базе Инжинирингового центра инновационных материалов и технологий легкой промышленности МГУДТ.

Исходя из опыта ранее проведенных работ, известно, что растворы жёсткоцепных биополимеров, таких как хитозан, целлюлоза и коллаген невозможно формовать по технологии электропрядения без добавления высокомолекулярной добавки, способствующей волокнообразованию. В работе ПВС являлся высокомолекулярным пластификатором коллагена, а ПЭО – добавкой, улучшающей электроформование.

При формовании нановолокон из продуктов растворения коллагена использовали смесевые растворные композиции ПРК-ПВС-ПЭО, при содержании ПВС от 20 до 50 мас. ч, ПЭО – 10 мас.ч. на 100 мас.ч ПРК. Рецептурно-технологические параметры процесса электропрядения составляли: вязкость прядильного раствора – 0,6-0,8 Па·с, электропроводность – 55-60 мкСм/см, поверхностное натяжение – 45-50 мН/м.

В работе установлена возможность получения бездефектных волокон (отсутствие утолщений, капель и др.) из смесевых композиций на основе гидролизата коллагены со средним диаметром 300 до 500 нм. Установлено, что для устойчивого процесса электропрядения, содержание поливинилового спирта в смеси на основе ПРК-ПЭО должно быть не менее 40 процентов.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-ПИРОЛИЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ C-Fe-Pd

Ковтун А.В.¹, Муратов Д.Г.²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
cvetaevaanja@rambler.ru

Металл-углеродные системы представляют большой научный и практический интерес. Возможность управления структурой этих систем позволяет получать материалы с заданными свойствами, сферы применения которых многообразны.

Частицы наноразмерной бикомпонентной системы FePd обладают каталитической активностью, что обуславливает их использование в настоящее время. Кроме того, материалам системы C-Fe-Pd уделяется все большее внимание в качестве перспективных магнитных носителей с высокой плотностью записи и хранения информации [1].

Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможность управления структурой нанопорошков, является исследование фазообразования, кристаллической структуры, зависимости размеров металлических частиц и областей когерентного рассеяния, морфологии металл-углеродных систем от условий их получения [2]. В связи с этим целью работы являлось получение металл-углеродных систем с биметаллическими частицами FePd, изучение их свойств в зависимости от температуры ИК-пиролиза (300, 400, 500, 600, 700 °С).

Метод получения нанопорошков, основанный на пиролизе органических и неорганических веществ, используемый в данной работе, является одним из наиболее рациональных путей получения нанопорошков с точки зрения перспектив их промышленного применения [3].

В ходе данной работы проведены исследования образцов методом рентгеновской дифрактометрии. Результат рентгеноструктурного анализа фазы палладия в металл-углеродных наноккомпозитах, синтезированных в интервале температур 200 – 700 °С, представлен на рисунке 1.

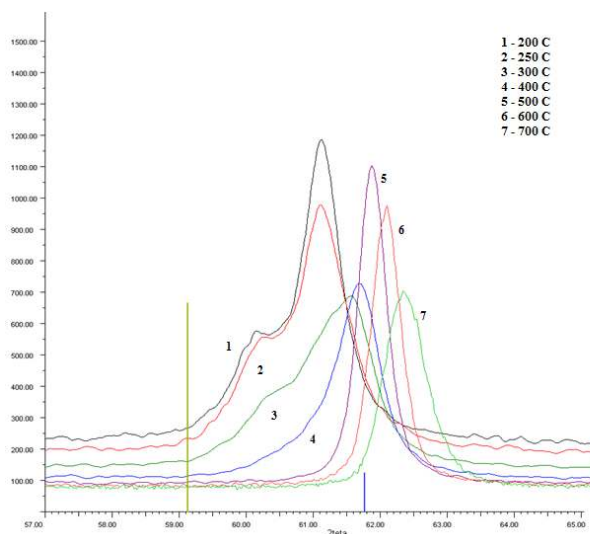


Рис. 1. Малоугловые линии наноккомпозита ИК-ПАН/Fe/Pd

Методом электронной дифракции проведен анализ качественного фазового состава порошков, который подтвердил данные рентгеновской дифракции.

По фотографиям, полученных на электронном просвечивающем микроскопе (рисунок 2), проведены измерения размеров металлосодержащих частиц. На основе рассчитанных данных построены гистограммы распределения наноразмерных частиц по размерам.

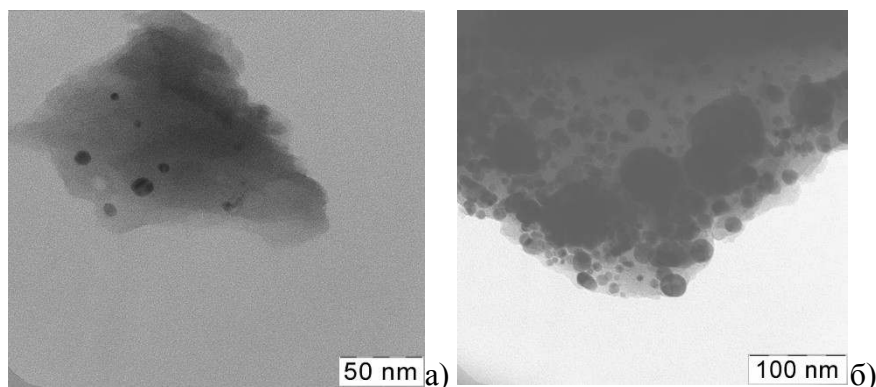


Рис. 2. Микрофотографии частиц с ПЭМ JEM-1011 при температурах а) 400 °С, б) 500 °С

Выполнен элементный анализ на рентгеновском аналитическом микроскопе RAM-30μ и определены магнитные характеристики с помощью вибрационного анизометра ВМА-1.

По разнице периодов решетки палладия в крупнокристаллическом и нанокристаллическом состояниях определена предполагаемая зависимость для нанодисперсных материалов, по которой выполнена количественная оценка состава образующейся металлической фазы.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

— методом ИК-отжига получена металл – углеродная система С – Fe – Pd с заданным соотношением металлических компонентов 50 : 50.

— показано, что металлические наночастицы имеют округлую форму и иммобилизованы в полимерную матрицу.

- показано, что с повышением температуры пиролиза увеличиваются размеры кристаллитов и наночастиц.
- определено, что в данной системе FePd при всех заданных температурах отжига образуется твердый раствор железа на основе палладия.
- установлено, что период решетки твердого раствора на основе ГЦК-Pd в нанопорошке ИК-ПАН/Fe/Pd меньше величины, характерной для крупнокристаллического ГЦК-Pd и уменьшается с увеличением температуры пиролиза.

Литература

1. Ефимов М.Н. Металл-углеродные наноконкомпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы: дис...канд. хим. наук. – М.: 2009. – 165 с.
2. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2003.
3. Синтез и свойства композиционных наночастиц железо – благородный металл / Е.М. Семенова, С.А. Воробьева, Ю.А. Федотова, В.Г. Баев, А. И. Лесникович // Свиридовские чтения. – 2012.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, ГДЕ М – Pt, Pd, Pt-Pd, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Конева Е.А.¹, Малышева Т.Н.¹, Либерман Е.Ю.¹, Загайнов И.В.², Луничкина В. П.¹

¹**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**

²**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия**
el-liberman@mail.ru

Актуальной проблемой современной прикладной химии остается защита окружающей среды от токсичных компонентов выбросов промышленных предприятий и автотранспорта. Несмотря на достигнутые успехи в области каталитической нейтрализации, по-прежнему, ведутся работы, направленные на поиск новых и совершенствованию уже существующих катализаторов окисления СО, предназначенных для эксплуатации в широком диапазоне температур и концентраций, что продиктовано необходимостью его нейтрализации вследствие высокой токсичности. Особое внимание уделяется нанокристаллическому CeO_2 , обладающему уникальными физико-химическими свойствами. Допирование ионами Gd^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} приводит к образованию многочисленных дефектов решетки (как поверхностных, так и объемных), создавая тем самым возможности для высокой мобильности кислорода и, следовательно, для повышенной каталитической активности. Мезопористый $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ синтезировали методом химической гомогенизации. Полученный осадок сушили при температуре 150°C в течение 12 часов, с последующей термообработкой при температуре 500°C в течение 1 часа. Исследования фазового состава проводили методом рентгеновской дифракции. Удельную поверхность $S_{уд}$ рассчитывали по методу БЭТ. Для определения параметров пористой структуры использовали метод БДХ. Исследования дисперсных характеристик проведены методом электронной микроскопии на JEOL-912AB LEO с ускоряющим напряжением 100 кВ, а также на Tescan VEGA II LEO 1420 с ускоряющим напряжением 20 кВ, оборудованном рентгеновским спектрометром (EDS) INCA Energy 300. Каталитическую активность синтезированных образцов в реакции окисления СО исследовали проточным методом при атмосферном давлении. Процесс проводили в

кварцевом U-образном реакторе в газовой часовой объемной скорости 12000 ч^{-1} в диапазоне температур 20-500°C. Модельная газовая смесь имела следующий состав, об. %: CO - 4,2; O₂ - 9,6; N₂ - баланс. Концентрации окиси углерода, диоксида углерода, кислорода и азота были измерены на газовом хроматографе Konik-Tech HRGC 5000B.

Показано, что при допировании диоксида церия образуется твердый раствор $\text{Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ со структурой флюорита. По данным электронной микроскопии в образце присутствуют агломерированные наноструктуры, состоящие из частиц неправильной формы. Агломераты имеют форму близкую к пластинчатой, при этом размер отдельных частичек составляет около 10 нм. Образец обладает развитой пористой структурой, о чем свидетельствует величина удельной поверхности исследованного материала ($85 \text{ м}^2/\text{г}$). Синтезированные образцы также были исследованы в качестве носителей для платиновых металлов: Pt, Pd и Pt-Pd. Катализаторы получали путем импрегнирования из ацетилацетонатов соответствующих солей. Исследованные материалы проявляют достаточно высокую активность в процессах окисления CO. Температура 50% окисления возрастает в следующей последовательности: Pt-Pd>Pd>Pt.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПРОЧНЫХ КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Конкина А.В., Волкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
anna.volkova@spbu.ru

Одной из основных задач современного материаловедения является создание и изучение новых функциональных наноматериалов. В последнее время большой интерес вызывает получение высокопрочных конструкционных и оптических материалов, различных функциональных покрытий (защитных, жаростойких, коррозионностойких, светоотражающих и др.), высокоэффективных катализаторов и т.д. Керамика на основе оксида алюминия отличается высокой коррозионной стойкостью, твердостью, термостойкостью, устойчивостью к воздействию большинства органических и неорганических кислот и солей, а также относительно невысокой стоимостью.

В данной работе на основе коммерческого нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AluC, Degussa) был синтезирован ряд гелей и ксерогелей с помощью перспективного и широко применяемого метода низкотемпературного золь-гель синтеза. Данный метод позволяет получать формованные ксерогели – плотные и достаточно прочные компакты – с оптимальными структурными и физическими свойствами (плотность, пористость, распределение пор по размерам, цельность), которые могут быть использованы в качестве заготовок для получения алюмооксидной поликристаллической керамики методом спекания. Для выбора оптимальных условий синтеза, таких как состав (использование добавок оксидов кремния, магния, бора и фосфора при различном их содержании до 1 мас. %) и pH гелирующей композиции, достигаемого с помощью органических (в данной работе лимонная кислота), неорганических кислот (азотная, борная, фосфорная) и растворов гидроксида аммония, а также для изучения особенностей формирования структуры материала на стадии гелирования был использован коллоидно-химический подход. Он базируется на предсказании характера межчастичных взаимодействий, определяемых балансом всех действующих между частицами сил: ионно-электростатических, дисперсионных, структурных и т.д., и электроповерхностными свойствами оксидных частиц [1]. Термическая обработка гелей, а затем и ксерогелей, проводилась по режимам выбранным на основании данных ТГ-ДСК анализа постадийно в интервале температур 60 - 1250 °C.

В результате данной работы удалось получить ряд цельных прочных ксерогелей (температура термообработки 900 °С) с кажущейся плотностью $\rho_{\text{каж}} \sim 0.9 - 1.1 \text{ г/см}^3$ и значениями общей пористости (Π) 70 - 80%. Дальнейшая их термическая обработка при 1250°С привела к увеличению значений $\rho_{\text{каж}}$ до $\sim 1.3 - 1.8 \text{ г/см}^3$ и, соответственно, уменьшению величины Π до 56 – 68 %. Следует отметить, что минимальное значение пористости наблюдалось для образцов, где рН гелирующей композиции изменялся с помощью растворов HNO_3 , и образца с содержанием B_2O_3 0.5 мас. %, максимальное – для образца с добавкой P_2O_5 1 мас. %.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014 и с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература

1. Volkova, A.V., Ermakova, L.E., Golikova, E.V., Bogdanova, N.F. Electrokinetic properties of aluminium oxide nanodispersions in NaCl solutions // Colloid Journal. 2013. Vol. 75. P. 49 – 58

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА

Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Мурашова Н.М.

**Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
Москва, Россия
m1993-14-05@yandex.ru**

Лиотропным жидким кристаллом называют термодинамически устойчивую систему, образующуюся при проникновении растворителя в межмолекулярное пространство некоторой кристаллической решетки. Между кристаллической формой амфифильного вещества и его истинным раствором в воде существует ряд структур. Образующиеся полиморфные мезофазы в зависимости от содержания воды могут иметь ламеллярную (слоистую), кубическую и гексагональную упаковку молекул.

Лецитин образует лиотропные жидкие кристаллы с широкой областью существования по различным компонентам, что делает их перспективными основами для фармацевтических и косметических композиций. Он широко распространен в живой природе, так как является одним из основных структурных компонентов липидного матрикса биологических мембран и мембраноподобных органелл. Лецитин обладает такими достоинствами, как нетоксичность и биосовместимость, возможность солюбилизации биологически активных веществ, способность ускорят транспорт через кожу. Еще одним преимуществом жидких кристаллов фосфолипидов является возможность создания на их основе лекарственных препаратов пролонгированного действия, с контролируемым высвобождением лекарственного вещества.

Ранее была разработана жидкокристаллическая композиция для медицины, содержащая фосфолипиды, вазелиновое масло и воду [1]. Применение для получения жидких кристаллов доступных по цене фосфолипидных концентратов делает предлагаемую основу экономически привлекательной. Недостаток вазелинового масла состоит в том, что оно медленно всасывается и создает на поверхности кожи масляную пленку. Поэтому желательно в составе медицинских и косметических средств

использовать натуральные растительные масла. В данной работе качестве натуральных растительных масел были использованы масло авокадо, масло зародышей пшеницы и масло арганы. При выборе масел учитывались такие параметры, как биосовместимость, использование его в косметике и медицинских препаратах, невысокая стоимость. Так же выбранные масла должны обладать регенерирующим действием.

Целью работы является разработка состава жидкокристаллической основы для медицины и косметики в системе лецитин – растительные масла – вода.

В ходе работы были получены жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода и исследована их область существования в широком диапазоне концентраций компонентов. Структура жидких кристаллов была исследована методом поляризационной микроскопии. Во всем изученном диапазоне концентраций жидкие кристаллы имели ламеллярное строение. Полученные данные позволяют предложить состав для медицины и косметики на основе жидких кристаллов лецитина, не содержащий вазелинового масла.

Литература

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Кузнецова Е.А. Фосфолипидная композиция. Патент RU № 2448731 (Россия) от 08.07.2010. Опубликовано 27.04.2012, Бюл. № 12.

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ 1,1 ДИФТОРПРОПАНА

А.В. Котомкин¹, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия

prospectpobedy@mail.ru

Точное определение термодинамических свойств органических соединений требует учета вклада внутреннего вращения. К настоящему времени исследованы свойства большого количества органических соединений фтора, однако внутреннее вращение в них изучено недостаточно. На данном этапе исследования показано внутреннее вращение вокруг обеих связей С-С в молекуле 1,1-дифторпропана $F_2C_3H_6$ и приведено построение 2 потенциальных кривых $V(\varphi)$. Произведено уточнение всех минимумов $V(\varphi)$, соответствующих устойчивым конформациям, а также всех переходных состояний (TS). Поворот фрагментов вокруг связей С-С на каждые 10° и расчёт равновесных геометрий были выполнены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP [1].

Вращение волчка F_2HC - (рис. 1) дало наличие трех ротамеров, два из которых *gaushe*⁺, *gaushe*⁻ конформеры. Третий, *cis*-конформер имеет энергию на 1 кДж/моль большую, чем *gaushe*-конформации (рис. 1). Полученные величины барьеров (12,6 кДж/моль и 16,4 кДж/моль) показывают невозможность свободного вращения при нормальных условиях. Данные расчетов показали преобладание *gaushe*-конформаций в веществе (это и определило выбор для получения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи С-С *gaushe*⁻ ротамера).

Вращение волчка CH_3 - (рис 2) показывает наличие трех одинаковых конформеров, разделенных барьерами вращения высотой 10,7 кДж/моль. Высота барьеров говорит о возможности только заторможенного вращения вокруг данной связи.

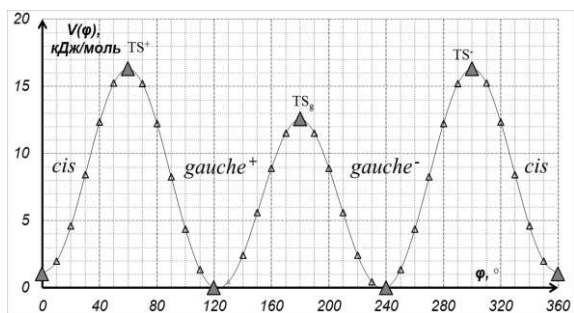


Рис. 1. Потенциальная кривая вращения волчка F_2HC-

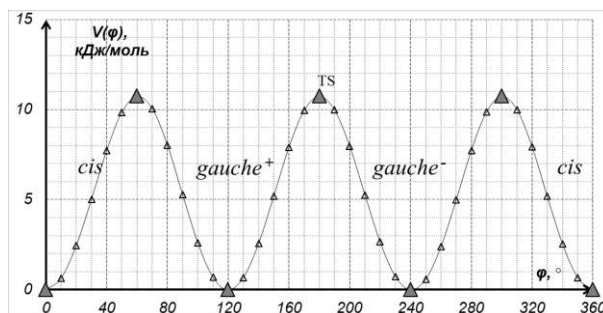


Рис. 2. Потенциальная кривая вращения волчка CH_3-

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Кошечкина Е.Д., Волкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

st017505@student.spbu.ru

В настоящее время получение оптически прозрачной сверхпрочной керамики является одной из актуальных задач материаловедения. Так, прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагниево-шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ) находит широкое применение во многих областях науки и техники, в частности в ядерной энергетике, оборонной промышленности, космических технологиях и т.д.

Преимущественно прозрачную поликристаллическую АМШ керамику получают с помощью различных методик прессования. Однако синтез при этом протекает при достаточно высоких температурах и давлениях, а форма и размеры получаемых керамических изделий ограничены технологическими параметрами оборудования. В связи с этим все большую популярность приобретают коллоидные методы, в том числе золь-гель синтез, позволяющий получать плотные высокооднородные пористые компакты, которые могут использоваться в дальнейшем в качестве заготовок для изготовления керамики вакуумным спеканием или спеканием в атмосфере водорода.

Свойства получаемых компактов (ксерогелей), такие как структурная однородность, величины пористости, кажущейся плотности, тип и распределение пор по размерам задаются еще на стадии гелирования, и, следовательно, обусловлены как электроповерхностными свойствами исходных оксидных частиц, так и факторами, влияющими на устойчивость их золей.

В связи с этим в данной работе были исследованы электрокинетические и адсорбционные свойства частиц $MgAl_2O_4$ (средний размер первичных частиц 18-20 нм (СЭМ)), а также агрегативная устойчивость гидрозолей АМШ методами фотометрии и динамического рассеивания света в широкой области pH и концентраций растворов хлорида натрия. Особое внимание было уделено изучению процесса формирования пространственной сетки геля методом измерения седиментационных объемов. Исследовалось влияние pH (4.5 –

11) и вида добавляемой кислоты (азотной, борной и лимонной) на скорость оседания частиц и тип формирующегося осадка. Установлено, что для золь с естественным pH и с добавкой азотной кислоты характерна бесструктурная седиментация. В случае систем с добавками гидроксида аммония и лимонной кислоты происходит достаточно быстрое формирование осадка по типу структурной седиментации. Для гелирующих композиций с борной кислотой характерен смешанный тип седиментации: сначала формирование осадка происходит по типу бесструктурной седиментации, который, однако, весьма быстро переходит в структурный. Предполагается, что особенности формирования осадка в присутствии лимонной и борной кислот по сравнению с HNO_3 могут быть обусловлены специфической сорбцией их анионов, что, вероятно, приводит как к изменению величины электрокинетического потенциала, так и к образованию флокул, в которых мостичные связи между частицами формируются за счет водородных связей.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

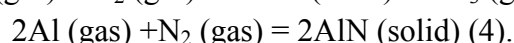
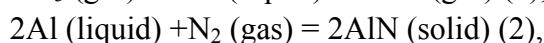
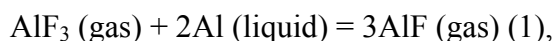
В.С. Кудякова, А.А. Елагин, А.Р. Бекетов

УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
valeriya_kudyakova@mail.ru

Кристаллический нитрид алюминия наиболее распространен в гексагональной форме типа вюрцита ($w\text{-AlN}$), однако известны также несколько его метастабильных кубических модификаций, которые отличаются более высокими эксплуатационными характеристиками – механическими, теплофизическими и электроизоляционными [1]. Синтез метастабильной кубической фазы является сложной технологической задачей, решение которой исследователи достигают различными традиционными высокотемпературными и тонкопленочными технологиями, а также воздействием сверхвысокого давления. Газофазный высокотемпературный синтез AlN обладает рядом преимуществ: возможность получать нитрид в одну стадию, возможность варьировать крупность частиц получаемого продукта и возможность получать чистый продукт с незначительным содержанием примесей углерода и кислорода.

В качестве источника алюминия в предложенной нами технологии был выбран AlF_3 , в качестве нитрирующего компонента – газообразный азот.

Термодинамический анализ процессов в системе Al-F-N позволяет сделать выводы о протекании в ней следующих реакций:



Экспериментально установлено, что газофазным синтезом из трифторида алюминия возможно, получать как гексагональную, так и кубическую модификации нитрида алюминия в наносостоянии. Продукты реакции, извлеченные из различных реакционных частей, отличаются кристаллической структурой в зависимости от температурных условий. Относительно низкие температуры (до $800\text{ }^\circ\text{C}$) позволяют стабилизировать кубическую фазу, что согласуется с

аналогичными исследованиями, проведенными для химического аналога AlN - нитрида галлия [2]. При более высоких температурах (1150 °С) образуется преимущественно стабильная гексагональная фаза.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI57614X0007)

Литература

1. Verfahren zur Herstellung von kubischem Aluminiumnitrid: pat. DD 292903 A5 Bundesrepublik Deutschland; 14.08.1991, pp. 3.
2. Hara K., Matsuno Y., Matsuo Y. Vapor phase synthesis of fluorescent gallium nitride powders // Japan. J. Appl. Phys. 2001. V. 40, P. L242.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ НАНОПОРОШКОВ C-Co-Pd

Курцова А.С.¹, Муратов Д.Г.²

Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет

«МИСиС», Москва, Россия

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

alyona-9494@yandex.ru

Наметившийся в последние годы повышенный интерес к материалам на основе полисопряженных систем связан, главным образом, с тем, что включение таких систем в структуру материала обеспечивает целый комплекс ценных физико-химических свойств. Комплекс свойств металл-углеродных материалов определяется не только специфической электронной структурой полисопряженной системы, но и природой металла. К данным материалам в последние годы сильно возрос интерес исследователей благодаря возможности их использования в зависимости от природы металла в системах информации, магнитно-резонансной томографии, в топливных элементах, в гетерогенном катализе [1].

Одним из таких материалов является нанопорошок C-Co-Pd, полученный в условиях инфракрасного (ИК) отжига прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН) и соединений металлов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и PdCl_2^* . В связи с этим, целью данной работы являлось исследование свойств нанопорошков C-Co-Pd в зависимости от температуры ИК-пиролиза [2].

Нанопорошки были получены при температурах отжига 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800 и 900 °С.

По дифрактограммам был проведен качественный фазовый анализ [3], который показал, что образуется твердый раствор Co на основе Pd. При всех температурах наблюдается аморфное гало углерода.

На рисунке 1 представлено отражение от плоскости (111) образцов, синтезированных при разных температурах. Хорошо видно, что с увеличением температуры пиролиза дифракционный максимум смещается в сторону больших углов, в связи с чем можно говорить об уменьшении периода решетки вследствие увеличения концентрации кобальта в растворе.

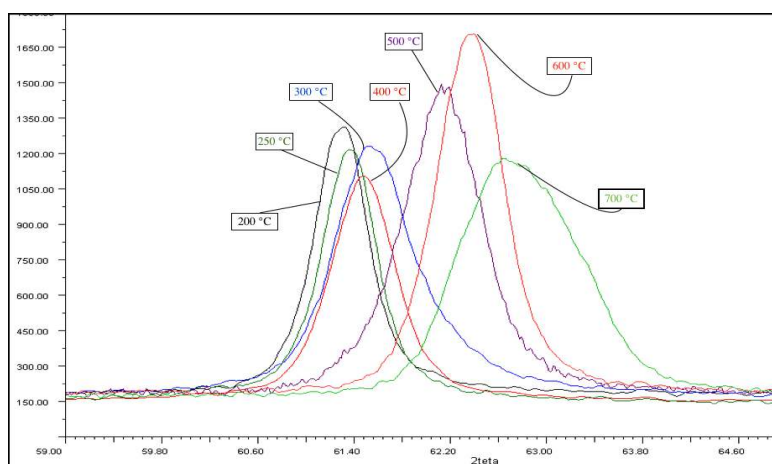


Рис. 1. Отражение от плоскости (111) образцов, синтезированных при разных температурах

В ходе исследования проведен расчет периодов решетки и размеров областей когерентного рассеяния.

По разнице периодов решетки палладия в крупнокристаллическом и нанокристаллическом состояниях выполнена количественная оценка состава образующейся фазы твердого раствора.

В таблице 1 представлены результаты расчета периодов решетки a по максимуму пика и составы твердых растворов CoPd.

Таблица 1. Период решетки a и составы твердого раствора CoPd

Температура отжига, °C	Параметр a , нм	Состав твердого раствора	
	По максимуму пика	ат. % Co	ат. % Pd
200	0,3857	-	-
250	0,3885	-	-
300	0,3876	0,75	99,25
400	0,3875	0,90	99,10
500	0,3841	21,00	79,00
600	0,3829	27,00	73,00
700	0,3807	29,00	71,00
800	0,3789	34,00	66,00
900	0,3802	32,00	68,00

Методом просвечивающей электронной микроскопии получены микрофотографии образцов, синтезированных при различных температурах ИК-отжига (рисунок 2).

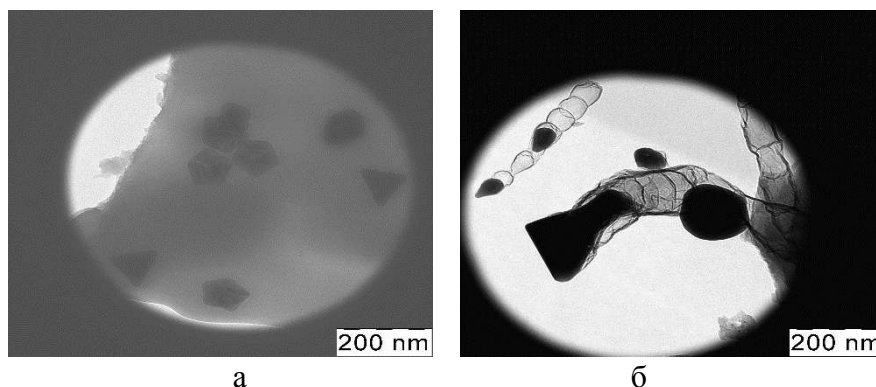


Рис. 2. Микрофотографии образцов с температурой отжига: а – 300 °С; б – 700 °С

По микрофотографиям методом случайных секущих рассчитаны размеры частиц, построена гистограмма распределения частиц по размерам [3].

Литература

- Мальцев П.П. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. – М.: Техносфера, 2008.
- Металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы: дисс. канд. хим. наук: 02.00.06 / М. Н. Ефимов. – Москва, 2009. – 165 с.
- Векилова Г.В., Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д. Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов: Учебное пособие. – М: МИСиС, 2009.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Кучина И.Ю., Полушин Н.И., Маслов А.Л., Захарова Е.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

kuchinaira@ya.ru

Современное развитие промышленности тесно связано с углеродными наноматериалами и связанными с ними нанотехнологиями. Порошок наноалмазов получен взрывным методом смеси тринитротолуола и гексогена.

Нами были исследованы нанопорошки алмазов, выпускаемые фирмами: RUDDM (водная суспензия) и SINTA (порошок). Для изучения данных порошков были проведены следующие исследования: рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый анализы (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

В результате проведенных исследований на дифрактометре ДРОН-3М установлено, что в наноалмазы фирмы RUDDM состоят из рентгеноаморфной фазы (гало в области малых углов 2θ : $15 - 30^\circ$) и кристаллической (алмазной), в наноалмазах фирмы SINTA обнаружена кристаллическая фаза, наличие рентгеноаморфной обнаружить не удалось. Качественный анализ данных образцов представлен на рисунке 1.

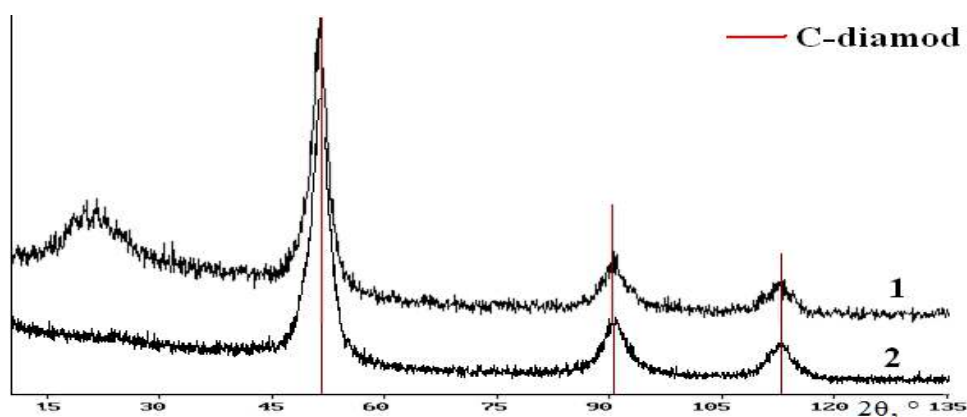


Рисунок 1 – Качественный анализ nanoалмазов RUDDM (1) и SINTA (2)

Средний диаметр бездефектного сферического блока кристаллической фазы алмаза составил 4,7 нм для nanoалмазов RUDDM [1] и 4,3 нм для nanoалмазов SINTA.

Исследования на ПЭМ JEOL JEM-2100 проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы наносились на аморфную графитовую сетку. Визуальное исследование nanoалмазов проводилось при различных увеличениях (Рисунок 2, 3). Порошок nanoалмазов перед исследованием растворялся в дистиллированной воде и кластеры разбивались ультразвуком. Полученная взвесь наносилась на сетку.

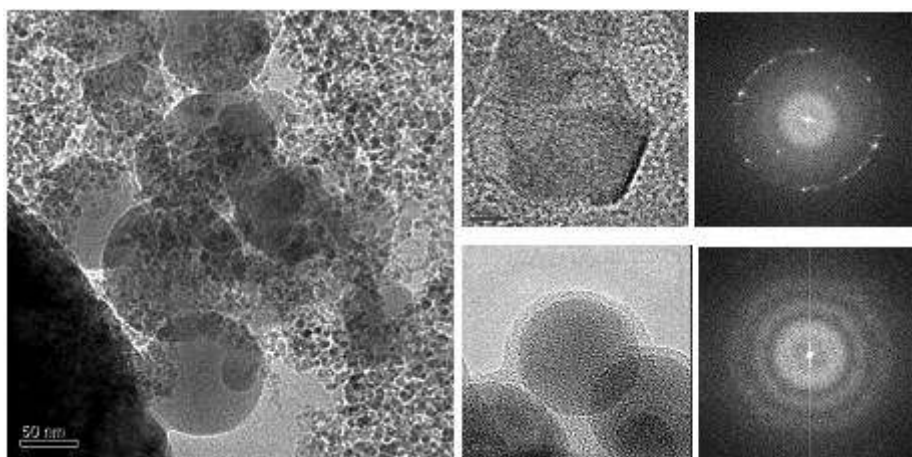


Рисунок 2 – Результаты исследование nanoалмазов RUDDM на ПЭМ

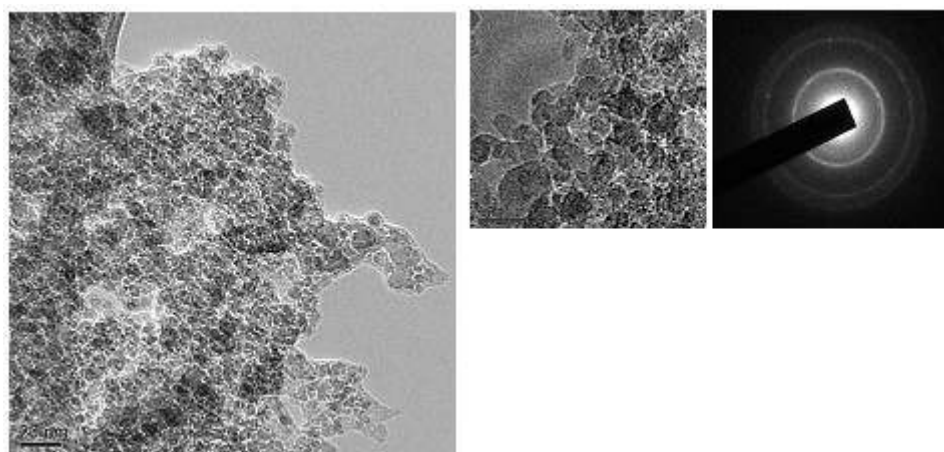


Рисунок 3. Результаты исследование nanoалмазов SINTA на ПЭМ

Анализируя полученные фотографии на рисунке 2 для наноалмазов RUDDM видно, что крупные частицы располагаются в один слой цепочкой, а мелкие частицы имеют тенденцию располагаться группой – агрегатами (кластерами), как показано на рисунке 2. Мелкие частицы ~5 нм представляют собой кристаллиты с четко видимым семейством плоскостей, а более крупные ~40 нм – аморфную, что показано на Фурье-образе.

Анализируя полученные фотографии на рисунке 3 для наноалмазов SINTA видно, что данный нанопорошок более однороден по размерам частиц. Частицы достаточно мелкие ~5 нм и имеют тенденцию располагаться группой – агрегатами (кластерами).

Данные рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов для обеих марок алмазов подтверждаются данными, полученными на просвечивающем электронном микроскопе.

Литература

1. Исследование наноалмазного порошка и композиционных электрохимических покрытий, упрочненных нанодисперсными алмазами/ А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, И.Ю. Кучина // IX Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”: сб. материалов. – Троицк, 2014. – С. 285-289.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГРАФИТИЗАЦИИ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Кучина И.Ю., Полушин Н.И., Захарова Е.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
kuchinaira@ya.ru

Изучению процесса графитизации алмазных нанопорошков в различных средах и при различных условиях посвящено много работ. Однако остается много вопросов о процессах происходящих с алмазными нанопорошками в процессе нагрева в области высоких температур. Для установления и анализа фазовых переходов в высокотемпературной области были проведены следующие исследования: рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый анализы (РФА), высокотемпературный рентген (ВТР)

В результате проведенных экспериментов определены температуры начала графитизации, которые составляют для УДА-RUDDM – 700 °С, для УДА-СПМ SINTA – 1200 °С. Определены параметры образовавшейся фазы графита на поверхности наноалмазов в момент начала графитизации: межслоевое расстояние для порошка марки УДА RUDDM – 0,3355 нм и 0,3430 нм, для УДА-СПМ SINTA – 0,3390 нм, что соответствует графитовой фазе, обладающей средней степенью совершенства.

Таблица 1 – Параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода для УДА-RUDDM

T, °C	τ, мин	d ₀₀₂ , нм 1 пика	d ₀₀₂ , нм 2 пика	I (1), имп·град·с ⁻¹	I (2), имп·град·с ⁻¹	ОКР (ср), нм
700	35	0,3355 ± 0,0002	0,3430 ± 0,0002	15,86 ± 2	1,14 ± 2	21 ± 2
800	55	0,3355 ± 0,0001	0,3435 ± 0,0002	11,28 ± 2	2,01 ± 2	23 ± 4

800	75	0,3357 ± 0,0002	—	12,12 ± 2	—	25 ± 2
800	95	0,3357 ± 0,0003	0,3440 ± 0,0002	14,85 ± 2	0,09 ± 2	24 ± 3
1000	105	0,3354 ± 0,0002	0,3431 ± 0,0002	17,64 ± 2	3,95 ± 2	23 ± 3
Табличные данные						
G ₁	—	0,344	—	—	—	—
G ₂	—	0,3354	—	—	—	—
ГМЗ ОСЧ	—	0,3367	0,3423	—	—	30
Примечания G ₁ – турбостратная структура. G ₂ – графитовая структура. ГМЗ ОСЧ - графиты малозольные особой чистоты.						

Таблица 2 – Параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода для УДА-СПМ SINTA

T, °C	τ, мин	d ₀₀₂ , нм 1 пика	d ₀₀₂ , нм 2 пика	I (1), имп·град·с ⁻¹	I (2), имп·град·с ⁻¹	ОКР (ср), нм
1200	15	0,3390 ± 0,0002	—	2,12 ± 2	—	32 ± 2
1200	35	0,3393 ± 0,0002	0,3435 ± 0,0002	7,38 ± 2	0,56 ± 2	28 ± 3
1200	65	0,3397 ± 0,0002	0,3428 ± 0,0002	5,98 ± 2	1,09 ± 2	34 ± 2
1300	85	0,3392 ± 0,0002	0,3426 ± 0,0002	9,86 ± 2	2,43 ± 2	31 ± 2
25 после ВТР	—	0,3388 ± 0,0002	0,3429 ± 0,0002	30,40 ± 2	20,82 ± 2	26 ± 4
Табличные данные						
G ₁	—	0,344	—	—	—	—
G ₂	—	0,3354	—	—	—	—
ГМЗ ОСЧ	—	0,3367	0,3423	—	—	30
Примечания G ₁ – турбостратная структура. G ₂ – графитовая структура. ГМЗ ОСЧ - графиты малозольные особой чистоты.						

Экспериментально установлено, что с увеличением времени выдержки межплоскостное расстояние d_{002} образовавшейся графитовой фазы незначительно возрастает, что, по нашему мнению, связано с уменьшением эпитаксиального воздействия алмазной основы с увеличением толщины графитового слоя.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ДИКАТИОННОЕ ПАВ-КУРКУМИН

Кушназарова Р.А.¹, Гайнанова Г.А.^{1,2}, Миргородская А.Б.², Захарова Л.Я.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, РФ

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, РФ
ruwana1994@mail.ru

Современные пищевые технологий зачастую прибегают к помощи модифицирующих добавок, улучшающих потребительские свойства (вкус, запах, консистенция) и продлевающих сроки годности. Однако значительная часть добавок относится к липофильным соединениям, поэтому поиск путей их стабилизации в водных растворах является актуальной задачей. Общеизвестно, что куркумин (рис.1) является природным антиоксидантом, используется в качестве противоопухолевого и противогрибкового препарата. В данной работе дикатионные ПАВ, обладающие способностью к мицеллообразованию и проявлению функциональной активности в низком концентрационном диапазоне, выбраны в качестве амфифильных соединений.

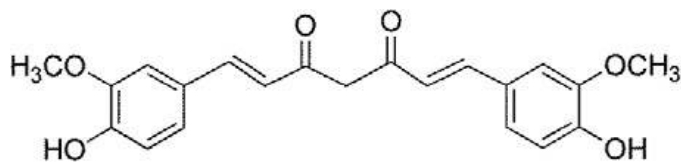


Рис. 1. Структурная формула куркумина

Методами спектрофотометрии, флуориметрии и потенциометрии исследовано влияние добавки дикатионных ПАВ, различающихся длиной алкильного радикала при сохранении количества атомов углерода в спейсере (14-6-14 и 16-6-16), на спектры поглощения и флуоресценции куркумина (рис.2) в водном растворе. Рассчитана солиubilизационная емкость мицеллярных агрегатов по отношению к куркумину. Проведено сравнение спектров при переходе от моно- (цетилтриметиламмоний бромид) к дикатионным ПАВ. Методом потенциометрии получена зависимость изменения интенсивности поглощения от pH в растворе вода - куркумин. Полученные результаты являются важным заделом для дальнейшей инкапсуляции куркумина в полиэлектролитные капсулы.

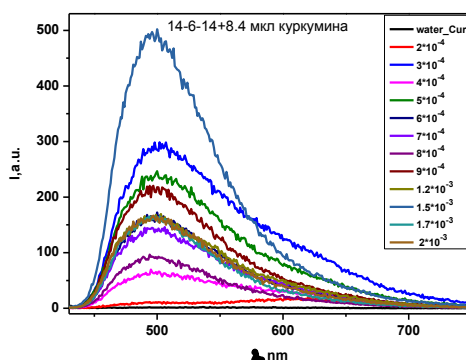


Рис. 2. Спектр флуоресценции куркумина в присутствии 14-6-14

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КАРБОНИЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ПОДЛОЖКИ

Кыдырбаева У.О., Архипов Д.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
bluberry_92@mail.ru

Под термином "функциональные материалы" понимают широкий класс веществ, которые используются в самых разнообразных областях современной жизни: промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине и в последнее время спинтронике, привлекающей многих исследователей многообещающими практическими применениями [1, 2]. Одним из таких материалов является нанопорошок диоксида хрома, перспективы применения которого в различных областях постоянно расширяются.

Диоксид хрома получен посредством гидротермального синтеза из оксида хрома (VI) [3]. Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) были использованы для определения среднего размера частиц CrO_2 и построения гистограмм распределения частиц по размерам. Рентгеновским дифракционным методом были проведены фазовые и структурные исследования, а также расчет распределения частиц по размерам.

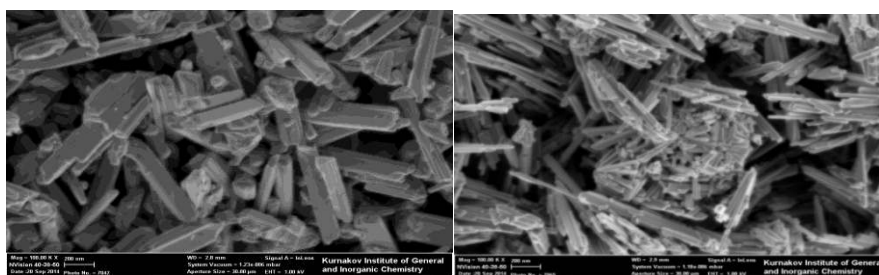


Рис. 1. Микрофотографии образцов диоксида хрома

При добавлении вольфрама и сурьмы средний размер частиц заметно уменьшается и составляет от 119 до 46 нм. Размер ОКР совпадает с толщиной частиц или меньше, что указывает на наличие монокристаллов и поликристаллов. Сканирующий электронный микроскопический анализ позволил установить, что наночастицы диоксида хрома, модифицированные добавками сурьмы и вольфрама, имеют игольчатую морфологию. С помощью термогравиметрического анализатора определены зависимости теплового потока от времени и температуры.

Литература

16. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение – 1, 2003. – 112 с.
17. Немного о спинтронике // Прорыв в спинтронике. – URL: <http://habrahabr.ru/company/ibm/blog/151487/> (дата обращения: 25.10.2015).
18. Осмоловский М.Г., Бондаренко О.К., Гордеев С.В. Диоксид хрома и новые возможности варьирования размеров частиц и свойств порошка // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – № 8.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП-718 ПРИ ПРИМЕНЕНИИ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Cr-Al-Si-B И Mo-Si-B

Лебедев Д.Н., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
nikolovich92@bk.ru

Развитие авиационной промышленности во многом определяет формирование машиностроительного комплекса и оказывает существенное влияние на экономику. Двигателестроение является высокочрезвычайно затратной отраслью машиностроения по применяемым материалам и комплектующим, энергоёмкости и трудоёмкости технологических операций [1].

Для повышения сроков службы ответственных изделий из никелевых сплавов широко используются защитные покрытия, которые наносятся различными методами инженерии поверхности [2].

Наиболее эффективным путем повышения ресурса и надежности ответственных деталей авиационной техники является нанесение на их рабочие поверхности многофункциональных защитных покрытий различными методами поверхностной инженерии, например методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [3].

К преимуществам технологии импульсного электроискрового легирования относятся: высокая адгезия формируемых покрытий, возможность локальной обработки поверхности изделий, в том числе крупногабаритных, относительная простота реализации метода, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед нанесением, высокая надежность оборудования. Технологический процесс нанесения покрытий относится к экологически чистым, характеризуется низким энергопотреблением, высокой рентабельностью и быстрой самоокупаемостью инвестиций.

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования электроискровых покрытий на подложках из никелевого сплава ЭП-718 при варьировании частотно-энергетических режимов обработки, а также исследование структуры, состава, рельефа и свойств сформированных покрытий.

В качестве электродных материалов применяли жаростойкие сплавы системы Cr-Al-Si-B и Mo-Si-B, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве материала катода использовали никелевый сплав ЭП 718 (ХН45МВТЮБР-ИД), применяемый для изготовления деталей авиационной техники.

Формирование покрытий осуществляли на установке «ALIER-METAL 303», при варьировании энергетических режимов обработки ($E=0,048 - 0,192$ Дж).

Изучены особенности формирования покрытий на никелевых сплавах. Определены параметры электроискрового легирования (удельная и суммарная эрозия анода; удельный и суммарный привес катода; коэффициент переноса; порог хрупкого разрушения). Найден оптимальный режим обработки ($I=120$ А, $f=3200$ Гц, $\tau=20$ мкс).

Исследован рельеф сформированных покрытий. Установлено, что шероховатость сформированных покрытий (параметр Ra) зависит от состава применяемых электродных материалов, а также от энергетического режима обработки и составляет 2,9 – 8,7 мкм (на оптимальном режиме).

Выявлено, что в результате импульсной электроискровой обработки на установленном оптимальном энергетическом режиме на поверхности никелевого сплава формируются

покрытия, характеризующиеся высокой сплошностью (до 100 %), толщиной до 30 мкм, микротвёрдостью до 5,2 ГПа.

Проведен комплекс исследований структуры, фазового состава и свойств сформированных покрытий.

Показано, что применение СВС-электродных материалов перспективно для упрочнения деталей авиационной техники из никелевых сплавов.

Литература

1. Soboyejo W.O., Srivatsan T.S., *Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimisation, and Applications*, CRC Press, U.S.A., 2006.
2. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A., Podol'skii V.I. Protective Coatings on Heat-Resistant Nickel Alloys. Review. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. No 9-10. P. 434–444.
3. Levashov E.A. Kudryashov A.E. Pogozev Yu.S. Vakaev P.V. Sviridova T.A. Zamulaeva E.I. Milonich S. Todorovich M. An investigation of the influence of the parameters of pulse discharges on mass transfer, structure, composition, and properties of TiC-NiAl-based electrical spark coatings modified by nanodispersed components. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2004. Vol. 45. No 11. P. 32–40.20.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩЕЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ НА СКОРОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

Левчишин С.Ю., Дмитрашко А.В., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
cnof@list.ru

На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания – извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путём контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет сочетать выщелачивание и экстракцию в одном процессе [1]. Описано извлечение меди из твёрдой фазы с помощью микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) - структурного аналога широко известного ПАВ бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ), где в качестве экстрагента использовалась ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [2]. Однако, применение микроэмульсий на основе других поверхностно активных веществ для извлечения металлов в литературе не встречается.

Цель работы – изучить влияние природы компонентов экстрагент-содержащей микроэмульсии на процесс извлечения металлов из твёрдой фазы на примере меди.

Природа ПАВ влияет на структуру и свойства микроэмульсии, в том числе на экстракционные. На примере микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и АОТ – Д2ЭГФК – керосин – вода изучено влияние природы ПАВ на процесс извлечения меди из кобальто-медного концентрата. Средняя скорость извлечения меди микроэмульсией на основе АОТ на начальных участках составила $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/м³*с, что примерно в 3 раза выше средней скорости извлечения микроэмульсией на основе Д2ЭГФNa.

Введение в состав микроэмульсии дополнительных экстрагентов может ускорить процесс выщелачивания. Трибутилфосфат (ТБФ) - известный промышленный экстрагент, применяющийся для извлечения и разделения металлов. ТБФ обладает поверхностной активностью и может выступать в качестве со-ПАВ. Исследовано влияние введения ТБФ в

микроэмульсию на процесс извлечения меди экстрагент-содержащей микроэмульсией. Проведено извлечение меди из оксида меди микроэмульсиями в системах АОТ – Д2ЭГФК – керосин – вода и АОТ – Д2ЭГФК – ТБФ – керосин – вода. Средняя скорость извлечения меди ТБФ-содержащей микроэмульсией на начальном участке составила $6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/м³*с, что примерно в 8,5 раз выше средней скорости извлечения микроэмульсией, не содержащей ТБФ. Конечная концентрация меди в ТБФ-содержащей микроэмульсии составила 34,2 ммоль/л (2,2 г/л).

Таким образом, использование микроэмульсий на основе АОТ и введение ТБФ в качестве второго экстрагента позволяет значительно повысить скорость процесса микроэмульсионного выщелачивания.

Литература

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009. Бюл. № 8.
2. Мурашова Н. М., Левчишин С. Ю., Юртов Е. В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Химическая технология, 2012, N 1, С. 19-25

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Литовченко Н.В., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-
учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, Москва, Россия
zvyaginceva.nat.1992@mail.ru

При интеграции ортопедических имплантатов с живыми тканями часто возникает проблема появления воспалительных реакций. Колонизация бактерий и грибковых микроорганизмов на поверхности имплантата приводит к образованию высокоадгезивной биопленки, которую трудно удалить традиционными способами лекарственной терапии. Решить данную проблему поможет использование имплантатов с антибактериальным покрытием, которое уменьшает риск микробного заражения, сохраняя при этом биоактивные и биосовместимые свойства поверхности. Основные усилия в области разработки неорганических и композиционных пленок с бактерицидным эффектом для имплантатов направлены на введение антимикробных добавок, например Ag[1]. Доказано, что малые добавки серебра в количестве 1.1-3.5% снижают численность бактериальных колоний, уменьшают адгезию бактерий, способствуют достижению значительного антибактериального и стерилизационного эффекта [2,3]. Важной задачей при разработке и получении таких покрытий является синтез исходных мишеней-катодов и электродов с равномерным распределением металлических (Ti, Ca, Mg, Co, Ag) и неметаллических (C, O, P) компонентов, решение которой должно обеспечить получение качественных функциональных покрытий.

Целью настоящего проекта является создание и получение новых композиционных электродных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для электроискрового осаждения биосовместимых, биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом.

Использованные в работе составы смесей рассчитывались по уравнению $(100\% - X)(\text{Ti} + 0,5\text{C}) + 10\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + X\text{Co}$, где параметру зашихтовки X придавались значения 0, 10, 20 и 30 %. Для получения антибактериального эффекта порошок серебра в количестве 4 ат.%

добавлялся в состав с параметром зашихтовки $X = 0$ и 10% . По технологии СВС-компактирования были получены экспериментальные образцы электродных материалов. Результаты структурных исследований с использованием методов СЭМ и ЭДС показали, что основными структурными составляющими синтезированных образцов являются округлые зерна нестехиометрического карбида титана, окруженные связкой на основе фосфата титана Ti_3PO_x с включениями фазы CaO . С добавлением кобальта в связке одновременно наблюдалось наличие нескольких фаз: на основе фосфата титана Ti_3PO_x и интерметаллидного соединения $TiCo$ (для $X=10$ и 20%), и соединения $TiCo_2$ ($X=30\%$). Увеличение содержания кобальта способствовало общему измельчению зеренной структуры электродных материалов. Добавка серебра в реакционную смесь привела к появлению неравномерно распределенной фазы на его основе размером от 2 до 40 мкм.

Методом импульсной эрозионной обработки поверхности на титановые подложки были нанесены образцы биоактивных, биосовместимых покрытий. Структурные исследования осажденных покрытий позволили выявить оптимальное содержание кобальта в реакционной смеси, равное 20% .

Методом СВС-компактирования получен образец электродного материала с составом реакционной смеси, рассчитанной по формуле $(Ti + 0,5C) + 10\%Ca_3(PO_4)_2 + 20\%Co + 11,5\%$ ($Mg + Ag$). Добавка Mg способствовала сильному измельчению зерен карбида титана, а также более равномерному распределению серебра по объему образца. Были рассчитаны некоторые физические свойства полученных электродных материалов: гидростатическая ($\rho_{гидр}$) и истинная плотности; остаточная пористость ($P_{ост}$); средний размер зерна карбидной фазы ($D_{ср}$).

Литература

1. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Voccaccini A. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011. Vol. 7 P. 22–39
2. Chen W., Liu Y., Courtney H.S, Bettenga M., Agrawal C.M., Bumgardner J.D., Ong J. In Vitro Anti-Bacterial and Biological Properties of Magnetron Co-Sputtered Silver-Containing Hydroxyapatite Coating // Biomaterials. 2006. Vol. 27 P. 5512–5517
3. Binks B.P., Rodrigues J.A. Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 3626-3636.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг (проект No. K2-2014-012).

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА И НИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Майорова Е.С., Шишкин Р.А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург,
Россия

maiorova_yekaterina@mail.ru

Отличительные свойства карбида и нитрида циркония, такие как высокая температура плавления, твёрдость, химическая стабильность, коррозионная и стойкостью к окислению, износостойкость делают его применение перспективным. Традиционно карбид и нитрид циркония получают методами прямого науглероживания (азотирования), химического

осаждения. Однако данные методы обладают определенными недостатками – длительность реакции и проведение ее при высоких температурах [1]. Таким образом, возникает необходимость в создании нового усовершенствованного метода. В качестве таких методов были предложены синтез карбида и нитрида циркония автоклавным методом и синтезом с помощью СВЧ.

В качестве углеродсодержащих компонентов выступают карбид кальция и карбонат натрия. Азотсодержащими компонентами являются амид и азид натрия. В качестве источника циркония выступал хлорид циркония, также был использован порошок металлического циркония.

Было установлено, что для получения карбида циркония по реакции с карбонатом щелочного металла необходимые температуры для начала восстановления соды магнием, а соответственно и проведения реакции, не менее 650 °С.

Автоклавные реакции с использованием металлического циркония позволяют достичь 100% выхода карбида или нитрида циркония при температурах не менее 250 °С при выдержке в инертной атмосфере не более 24 ч, в то время как использование СВЧ - нагрева позволяет сократить время выдержки образцов в инертной атмосфере до 1 часа. Следует отметить, что в результате быстрого нагрева образцов с помощью СВЧ - излучения наблюдалось проведение реакции в режиме теплового взрыва.

Вследствие спекания металлического циркония частицы получившегося порошка обладают гантелевидной формой размерами до 12 мкм. При использовании хлорида циркония процессы спекания отсутствуют, частицы полученных порошков имеют игольчатую форму. Более того на рентгенограммах образцов были обнаружены размытые пики, что указывает на нанодисперсность частиц полученных порошков и их недокристаллизованность.

При сравнении синтеза с помощью СВЧ и автоклавного метода стоит отметить, что синтез с помощью СВЧ - излучения вследствие быстроты протекания реакций, общая продолжительность процесса с начала нагревания до завершения протекания процесса не превышает 1 часа, заметно превосходит автоклавный метод. Также следует учесть, что за счёт короткого времени проведения реакции не обнаруживается значительное увеличение размеров частиц продукта реакции, что позволяет говорить о перспективности промышленного внедрения данного метода.

Литература

1. Liangbiao, W., Qianwen L. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides // Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. P. 288-292.

ГЕЛЬ-СЛОИ НА ЧАСТИЦАХ EuOОН

А.В. Малова, И.А. Белова

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

mlvanastasija@yandex.ru

С появлением и развитием нанотехнологии все больший интерес приобретают работы, посвященные получению и исследованию высокодисперсных систем. Последующее использование нанодисперсий во многом определяется особенностями строения и свойств частиц дисперсной фазы. Объектом данных исследований являлся гидрозоль оксигидроксида европия

Синтез гидрозолей кислородсодержащих соединений европия осуществляли методом прямой конденсации, в качестве прекурсоров использовали водные растворы нитрата

европия и аммиака [1]. Максимальная концентрация дисперсной фазы составляла 2 % масс. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что частицы имеют аморфную структуру и состоят, в основном, из оксигидроксида европия (№ карты в картотеке JCPDC - 18-0510). На рис.1. приведена микрофотография частиц дисперсной фазы, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе марки EM – 301 Philips. Из фотографии видно, что система полидисперсна и частицы имеют форму близкую к сферической.

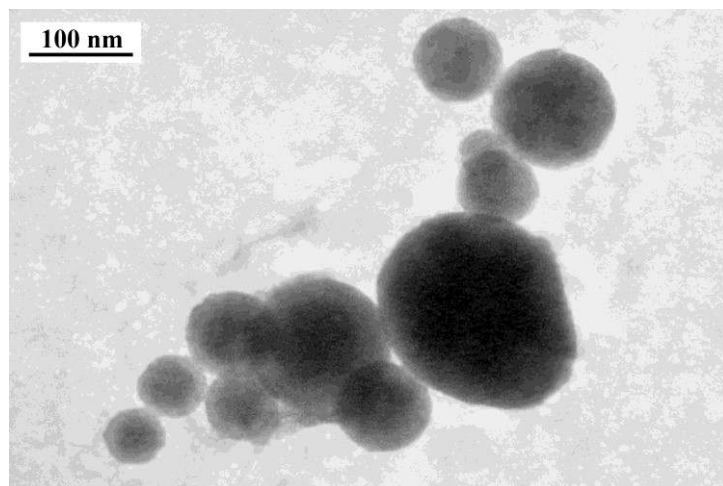


Рис.1. Микрофотография частиц дисперсной фазы гидрозоля оксигидроксида европия

По данным фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) было установлено, что средний размер (диаметр) частиц составляет примерно 130 нм. Однако седиментационный анализ в центробежном поле показал результат меньший, более чем в два раза. Скорее всего такое существенное различие связано с завышенным значением плотности частиц. Поэтому нами было сделано предположение о том, что частицы в исследуемых гидрозолях неоднородны по составу и на их поверхности могут находиться ионопроницаемые гель-слои, состоящие из молекул соединений европия и связанной воды. Согласно [2] плотность дисперсной фазы $\rho_{д.ф.}$ можно установить по зависимости плотности золя от концентрации дисперсной фазы, которая определяется уравнением:

$$\rho_z = \rho_0 + \frac{\rho_{д.ф.} - \rho_0}{\rho_{д.ф.}} \cdot c,$$

где ρ_z – плотность золя, ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Концентрацию дисперсной фазы c рассчитывали по потере массы сконцентрированного образца при высушивании (с выдержкой до постоянной массы при 110 °С). По тангенсу угла наклона прямой была определена плотность дисперсной фазы, которая составила 1,37 г/см³, подставляя это значение в расчеты седиментационного анализа, мы получили значение размера частиц, примерно совпадающее с данными, полученными методом ФКС.

Предположение о наличии на частицах гель-слоев также подтверждается реологическими исследованиями. На рис.2 приведена концентрационная зависимость приведенной вязкости, которая имеет вид вогнутой кривой.

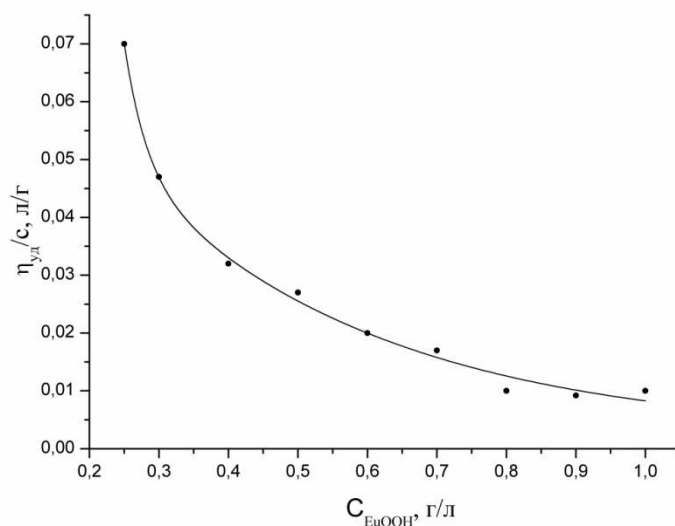


Рис.2. Зависимость приведенной вязкости гидрозоля от концентрации

Из рисунка видно, что разбавление золя сопровождается довольно резким ростом значений $\eta_{уд}/с$. Подобное поведение характерно для растворов полимерных электролитов, в которых проявляется так называемый полиэлектролитный эффект. Полиэлектролитный эффект проявляется в разбухании клубков макромолекул при уменьшении концентрации растворов. В золе наблюдаемый рост приведенной вязкости при разбавлении также обуславливается увеличением размеров частиц, только в данном случае это связано с наличием на поверхности частиц гидратных или гель-слоев и изменением их толщины.

Таким образом, было установлено, что частицы дисперсной фазы гидрозоля оксогидроксида европия имеют сложное строение. Показано, что на поверхности частиц дисперсной фазы имеются ионопроницаемые гель-слои.

Литература

1. Малова А.В., Белова И.А., Гродский А.С. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозоля оксогидроксида европия // Третья междунар.конф. стран СНГ «Золь-гель 2014». Суздаль, 8-12 сентября 2014 г., с.32-33.
2. Назаров В.В., Валесян Е.К., Медведкова Н.Г. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита // Коллоидный журнал. 1998. Т.60. №3. С.395-400.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Мамхегова Р.М., Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Масаева Ф.Б.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова»

adamokovam1@yahoo.com

Силициды тугоплавких металлов получают в современной промышленности различными методами: газофазный синтез, термическое взаимодействие, порошковая металлургия, но все больший интерес вызывает электрохимический метод синтеза металлоподобных тугоплавких соединений в ионных расплавах при высоких температурах (700-900 °С) [1-4].

В настоящей работе проведены результаты исследований по электрохимическому синтезу силицидов вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах, где в качестве источников ионов кремния были использованы фторсиликат калия и оксид кремния. Для определения условий совместного электровыделения вольфрама и кремния из галогенидно-оксидного расплава нами были проведены вольтамперные измерения. Вольтамперограмма расплава $KCl-NaCl-CsCl-Na_3WO_3F_3-K_2SiF_6$ представлена на рис.1. На вольтамперограмме видно, что пик восстановления ионов вольфрама находится в области потенциалов -1,15-1,25 В, а ионов кремния в области потенциалов -2,0-2,3 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Разница между пиками электровосстановления фтороксидвольфрама и фторсиликат-ионов составляет 1,1-1,3 В (Рис. 1 пики А и В).

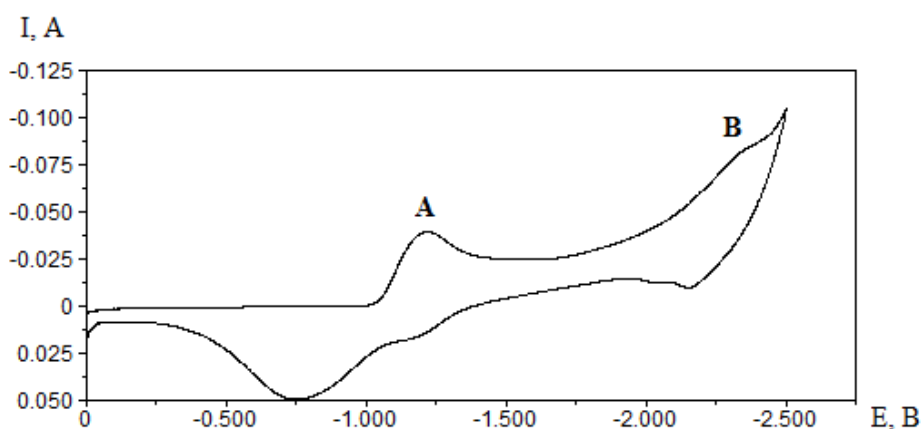


Рис. 1. Вольтамперограмма расплава $KCl-NaCl-CsCl-Na_3WO_3F_3-K_2SiF_6$. Фоновый электролит $(KCl-NaCl-CsCl)_{эвт}$; $C(Na_3WO_3F_3) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(K_2SiF_6) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Скорость поляризации $v = 0,1$ В/с. Температура $T = 550$ °С. Индикаторный электрод – Pt, $S_{катоды} = 0,153$ см², Электрод сравнения – платино-кислородный

Следовательно, совместное электровосстановление ионов вольфрама и кремния при низких плотностях тока (ниже предельного диффузионного тока восстановления ионов тугоплавкого металла) не может происходить. Для получения соединений вольфрама и кремния электролизом из данного расплава необходимо проводить электролиз при плотности тока выше диффузионного тока электровосстановления ионов вольфрама. Поэтому нами был проведен потенциостатический электролиз $KCl-NaCl-CsCl-Na_3WO_3F_3$ ($3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³)- K_2SiF_6 ($8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) при напряжении на ванне 2,5 В. Рентгенофазовый анализ катодного осадка показал следы фаз WSi_2 и металлического

вольфрама, что объясняется недостаточностью температуры взаимодействия атомарного вольфрама и кремния при данных условиях проведения электросинтеза.

Для снижения кинетических торможений реакций нами была предпринята попытка увеличения температуры синтеза до 900 °С. Такое увеличение температуры приводит к снижению стабильности расплава $KCl-NaCl-CsCl-Na_3WO_3F_3-K_2SiF_6$. Поэтому для дальнейших исследований возможности синтеза силицидов вольфрама нами была выбрана более устойчивая при высоких температурах расплавленная система: $KCl-KF-Na_2WO_4-SiO_2$.

Совместное электровосстановление ионов кремния и вольфрама при температуре 900 °С проводилось на основе эвтектического расплава $(KCl-KF)_{эвт}$, содержащего в качестве источников вольфрама – Na_2WO_4 , источника кремния – SiO_2 . Нами был проведен сравнительный анализ содержания фазы силицида вольфрама в зависимости от напряжения на ванне. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость содержания фазы WSi_2 от напряжения на ванне в расплаве $(KCl-KF)_{эвт}-Na_2WO_4(1,5 \text{ масс.}\%)-SiO_2(2,0 \text{ масс.}\%)$

Е, В	Содержание фазы WSi_2 в катодном продукте, масс.%	Содержание фазы W, в катодном продукте, масс.%	Содержание фазы Si, в катодном продукте, масс.%
2,2	3,0	95	1,85
2,5	15	61	23,0
2,8	25	43	32,3
3,0	12,4	45	41,8

Из таблицы 1 видно, что с изменением напряжения на ванне меняется и состав катодного продукта в расплаве $(KCl-KF)_{эвт}-Na_2WO_4(1,5 \text{ масс.}\%)-SiO_2(2,0 \text{ масс.}\%)$. Наибольшее содержание WSi_2 в конечном продукте наблюдается при напряжении на ванне 2,8 В, то есть при потенциале выделения более электроотрицательного элемента (кремния).

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптимальными условиями ведения электролиза силицида вольфрама является состав расплава:

KCl (45,2 мол.%) - KF (54,8 мол.%) - Na_2WO_4 (0,75 масс.%) - SiO_2 (2 масс.%) при напряжении на ванне $E=2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №2011/54 с кодом 2263.

Литература

1. Кушхов Х.Б., Куприна Р.В., Шаповал В.И., Гасвиани С.Г. Электрохимический синтез дисилицидов молибдена и вольфрама // Тезисы докладов VII Кольского семинара по электрохимии редких и цветных металлов, Апатиты, 1992. с.56.
2. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4. С. 616–647.
3. Пат. 2375785 (РФ). Способ изготовления тонкопленочной металлической структуры вольфрама на кремнии / Плюшева С.В., Шаповал С.Ю., Михайлов Г.М., Андреева А.В. 2009.
4. Пат. 2468110 (РФ). Наномодификатор нового поколения (НМНП) / Федько А.В., Курганов В.А., Раяк М.А., Егоров А.С. 2012.

МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНОГО РОДА АНТИПИРЕНОВ НАПРАВЛЕННЫЕ НА ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
r1zO_91@mail.ru

Для большинства используемых наполнителей детальный механизм их действия не установлен. Чаще всего влияние антипиренов на огнестойкость материалов не сводится к какому-либо одному эффекту, а является более сложным. Однако преобладание какого либо фактора позволило выделить ряд групп, и выявить механизм, вносящий наибольший вклад в процесс повышения огне- и термостойкости полиметилметакрилата.

К таким добавкам относятся:

- добавки, действие которых направлено на охлаждение конденсированной фазы. Повышение горючести происходит за счет выделения в предпламенную зону веществ, способствующих понижению температуры, образующихся в результате реакции разложения. В работе в качестве данной добавки использовались наночастицы гидроксида магния.

- в качестве добавки, действие которой направлено на охлаждение конденсированной фазы, с последующим выделением негорючих газов (CO_2 , N_2), что способствует не только охлаждению пламени, но и снижению относительной концентрации кислорода в реакционной зоне, использовались наночастицы карбоната цинка.

- добавка способствующая сшивке и карбонизации полимерных цепей в процессе термической деструкции приводит к повышению молекулярной массы исходных продуктов пиролиза, что в свою очередь оказывает влияние на величину образующегося коксового остатка. В качестве подобной добавки в работе выступают наночастицы оксида цинка.

- Барьерный эффект при понижении огнестойкости полимерных материалов заключается в том, что продукты термической деструкции наполнителя способны образовывать плотные поверхностные защитные слои, создавая своего рода физический барьер действию пламени на полимер. В качестве такой добавки был выбран наноразмерный борат цинка.

Композиционные материалы получали методом радикальной полимеризации мономера – метилметакрилата. В качестве инициатора полимеризации применялся пероксид бензоила. Полимеризация проходила при температуре 70 °С.

Огнестойкие характеристики полученных композиционных материалов исследовали при помощи испытаний на скорость горения, кислородный индекс, коксовый остаток, термическую стабильность образцов оценивали методом ТГА-ДСК.

Согласно полученным данным, наиболее эффективным антипиреном является оксид цинка, скорость горения композиций, содержащих в качестве наполнителя ZnO , преобладает над значениями, полученными с использованием других антипиренов, при любом их содержании. Так для образцов, с содержанием добавки в количестве 1 масс. %, значение скорости горения ПММА с оксидом цинка превосходит значения скорости горения других композиций минимум на 25%. Так же с введением наночастиц в процессе пиролиза образуется коксовый остаток (не образующийся у чистого ПММА), с полученными данными коррелируют и кривые ТГА_ДСК анализа, что свидетельствует о наибольшей эффективности данного механизма.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Маргушева М.М., Карданова Р.А., Кушхов Х.Б.

ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, химический факультет, Нальчик, Россия
margushevam@inbox.ru

Общепризнано, что 21 век – век применения постоянных магнитов в промышленности. Магнитные материалы в 21 веке будут определять развитие электронного приборостроения, энергосберегающих технологий, развитие экологически чистых видов транспорта, приборов бытовой техники и медицины.

Наиболее энергоёмкими материалами для постоянных магнитов в настоящее время являются материалы на основе РЗМ.

Редкоземельные металлы и их многочисленные соединения вызывают большой интерес в связи с тем, что на основе их можно создать новые материалы для техники в частности материалы с особыми магнитными свойствами. Однако для этого необходимо иметь подробную информацию об их электронной, кристаллической и магнитной структурах. Несмотря на большое число проведенных исследований эта информация еще недостаточна. Особенно мало сведений имеется в литературе о магнитных свойствах РЗМ и их соединений в области высоких температур, при которых они находятся в твердом, так и в жидком состояниях.

Как отмечается в обзоре А.Г.Савченко [1] основными областями применения постоянных магнитов на основе РЗМ являются: компьютеры, связь, информатика, автомобильная промышленность, электротехника и медицина. Постоянные магниты на основе РЗМ применяются при производстве компьютеров, приборов электронного приборостроения, в том числе для спецтехники, вентильных электродвигателей, магнитных сепараторов, магнитных фильтров, всевозможных датчиков для автомобилей, магнитных подшипников, муфт и т.д.

В настоящее время основными способами получения материалов различного функционального назначения являются методы физического и химического осаждения из пара (PVD, CVD), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. В тоже время, для получения новых соединений и материалов широкие перспективы открываются при использовании высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) в солевых расплавах.

Электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и кобальта проводили в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3-CoCl_2$.

При электролизе расплавленной смеси $KCl-NaCl$ содержащем трихлорид гольмия (0,5÷2,5 мол.%) и дихлорид кобальта (0,5÷2,0 мол.%) при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$ на вольфрамовом электроде образуется металло-солевая «груша», которая в последующем падает на специальную алундовую подложку (рис. 1.)



Рис. 1. Металло-солевая «груша» интерметаллидов гольмия и кобальта на алундовой подложке

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло определить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373-423 К. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического кобальта, интерметаллидов $HoCo_2$, $HoCo_3$, $HoCo_5$, Ho_2Co_{17} .

На рис. 2-3 представлены результаты дисперсионного анализа порошков интерметаллидов гольмия и никеля, полученных гальваностатическим электролизом расплава $(KCl-NaCl)_{эвт.}-HoCl_3-CoCl_2$ в соотношении 4:1 при плотности тока 1,2 А/см² и 1,9 А/см² и температуре 973 К. В продукте присутствуют как частицы с размером до 100 нм, так и более крупные, за счет образования дендритов на основе гольмия и кобальта.

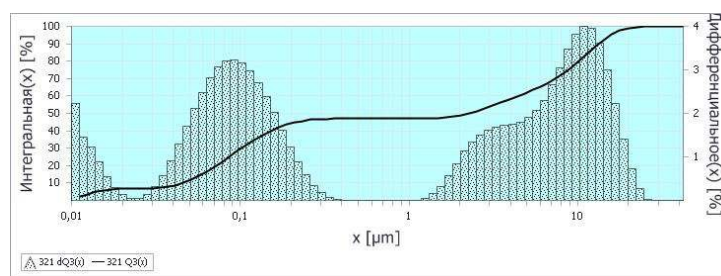


Рис. 2. Гранулометрический состав полученных образцов гальваностатическим электролизом в системе $KCl-NaCl-HoCl_3-CoCl_2$ на вольфрамовом электроде. С ($HoCl_3$) = 2,0 мол. %, С ($CoCl_2$) = 0,5 мол. %. $i_k = 1,2$ А/см². Т = 973 К. S = 2,43 см²

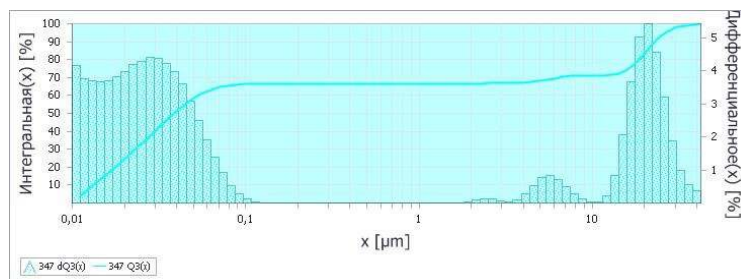


Рис. 3. Гранулометрический состав полученных образцов гальваностатическим электролизом в системе $KCl-NaCl-HoCl_3-CoCl_2$ на вольфрамовом электроде. С ($HoCl_3$) = 2,0 мол. %, С ($CoCl_2$) = 0,5 мол. %. $i_k = 1,9$ А/см². Т = 973 К. S = 2,43 см².

Анализ гранулометрического состава порошков показывает, что с увеличением плотности тока доля частиц с размерами до 100 нм изменяется от 30 до 67%. С увеличением содержания фазы металлического кобальта или фаз с наибольшим содержанием кобальта доля частиц с размерами меньше 100 нм существенно уменьшается.

Литература

1. Савченко А.Г. Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства. Научно-практический семинар «Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм», МИСиС, Москва, 2003, С. 510-545.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1989. – 214с.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ НАНОДИСПЕРСИЙ AlOOH-ZnO

Марченко И.Н., Киенская К.И.

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
Москва, Россия
john.mar@mail.ru

Смешанные системы на основе бемита и оксида цинка (AlOOH-ZnO) обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для получения пленок, каталитически активных покрытий и т.д. Однако литературные данные по синтезу и исследованию свойств таких смешанных систем, полученных золь-гель методом, практически отсутствуют.

В данной работе смешанные гидрозолы были получены двумя способами – смешиванием заранее синтезированных золь бемита и оксида цинка, а также совместным осаждением из нитратов соответствующих металлов. Было установлено, что золи, полученные вторым способом, более концентрированы и агрегативно устойчивы. Некоторые свойства таких золь представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики гидрозоль при различных мольных соотношениях

Свойство соотно- шение Al:Zn	Радиус частиц, нм	Концентрация, мас. %	pH	Дзета –потенциал, мВ
1:1	98,1	0,30	5,72	23-25
3:1	76,0	0,47	5,48	27-30
5:1	42,1	0,53	5,97	35-37

Золь с соотношением Al:Zn равным 5:1, представляет наибольший практический интерес, так как интервал pH агрегативной устойчивости у него шире, чем у золь с другими соотношениями. При этом концентрация дисперсной фазы также больше.

Рентгенографически установлено, что частицы смешанного золя состоят из смеси оксида цинка и бемита, т.е. химического взаимодействия не протекает и новое соединение не образуется. Частицы смешанного золя и более концентрированного геля имеют сферическую форму (рисунок 1). На микрофотографиях четко заметно наличие гель-слоя, дополнительно стабилизирующего систему за счет структурного фактора устойчивости.

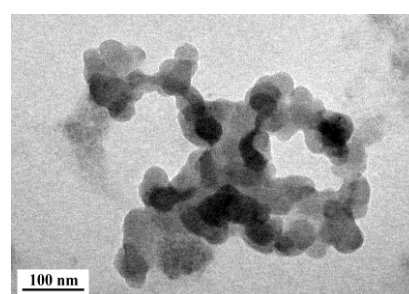
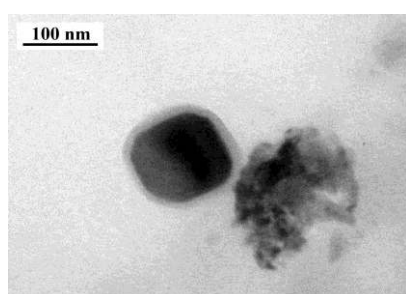


Рисунок 1. Микрофотография частиц смешанного золя и геля AlOOH-ZnO

РАЗРАБОТКА ИЗНОСОСТОЙКОЙ СВЯЗКИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА, УПРОЧНЕННОЙ НАНОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Кучина И.Ю.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва
anatmaslov@mail.ru

Перспективным направлением повышения ресурса инструмента со связкой, полученной гальваническим способом, является введение нанодисперсной фазы. Повышение износостойкости связки в этом случае заключается в торможении дислокаций на наночастицах [1], а также из-за измельчения никелевой структуры матрицы при проведении электрохимического процесса [2].

В отличие от метода порошковой металлургии, гальванический метод позволяет получать инструмент без нагрева, который не снижает прочность алмазных зерен, и без применения дорогостоящей пресс – оснастки,

В данной работе были определены оптимальные параметры процесса получения композиционного электрохимического покрытия (КЭП), упрочненного нанодисперсным порошком оксида алюминия, для дальнейшего их использования в производстве алмазного инструмента с наномодифицированной связкой.

В качестве упрочняющей фазы использовались наночастицы оксида алюминия размером 20-100 нм (рисунок 1), полученные плазмохимическим способом. РФА анализ показал, что нанопорошок состоит из θ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 фаз.

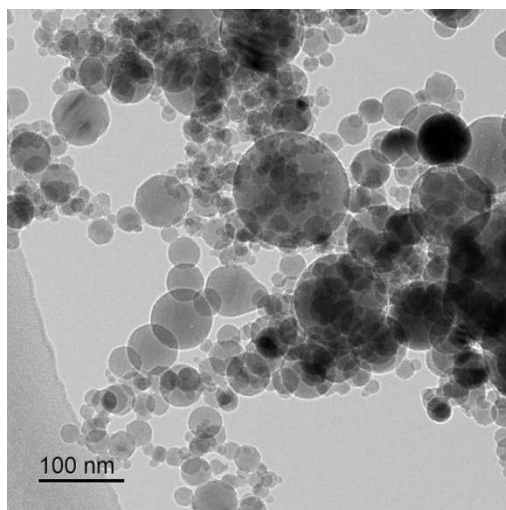


Рис. 1. Фотография нанодисперсного порошка оксида алюминия

Микротвердость чистого никелевого электрохимического покрытия при плотности тока $2,00 \text{ A/дм}^2$ составила $(3400 \pm 300) \text{ МПа}$, а микротвердость КЭП с нанопорошком оксида алюминия – $(6100 \pm 500) \text{ МПа}$. Эффект от дисперсного упрочнения и измельчения никелевой матрицы позволило увеличить микротвердость покрытий почти в 2 раза.

По оптимальному режиму была получена опытная партия алмазных трубчатых сверл с наномодифицированной связкой. В работе использовали трубчатые сверла диаметром 6 мм на латунной основе и алмазные зерна АС32 125/100. Испытания на износостойкость

алмазного двухслойного трубчатого сверла проводились в соответствии с методикой, описанной в ТУ 2-037-68-85 по оконному стеклу. В результате испытаний было показано увеличение ресурса инструмента со 100 см (для двухслойного сверла, полученного традиционным электрохимическим способом) до 480 см (для сверла с наномодифицированной связкой).

Таким образом, использование нанопорошка оксида алюминия в качестве наномодификатора позволил значительно повысить ресурс трубчатых сверл при незначительном увеличении себестоимости инструмента.

Литература

1. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть 1 / М.А. Штремель. М.: МИСиС, 1999. – 384 с.
2. Исследование наноалмазного порошка и композиционных электрохимических покрытий, упрочненных нанодисперсными алмазами/ А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, И.Ю. Кучина // IX Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”: сб. материалов. – Троицк, 2014. – С. 285-289.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО 8 МОЛЬНЫХ % ОКСИДА ИТТРИЯ (8YSZ)

**А.С. Мокрушин, Н.П. Симоненко, В.С. Попов, Е.П. Симоненко, А.А. Васильев,
В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 11991,
Москва, Ленинский проспект, 31
artyom.nano@gmail.com*

Проблема создания новых наноматериалов для химической газовой сенсорики по-прежнему привлекает внимание ученых и технологов. Наиболее актуальным является создание компактных датчиков с низким энергопотреблением, способных детектировать с высокой точностью содержание различных газов и интегрирование таких устройств с МЭМС (микроэлектромеханические системы) технологиями. В частности, большая потребность имеется в сенсорах, детектирующих содержание кислорода, например, в автомобилестроении, системах кондиционирования, в закрытых помещениях, в медицине (в устройствах так называемой носимой электроники).

В большинстве датчиков на кислород используется диоксид циркония, который представляет собой объемный материал с нанесенными контактами, начинающий детектировать кислород при достаточно высоких температурах 600-800 °С, что значительно ограничивает область применения таких датчиков и повышает энергопотребление. По нашему мнению, использование тонкопленочных наноматериалов на основе диоксида циркония (в частности, 8YSZ) позволит снизить рабочие температуры детектирования и повысить энергоэффективность таких датчиков.

Целью данной работы является получение золь-гель методом тонких наноструктурированных пленок диоксида циркония, содержащего 8 мольных процента оксида иттрия, и изучение их сенсорных свойств.

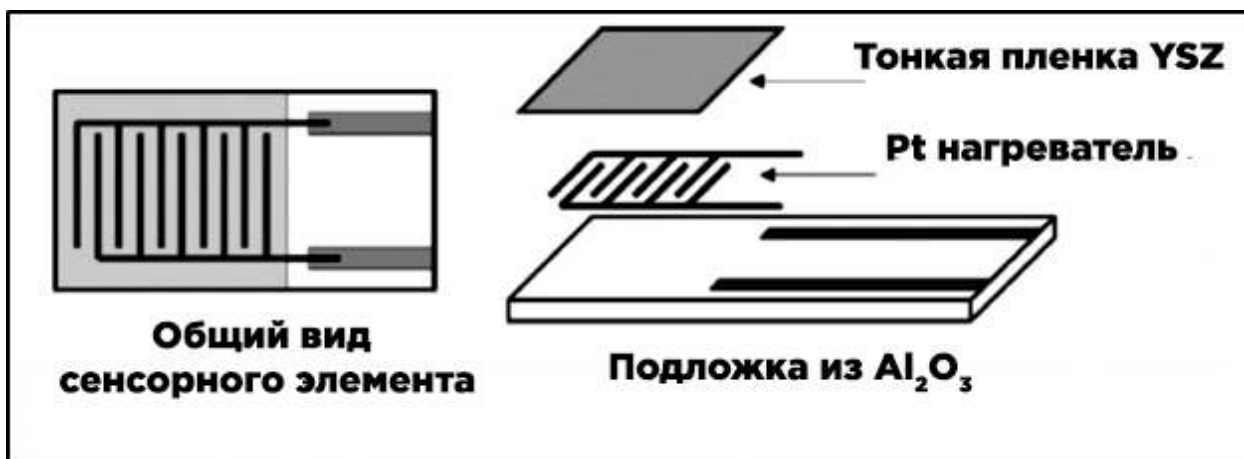


Рис.1 Керамический сенсорный элемент с нанесенными платиновыми контактами и нагревателем

Тонкие пленки 8YSZ формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия с платиновыми контактами и нагревателем (рис. 1) методом dip-coating. Оксид циркония, стабилизированный иттрием, получали золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали ацетилацетонаты циркония и иттрия, которые подвергались термообработке в изоамиловом спирте, в следствии чего происходило частичное деструктивное замещение лигандов на алкоксидные фрагменты [1-3]. Для изучения условий кристаллизации плёнки подвергались термообработке при различных условиях, были получены три серии (таблица 1), которые позволили изучить влияние условий термообработки на сенсорные свойства.

Таблица 1. Условия термообработки сенсорных элементов с нанесенным чувствительным слоем

№ серии	Условия термообработки
1	1 час; 500/750/1000° C; в среде воздуха
2	750° C; 5 часов; 1 и 2 слоя; в среде воздуха
3	750° C; 1 час; в аргоне → 500° C; в воздухе

Изучение сенсорных свойств полученных оксидных пленок проводили в тефлоновой ячейке, в которую подавалась, с использование двух контроллеров расхода газа, смесь воздуха с аргоном (с различной концентрацией кислорода или паров этилового спирта) при разных рабочих температурах сенсорного элемента. Детектирование сигнала производилось с помощью цифрового мультиметра, подключенного к персональному компьютеру; поддержание температуры сенсорного элемента достигалось с помощью источника питания.

Получены зависимости сопротивления чувствительного слоя в атмосфере газовых смесей от условий термообработки при кристаллизации оксидных пленок состава 8%Y₂O₃ – 92%ZrO₂. Установлены зависимости фазового состава, микроструктуры, размера кристаллита от условий кристаллизации тонких наноструктурированных плёнок.

Данный подход показал свою применимость в создании компактных датчиков на кислород, обладающий достаточной чувствительностью и временами отклика, уже при рабочих температурах 450-500 °C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-00983-а, 14-03-31002 мол а, 15-29-01213 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.17П20.

Литература

1. Симоненко, Н.П. Получение тонких пленок 8%Y₂O₃–92%ZrO₂ (8YSZ) с применением золь–гель технологии [Текст] / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2015. – Т. 60. - № 7. - С. 878–886. DOI: 10.7868/S0044457X15070168
2. Sevast'yanov, V.G. Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology [Текст] / V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 57(3), 307–312. DOI: 10.1134/S0036023612030278
3. Кузнецов Н.Т. Способ получения наноструктурированных покрытий оксидов металлов /Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко // Патент РФ № 2521643 от 10.07.2014 (Бюл. 19), Заявка на патент № 2013106965 от 19.02.2013

НАНОЭМУЛЬСИИ И ТВЕРДЫЕ ЛИПИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ С НЕПОЛЯРНЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Наговицына Т.Ю., Горбачевский О.С., Королева М.Ю.

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

nagovitsina.t@yandex.ru

Наноэмульсии (НЭ) и твердые липидные частицы (ТЛЧ) в настоящее время интенсивно исследуются в качестве средств направленной доставки лекарственных веществ в организм человека. Размер капель дисперсной фазы в НЭ составляет не более 100 нм, поэтому лекарственные вещества быстро проникают через эпидермис кожи. Высокая биосовместимость, обеспечение пролонгированного действия лекарственных препаратов, относительная простота получения и относительно низкая стоимость ТЛЧ все более привлекают внимание исследователей.

В данной работе исследовано влияние инкапсулированных лекарственных веществ на размер капель дисперсной фазы в НЭ и размер ТЛЧ. Использованы следующие маслорастворимые лекарственные вещества: куркумин, нимесулид, гидрокортизон и α -токоферол. В качестве дисперсной фазы в НЭ использовалось углеводородное масло, в ТЛЧ - парафин ($t_{пл} \approx 56^\circ\text{C}$). Прямые наноэмульсии были стабилизированы смесью неионогенных ПАВ - Tween 60 и Span 60 ($t_{пл} = 24$ и 55°C , соответственно), для стабилизации ТЛЧ использовались следующие вещества: неионогенное ПАВ - Eumulgin O10, поливиниловый спирт (ПВС) и наночастицы SiO₂@Al₂O₃ (Ludox CL). В НЭ дисперсионной средой был 1 мас.% водный раствор NaCl, в ТЛЧ – бидистиллированная вода.

Прямые НЭ были получены методом температурной инверсии фаз. Смесь всех компонентов помещалась в термостат при 95°C , выдерживалась в течение 5 мин, затем переливалась в предварительно охлажденный бюкс и интенсивно перемешивалась (1000 об/мин) в течение 5 мин. При высокой температуре получалась обратная эмульсия, при резком охлаждении происходила инверсия фаз и обратная эмульсия переходила в прямую.

ТЛЧ получали прямым диспергированием расплавленного парафина с растворенным в нем лекарственным веществом при интенсивном перемешивании при 3000 об/мин и последующем охлаждении до комнатной температуры при умеренном перемешивании (200 об/мин).

В данной работе было исследовано влияние следующих лекарственных веществ: куркумина, нимесулида, гидрокортизона и α -токоферола на размеры капель дисперсной фазы

в НЭ и размеры ТЛЧ. На рис. 1 – 2 приведены значения размеров в зависимости от типа лекарственного вещества.

Средний диаметр капель дисперсной фазы в НЭ без лекарственных веществ был равен 30 нм. При инкапсулировании нимесулида и куркумина средний диаметр капель дисперсной фазы составлял 31 и 33 нм, соответственно. Средний размер капель при инкапсулировании гидрокортизона и α -токоферола был равен 29 нм. По полученным данным видно, что средний диаметр капель дисперсной фазы изменялся незначительно и находился в пределах ошибки.

Средний диаметр ТЛЧ без лекарственных веществ составлял 680 нм. Установлено, что инкапсулирование гидрокортизона и куркумина в ТЛЧ привело к увеличению средних диаметров частиц до 750 нм. В случае нимесулида и α -токоферола средний диаметр частиц снижался до 480 нм. Отличие в диаметрах ТЛЧ, по-видимому, связано с разной полярностью лекарственных компонентов и различным их влиянием на адсорбционные свойства ПАВ и наночастиц, стабилизирующих липидные частицы.

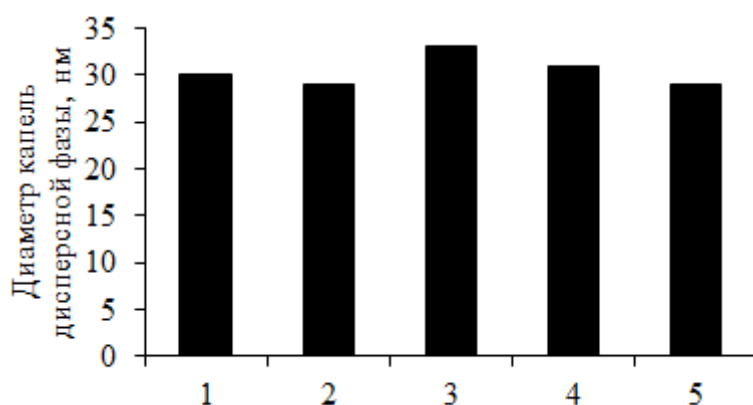


Рис. 1. Средний диаметр капель дисперсной фазы в НЭ, не содержащей лекарственные вещества (1) и в НЭ с: гидрокортизоном (2), куркумином (3), нимесулидом (4), α -токоферолом (5).

Концентрация дисперсной фазы – 25 об. %, суммарная концентрация Tween 60 и Span 60 – 12,5 об.%. Концентрация лекарственных веществ - 1 мас.% (от массы углеводородного масла)

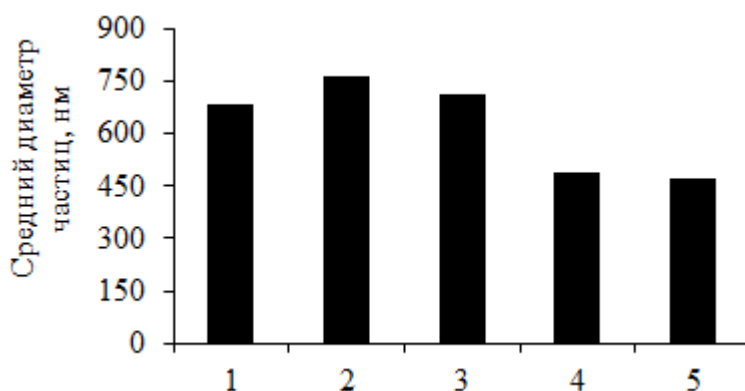


Рис. 2. Средний диаметр ТЛЧ, не содержащих лекарственные вещества (1) и в ТЛЧ с: гидрокортизоном (2), куркумином (3), нимесулидом (4), α -токоферолом (5).

Доля дисперсной фазы – 10 мас.%, концентрация ПВС – 0,5 мас.%, Eumulgin O10 – 1 мас.%, Ludox CL – 1 мас.%. Концентрация лекарственных веществ - 1 мас.% (от массы парафина)

Таким образом, инкапсулирование гидрокортизона, куркумина, нимесулида, α -токоферола не влияют на средний диаметр капель дисперсной фазы в НЭ. Инкапсулирование в ТЛЧ гидрокортизона и куркумина приводило к увеличению средних диаметров частиц, инкапсулирование нимесулида и α -токоферола уменьшало их средний диаметр.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания и проекта № 16.962.2014.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ КОМПОЗИЦИИ

Нгуен Л.Х.1, Олихова Ю.В.1

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

lehoang.hm@gmail.com

Применение наномодификаторов различной природы для регулирования свойств полимерных материалов в настоящее время широко используется на практике [1]. К числу подобных модификаторов относят слоистые неорганические материалы - монтмориллонитовые глины (бентониты). Бентониты - природные наночастицы, толщина слоев которых составляет 10-15 нм. [2]. Для повышения совместимости бентонитов с полимерной матрицей проводят их обработку олеофилизаторами - катионными поверхностно-активными веществами с алифатическими радикалами, содержащими от 6 до 20 атомов углерода, получая так называемые органобентониты [3]. Использование ПАВ позволяет увеличить межслоевое расстояние в органобентонитах, способствует проникновению полимерных молекул в пространство между слоями глины и образованию интеркалированных или эксфолиированных нанокомполитов [4]. Введение органобентонитов в полимеры, в частности в состав эпоксидных композиций, способно оказывать существенное влияние на их свойства [5]. Сложность заключается в том, что частицы органобентонита склонны к агрегации и для их равномерного распределения в эпоксидной композиции требуется использовать специальные подходы, например, ультразвуковую обработку [6].

В данной работе объектом исследования служила эпоксиаминная композиция (ЭК) горячего отверждения в составе полиэпоксидной смолы на основе полифенолов (ПЭФ) и отвердителя диаминодифенилметана (ДДМ). С целью повышения теплостойкости и физико-механических характеристик отвержденной ЭК проводили ее физико-химическую модификацию с использованием двух способов - ультразвукового воздействия на исходную ЭК и введения в состав ЭК наноразмерного модификатора.

Известно, что ультразвуковое воздействие может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства ЭК: способствовать уменьшению количества воздушных включений и улучшению физико-механических свойств вследствие образования более плотной сетчатой структуры отвержденных материалов или же приводить к ультразвуковой деструкции ЭК. В связи с этим, первым этапом исследований было определение оптимального времени озвучивания ЭК.

Смешение компонентов ЭК проводили с использованием ультразвукового диспергатора МОД МФ 91 (частота 22 кГц, мощность 600 Вт). Время ультразвуковой обработки варьировали. Критериями оценки служили температура стеклования (T_g), определяемая термомеханическими исследованиями на консистометре Хепплера, твердость по Шору А (НА) с использованием электронного измерителя твердости ТН200, ударная вязкость (А) по Динстату и прочностные характеристики ($\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$, $\sigma_{сдв}$ - прочности при сжатии, изгибе и сдвиге), определяемые по стандартным методикам.

Было установлено, что озвучивание ЭК в течение 1 минуты приводит к повышению температуры стеклования, и улучшению физико-механических характеристик (таблица 1) отвержденных ЭК. Дальнейшее увеличение времени ультразвукового воздействия не привело к улучшению свойств, а при времени воздействия свыше 2 минут происходило преждевременное отверждение эпоксидной композиции в процессе озвучивания.

Таблица 1. Свойства эпоксиминовых композиций

№	Состав	Время озвучивания, мин.	T _c , °C	σ _{сж} , МПа	σ _{изг} , МПа	σ _{сдв} , МПа	A, кДж/м ²	НА, ед.
1	ПЭФ + ДДМ	0	175	134	47	6,4	6,9	94,6
2		1	185	144	68	10,7	10,4	95,5
3		2	170	121	53	6,0	7,4	93,0

На втором этапе исследований были получены наномодифицированные ЭК. В качестве наномодификатора использовали органобентонит марки CROSSTONE BS-1 (ОБ), получаемый путем обработки натриевой формы монтмориллонита хлоридом октадециламмония. Предварительно готовили дисперсии ОБ, взятого в различных концентрациях, в эпоксидной смоле ПЭФ путем их озвучивания. Было установлено, что дисперсии седиментационно устойчивы в течение 4-5 часов, агрегация частиц ОБ отсутствует. Смешение дисперсий с отвердителем проводили на ультразвуковом диспергаторе. Время озвучивания – 1 минута (УЗ-1). Свойства наномодифицированных ЭК представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства наномодифицированных ЭК

№	Состав	σ _{сж} , МПа	σ _{изг} , МПа	σ _{сдв} , МПа	A, кДж/м ²	НА, ед.
1	ПЭФ + ДДМ (УЗ-1)	144	68	10,7	10,4	95,5
2	ПЭФ + ДДМ + 0,05%ОБ (УЗ-1)	146	70	17,4	10,7	96,1
3	ПЭФ + ДДМ + 0,1% ОБ (УЗ-1)	178	72	45,1	12,1	97,7
4	ПЭФ + ДДМ + 0,3% ОБ (УЗ-1)	172	70	40,0	13,0	97,5
5	ПЭФ + ДДМ + 0,5% ОБ (УЗ-1)	146	64	36,1	12,9	97,0

Результаты исследований показали, что озвучивание эпоксиминовой композиции, модифицированной 0,1% масс. ОБ (состав 3), приводит к повышению прочностных характеристик, ударной вязкости и твердости по Шору.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют об эффективности физико-химической модификации эпоксиминовой композиции путем ультразвукового воздействия и введения наномодификатора - органобентонита.

Литература

- Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 660 с.
- Наседкин В. В., Кваша Ф. С., Стаханов В. В. Бентонит в промышленности России // М.: ГЕОС. 2001. 135 с.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview // Journal of Composite Materials. Vol. 40. No. 17. P. 1512-1575.

- Selvaganapathi A., Muthukaruppan A., Periyannan G. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid clay filled and bismaleimide—siloxane modified epoxy nanocomposites // Vol. 15. Iss. 1. P. 30-45.
- Беляева Е. А., Полукеева Л. Г., Осипчик В. С. Свойства эпоксидных олигомеров, модифицированных наноматериалами углеродного и силикатного типов // Успехи в химии и химической технологии. 2008. №4. Т. 22. С. 82-86.
- Ганиев М. М. Повышение прочностных свойств композиционных полимерных материалов применением ультразвуковой обработки эпоксидного связующего // Известия вузов. Авиационная техника. 2007. № 4. С. 73-75.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Нгуен Суан Тьук¹, Панин С.В.^{1,2}, Корниенко Л.А.²

¹НИ Томский политехнический университет, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
nxthuc1986@gmail.com

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладая низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в агрессивных средах, используется для изготовления изделий медицинского назначения (тазобедренные и коленные суставы, межпозвоночные диски, пластины для челюстно-лицевой хирургии и др.). Приоритетное значение полимеров, в частности СВМПЭ, как материалов для имплантатов, обусловлено их близостью к биотканям по физико-механическим свойствам [1, 2]. С позиции использования ГА в качестве наполнителя для имплантатов искусственных суставов отметим, что введение наночастиц гидроксиапатита обеспечивает формирование пористого нанокаркаса, что не снижает прочность, а также будет сопровождаться аккумуляцией в образовавшихся на месте растворенных порошинок нанопорах синовиальной жидкости, частично выделяемой на границу полимерной чашки и металлического (CoNiCr) протеза головки шейки бедра, в разы снижая интенсивность изнашивания полимера [1, 2]. Политетрафторэтилен кроме этого позволит увеличить экструзируемость сверхвысокомолекулярного полиэтилена при получении медицинских изделий из композитов, что было показано ранее в работе [3].

В настоящей работе исследованы триботехнические характеристики композитов на основе гибридной матрицы СВМПЭ+ПТФЭ с биосовместимыми нано- и микронаполнителями гидроксиапатита с использованием высокоэнергетической механической активации компонентов смеси. Проведен сравнительный анализ износостойкости нано- и микрокомпозитов на основе базовой СВМПЭ и гибридной матрицы СВМПЭ+ПТФЭ.

Для определения механических и триботехнических характеристик исследуемых материалов в условиях сухого трения и граничной смазки в работе использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц 5-15 мкм, порошок политетрафторэтилена Ф-4ПН₂₀ (Ø 14 мкм), нано- и микрочастицы гидроксиапатита (C₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 20-30 нм и 7-8 мкм соответственно). Механоактивацию смесей проводили в АГО-2 при ускорении 40G в течение одной минуты (соотношение массы шаров и порошка составляло 40:1).

Износостойкость материалов в режиме сухого трения и смазочной среды (дистиллированная вода) определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на образец 68,8 Н и скорости вращения вала 100 мин⁻¹ в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1

(скорость скольжения 0,32 м/с). Размер образцов В×Ш×Д=7×7×10 мм. Диаметр контртела из стали ШХ15 составлял 62 мм. Поверхности трения образцов исследовали на оптическом профилометре Zygo New View 6200. На основе данных, полученных авторами в [3,4], в настоящей работе для исследования выбраны оптимальные с позиции износостойкости содержания политетрафторэтилена и гидроксиапатита в СВМПЭ (10 вес.% Ф4; 0,5 вес.% ГА (нано) и 20 вес.% ГА (микро)).

На рис. 1 приведены диаграммы интенсивности изнашивания (I) и шероховатости поверхности дорожек трения (Ra) измеренные на стадии установившегося износа образцов СВМПЭ и композитов на его основе.

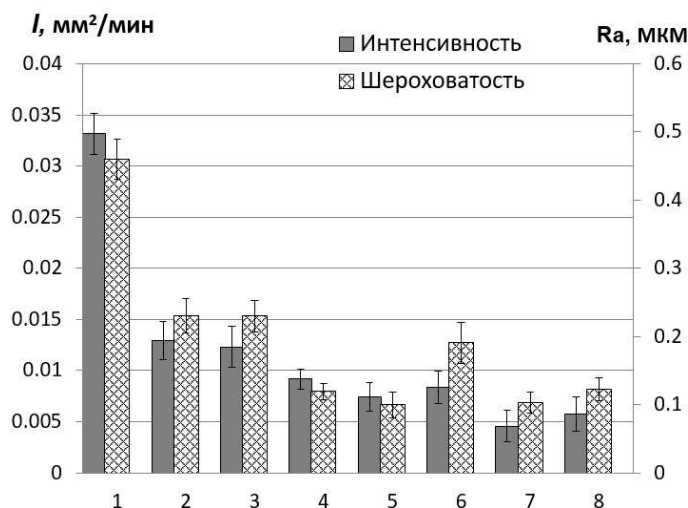


Рис. 1. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) и шероховатости поверхности дорожек трения (Ra) измеренные на стадии установившегося износа образцов СВМПЭ (1) и композитов на его основе: «СВМПЭ+0,5 мас.% ГА» (2), «СВМПЭ+20 мас.% ГА» (3); «СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ» (4) и композитов на его основе: «СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ+0,5 мас.% ГА» (5), «СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ+20 мас.% ГА» (6), «СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ+0,5 мас.% ГА» (мехактивация, 7), «СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ +20 мас.% ГА» (мехактивация, 8).

Из рис. 1 видно, что при введении нано- и микрочастиц ГА износостойкость композитов на основе СВМПЭ повышается больше 2 раз (столбцы 2 и 3), при введении 10 мас.% ПТФЭ она увеличена больше 3 раз (столбец 4). Но добавление ГА в матрицу СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ интенсивность износа несущественно снижается (столбцы 5, 6). При высокоэнергетической обработке исходных порошковых смесей в планетарной шаровой мельнице скорость изнашивания снижается ещё до 2 раз по сравнению с матрицей СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ (столбец 7) и в 7,5 раз по сравнению с чистым СВМПЭ. Этот эффект повышения износостойкости может быть объяснен следующим образом: кроме смазывающего действия частиц ПТФЭ, механоактивация сохраняет надмолекулярную структуру матрицы (сферолитную) и дает эффект гомогенизации (более однородного распределения частиц ПТФЭ и ГА в СВМПЭ матрице). Это комплексное воздействие обеспечивает высокую износостойкость композитов при сухом трении скольжения.

Литература

1. Пинчук Л.С., Чернякова Ю.М., Гольдаде В.А. Трибология суставов и проблемы современной ортопедии // Трение и износ, -2008 (29), №3, 293-305.
2. A.M. Avilov, V.A. Deryga, G.F. Popov. Composite Materials Formation for Orthopaedic Implants // Problems of Atomic Science and Technology. -2004, №1, 181-183.

3. С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Нгуен Суан и др. Износостойкость композитов на гибридной матрице СВМПЭ-ПТФЭ: механические и триботехнические свойства матрицы//Трение и износ.-2015(36), №3, с.244-251.
4. Panin S., Kornienko L., Sonjaitham N., Tchaikina M., Sergeev V., Ivanova L. and Shilko S. Wear Resistant Ultra-High Molecular Weight Polythelene Based Nano- and Microcomposites for Implants // Journal of Nanotechnology. – 2012. – № 1, Special Issue Nanocomposites. Article ID 729756, 7 p., 2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ

Немцева С.Ю., Михайлова М.С., Глухенькая В.Б.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Москва, Зеленоград, Россия.

Nemtseva1@mail.ru

Энергонезависимая фазовая память (PCM) на основе материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) является одним из основных претендентов на память нового поколения. Достоинствами этого вида памяти являются: высокая скорость записи информации (менее 100 нс), большое количество циклов записи/перезаписи (более 10^8), длительное время хранения информации (более 20 лет), повышенная радиационная стойкость, высокая степень интеграции ячеек на кристалле (6F2) и возможность использования стандартных процессов микроэлектроники для изготовления [1].

Выбор материала связан с уникальными свойствами, позволяющими применять тонкие пленки на его основе в качестве функциональных слоев фазовой памяти. Однако, необходима оптимизация PCM-технологии, в частности, для формирования наноразмерных программируемых областей ячеек. Поэтому возникает необходимость проведения процессов травления тонких пленок GST225 для формирования ячейки фазовой памяти.

В этой связи, целью данной работы является исследование механизмов химического травления осажденных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для устройств фазовой памяти.

Осаждение аморфных тонких плёнок проводилось методом вакуумно-термического напыления синтезированного материала на подложки SiO_2 . Толщина напыляемых плёнок составляла 200 нм. Морфология исходной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ представлена на рис.1 в виде 3D-изображение и морфологического профиля поверхности.

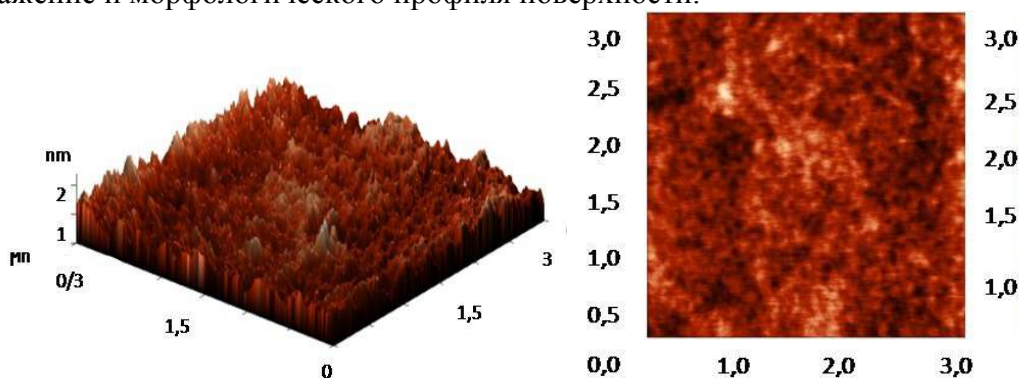


Рис.1 3D –изображение структуры аморфного GST225 и морфологический профиль поверхности

Химическое травление тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилось в лабораторных условиях. Травитель наносился дозатором на исследуемую поверхность. Концентрация растворов выбиралась в зависимости от условий и требований к проводимому процессу.

Морфология поверхности образцов исследовалась на оптическом микроскопе (Carl-Zeiss Axiovert 40 MAT), методом АСМ (NT-MDT Integra (Image Analysis)) и РЭМ (JEOL JSM6000).

Травление в 20 об. %: HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ при комнатной температуре не влияло на изменение морфологии поверхности, однако наблюдалось травление в 20 об. % HNO₃. Травление в этих же кислотах при добавлении H₂O₂ (30 об. %) привело к полному стравливанию пленки GST. Данные исследований представлены в таблице.

Таблица. Составы травителей, время начала и конца травления

Травитель	Время начала травления (секунда)	Время полного стравливания (секунда)
HNO ₃ (20 об. %)	30	240
H ₂ O ₂ (30 об. %) + HNO ₃ (20 об. %) 1:1	8	240
H ₂ O ₂ (30 об. %) + H ₃ PO ₄ (20 об. %) 1:1	8	60
H ₂ O ₂ (30 об. %) + H ₂ SO ₄ (20 об. %) 1:1	5	30
H ₂ O ₂ (30 об. %) + HCl (20 об. %) 1:1	5	25

Проведенные исследования процесса травления в H₂O₂ (30 об.%) при комнатной температуре не показало никакого влияния травителя на морфологию исследуемой поверхности. Однако при более длительной выдержке (более 10 часов), а также при повышении температуры в диапазоне от 30 до 70°C приводит к травлению слоя GST225. РЭМ изображение образца после выдержке 20 часов в перекиси водорода представлено на рис.2.

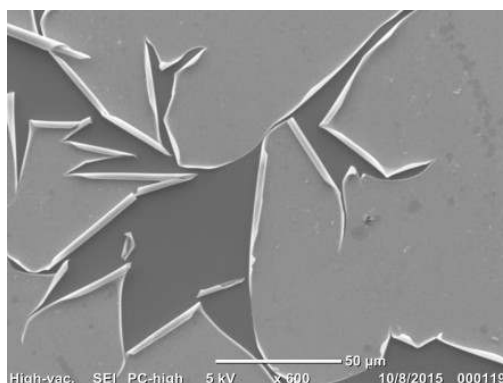


Рис.2. РЭМ изображение образца после травления в 30% растворе H₂O₂ в течение 20 часов при комнатной температуре

В результате, было установлено, что тонкие пленки Ge₂Sb₂Te₅ легко подвергаются травлению в HNO₃, а также в растворах: HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl с добавлением H₂O₂ в соотношении 1:1. Это позволяет сделать вывод, что эти растворы не подходят для отмывки образцов при формировании ячейки фазовой памяти, так как взаимодействие растворов и пленки Ge₂Sb₂Te₅ приводит к полному стравливанию исследуемого слоя. Однако следует исследовать другие концентрации и соотношения компонентов в этих растворах и их влияние на морфологию поверхности.

Литература

1. С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.М. Новоторцев, С.П. Тимошенко Материалы фазовой памяти на основе сложных халькогенидов и их применение в устройствах оперативной памяти.
Работа выполнена при поддержке проекта RFMEFI57514X0096.

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ОТХОДОВ

Нистратов А.В., Клушин В.Н., Сухов С.Д.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
alvinist@yandex.ru

Массовое использование разновидности полиуретана - полиизоцианурата (ПИР) при производстве строительных утеплителей обуславливает проблему утилизации отходов его производства и использования. Согласно исследованиям кафедры промышленной экологии РХТУ [1] перспективные результаты даёт химическая активация подобных отходов с получением микропористых углеродных адсорбентов. Однако порошковая форма и трудность регенерации ограничивают сферу их применения. Возможность получения гранулированных и волокнистых наноматериалов из полиуретанов [2] обеспечивает метод ГФХО (CVD) – термическое разложение продуктов пиролиза полимера, сопровождающееся газофазным химическим осаждением пиролизного углерода на минеральных носителях. Продуктом такого превращения являются композиционные углеродминеральные адсорбенты (УМА).

Источником пироуглерода служил измельчённый полиизоцианурат, в качестве носителей были выбраны: гранулированный мелкопористый силикагель, волокнистый утеплитель базальтин, карбонизат самого ПИР. Образцы УМА синтезировали, помещая каждый из носителей в трубчатый реактор над слоем ПИР («двойной слой») и в смеси с ним («перемешанный слой») и проводя пиролиз (нагревание 10 °С/мин) при 800 °С в течении 1 часа в восходящем потоке азота (табл. 1).

Таблица 1. Условия получения образцов УМА

Носитель	Образец	Соотношение (носитель:ПИР)	Слой
КСМ	КСМ1	0,5:1	двойной
	КСМ2	1:1	двойной
	КСМ3	2:1	двойной
	КСМ4	1:1	перемешанный
Базальтин	Б1	0,5:1	двойной
	Б2	1:1	двойной
	Б3	2:1	двойной
	Б4	1:1	перемешанный
Карбонизат ПИР	П1	0,5:1	двойной
	П2	1:1	двойной
	П3	2:1	двойной

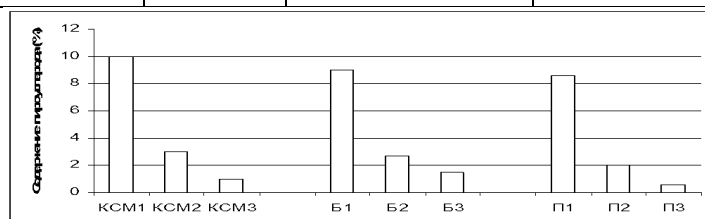


Рисунок 1. Содержание пироуглерода в УМА

Наибольшее осаждение и соответственно максимальное содержание пироуглерода имеет место при отношении носитель : ПИР = 0,5 : 1. Полученные образцы УМА резко отличаются содержанием пироуглерода (от 10% до 0,5%), что обуславливает различную толщину углеродного слоя на их поверхности. При этом тип и пористость носителя не играет заметной роли, т.е. отложение пироуглерода происходит преимущественно на поверхности.

Для оценки пористой структуры полученных УМА (табл. 2) использованы следующие показатели: объёмы сорбирующих пор (микро- и мезопор), характеризующие способность к адсорбции водяного пара и растворителей из газовой фазы; активность по йоду и красителю – способность к удалению подобных веществ из растворов.

Таблица 2. Показатели пористой структуры образцов УМА

Образец	Общая пористость P ₀ (%)	Объем сорбирующих пор (см ³ /г)			Активность по йоду (%)	Активность по метиленовому голубому (мг/г)
		C ₆ H ₆	CCl ₄	H ₂ O		
КСМ	82	0,833	0,818	0,252	11	0,68
КСМ1	75	0,65	0,65	0,201	24,89	5,28
КСМ2	70	0,62	0,71	0,21	41,03	5,18
КСМ3	75,5	0,79	0,37	0,138	45,76	5,53
КСМ4	75	0,67	0,65	0,17	50,97	5,81
Б1	86,8	0,006	0,0035	0,0016	24,85	2,85
Б2	86,5	0,001	0,017	0,011	20,49	2,72
Б3	85	0,001	0,0026	0,0013	40,87	2,90
Б4	84	0,007	0,0078	0,024	30,31	2,59
П0*	58	0,02	0,02	0,2	9	5
П1	61	0,015	0,0145	0,0047	38,29	2,94
П2	62	0,016	0,015	0,005	35,99	2,80
П3	65	0,018	0,018	0,009	61,54	3,28

*П0 – карбонизат полиизоцианурата

Общая пористость образцов УМА по сравнению с носителями остаётся на одном уровне, однако соотношение размеров пор меняется. С увеличением отношения носитель : ПИР толщина слоя пироуглерода на его поверхности уменьшается, вследствие чего меньшая часть пор носителя закупоривается, а образующаяся поверхность становится более пористой (проявляется увеличением активности по йоду). Таким образом, формирующаяся структура УМА определяется соотношением двух процессов: сужение пор носителя и образование собственной пористой структуры пироуглерода при его осаждении.

УМА на основе силикагеля КСМ, обладающего собственной микропористой структурой, имеют самые высокие объёмы сорбирующих пор и наиболее перспективны в качестве углеродминеральных наноматериалов адсорбционного назначения.

Литература

1. Нистратов А.В., В.Н. Клушин, К.И. Александрова, У.А. Кузнецова, С.А. Удра. Получение и исследование активных углей из отходов полиуретановых строительных материалов. Химическая технология. 2015. № 7. С. 386-391.
2. Petrich, A. Effect of Heterogeneous Secondary Pyrolysis Reactions on the Thermal Decomposition of Polyurethane Scrap / A. Petrich, Y. Takamoto, // Ind. Chem. Res. Ed. – 1994. – Vol. 33 – P. 3004–3009.

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Au-Ag В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Нуртдинова К.Ф., Ревина А.А.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина, 119991,
Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31
karish@list.ru

Ключевые слова: наночастицы, обратные мицеллы, ПАВ, спектры оптического поглощения.

В последние десятилетия были предприняты значительные усилия ученых в создании технологичных методов синтеза биметаллических наночастиц (НЧ) и композитных материалов на их основе, обладающих аномальными каталитическими и магнитными свойствами [1, 2]. Были использованы различные методы стабилизации биметаллических НЧ. Стабильность частиц обычно достигается введением защитных агентов, таких как растворимые полимеры и органические лиганды, [3, 4]. Для синтеза стабильных НЧ используются обратно мицеллярные растворы (ОМР) на основе ПАВ. В данном исследовании был выбран аэрозоль ОТ (АОТ) – бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия. Синтез протекал в присутствии химреактива, относящегося к классу флавонолов – кверцетина, который выступал в роли восстановителя [5]. Мицеллярные растворы являются прозрачными для UV-VIS излучения, что позволяет использовать доступные методы спектрофотометрии для исследования оптических свойств НЧ металлов, изучения их стабильности и кинетики их превращений в химических реакциях. Спектры оптического поглощения и люминесценции НЧ металлов и НЧ Au-Ag в ОМР были зарегистрированы с помощью UV-VIS спектрофотометра Hitachi U-3010 и флюориметра Hitachi F-7000 в диапазоне длин волн от 200 нм до 900 нм.

В данной работе было изучено формирование наночастиц Au, НЧ Ag и биметаллических НЧ Au-Ag в обратно мицеллярных растворах. Оптические характеристики спектров оптического поглощения ОМР НЧ были измерены с помощью UV-VIS спектрофотометра в непрерывном режиме в течение 1,5 часов. Это позволило сравнить кинетические характеристики формирования НЧ Ag, НЧ Au и биметаллических НЧ Au-Ag. Так же в работе изучено влияние УЗВ на скорость синтеза.

1. N. Toshima, T. Yonezawa and K. Kushihashi, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, 89, 2537.
2. S. Sun, C. B. Murry, D. Weller, L. Folks and A. Moser, Science, 2000, 287, 1989.
3. Pileni M. P. Reverse Micelles as Microreactors // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6961.
4. Докучаев А. Г., Мясоедов Т. Г., Ревина А. А. Влияние различных факторов на образование наноагрегатов серебра в обратных мицеллах // ХВЭ. 1997. Т. 31. № 5. 353 – 357.
5. Ревина А.А. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 35. 20.12.2007.

ПОЛУЧЕНИЕ ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОКСИДНЫХ СИСТЕМ (ЭЛЕМЕНТ = Mo, Nb, V, Ti) НА ОСНОВЕ γ -Al₂O₃ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

Облецова А.А.¹, Михайловский С.В.¹, Малыгин А.А.¹, Миронова Е.Ю.²,
Ермилова М.М.², Орехова Н.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники, Санкт-Петербург, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
Oblecovaa@list.ru

Одной из важных задач нефтехимии является переработка этана, содержащегося в природном газе и газах пиролиза нефтяного сырья, в этилен. В работах [1, 2] в качестве катализаторов окислительного дегидрирования этана в этилен, обладающих высокой конверсией и селективностью, рассмотрены объёмные катализаторы – смеси оксидов Mo, V, Te (или Sb) и Nb, полученные с использованием молибдата и метаванадата аммония, теллуровой кислоты (или Sb₂O₃), оксалата ниобата аммония и других.

С другой стороны, для создания катализаторов различных процессов широко используются гетерогенные твёрдофазные системы вида «ядро-оболочка». Применение матриц с высокой удельной поверхностью может существенно улучшить каталитические свойства нанесённых систем по сравнению с объёмными катализаторами. В данной работе такой матрицей-ядром является γ -Al₂O₃.

Синтез осуществляли двумя методами. Методом молекулярного наслаивания (МН) синтезированы системы mVO_y/nTiO_x/ γ -Al₂O₃ (m и n – число циклов МН). Процесс МН представлял собой химическое модифицирование предварительно прокалённого γ -Al₂O₃ парами реагентов в токе газа-носителя азота. Каждый цикл МН включал несколько стадий: 1) хемосорбция – обработка матрицы парами VOCl₃ или TiCl₄ при 200 °С; 2) десорбция – удаление избытка реагентов и образовавшегося HCl; 3) парофазный гидролиз – обработка парами воды – со ступенчатым повышением температуры; 4) прокаливание модифицированного γ -Al₂O₃ с последующим понижением температуры. Синтез Mo- и Nb-оксидных систем проводили за счёт реакций MoCl₅ или NbCl₅ с поверхностью γ -Al₂O₃ в растворе ацетонитрила с постоянным перемешиванием и при комнатной температуре, с последующими стадиями, аналогичными стадиям МН (для Mo также включает окисление кислородом воздуха).

Реакцию окислительного дегидрирования проводили на индивидуальных образцах и на их смесях в токе гелия при соотношениях C₂H₆:O₂ (воздуха) = 1,3:1 и 2,1:1 и при нагревании от 300-330 до 450 °С. Образец 3VO_x/3TiO_y/ γ -Al₂O₃ показал себя как высокоселективный катализатор, а при добавке к нему NbO₅/ γ -Al₂O₃ (неэффективного индивидуально) в соотношении 3:1 наблюдается улучшение показателей примерно на 30%.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (государственное задание № 601) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1

Литература

1. Che-Galicia G., Quintana-Solorzano R., Ruiz-Martinez R.S. et al. Chemical Engineering Journal. 2014. V. 252. P. 75-88.
2. Nguyen T.T., Aouine M., Millet J.M.M. Catalysis Communications. 2012. V. 21. P. 22–26.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Одинцов А.А.¹, Боева О.А.¹, Жаворонкова К.Н.¹, Ревина А.А.¹, Соловов Р.Д.²,
Абхалимов Е.В.², Ершов Б.Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
AlexanderOdintsov@yandex.ru

В последнее время значительно возрос интерес к получению и исследованию наночастиц металлов. Они все больше находят применение в различных областях: катализе, медицине, электронике и др. Золото, считавшее не так давно инертным металлом, при переходе в нанодисперсное состояние начинает проявлять высокую каталитическую активность в окислительных и ряде восстановительных реакций.

В данной работе использованы различные методы синтеза наночастиц золота, позволяющие получать золи разных размеров и, что весьма важно, с узким и мономодальным распределением по размерам [1-5]. Размеры и форма полученных наночастиц определены с помощью атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы золота наносились на оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который играет роль носителя активного компонента каталитической системы. Процессы синтеза наночастиц и адсорбции их на носитель контролировались с использованием оптической спектроскопии.

В работе получены и исследованы композитные системы с наночастицами золота, имеющими размеры от 0,7 нм до 40,1 нм.

В качестве каталитических реакций выбраны реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода и орто-пара конверсии протия.

Для определения активной поверхности каталитической системы (поверхности металла) проведены эксперименты по низкотемпературной адсорбции водорода. Показано, что все наночастицы золота размером до 40,1 нм способны адсорбировать молекулярный водород при температуре 77 К. Построенные из полученных данных изотермы адсорбции (рис. 1) имеют плато, значение которого принимается за количество хемосорбированного водорода в монослое (n_m).

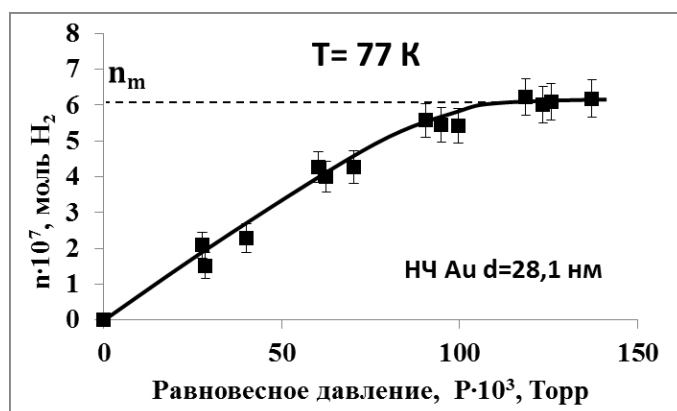


Рис. 1. Изотерма адсорбции водорода на НЧ золота размером 28,1 нм при $T = 77$ К

Каталитическая реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследована в статических условиях без циркуляции газа при рабочем давлении 0,5 Торр в диапазоне температур от 77 К до 373 К.

В отличие от массивного золота, которое не проявляет каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена при температурах ниже 273 К [6], наночастицы золота обладают каталитической активностью во всём исследуемом диапазоне температур, вплоть до сверхнизких температур – 77 К. Причем активность наночастиц зависит от их размера. Обнаружено, что наиболее активными являются мелкие частицы размером 1-3 нм, а с увеличением размера частиц до 40,1 нм удельная каталитическая активность в реакции дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К снижается более, чем на 2,5 порядка (рис. 2).

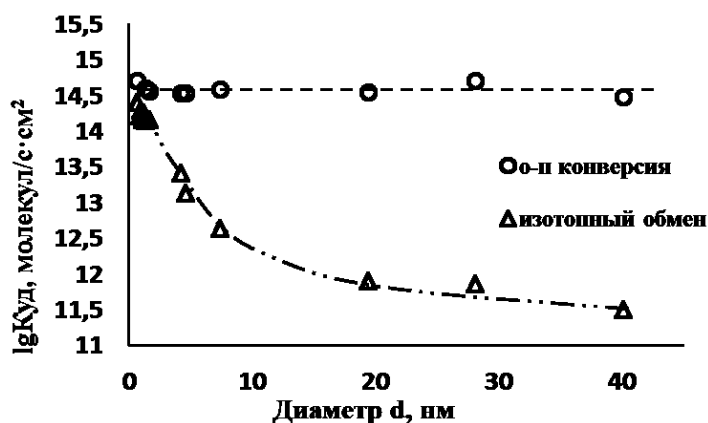


Рис. 2. Размерные зависимости удельной каталитической активности НЧ золота в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К

Вторая катализируемая наночастицами реакция – орто-пара конверсия протия – изучена при температурах 77 К, 110 К и давлении 0,5 Торр. В реакции орто-пара конверсии протия наночастицы золота всех размеров проявили высокую каталитическую активность. Установлено, что удельная каталитическая активность наночастиц не зависит от размера частиц (рис. 2) и составляет в среднем $(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с.

Различия в значениях констант скоростей реакции ($K_{уд}$) (рис. 2) для реакции орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К составляют от 2 до 1000 раз для наночастиц размером $d = 0,7$ нм и $d = 40,1$ нм, соответственно. Столь существенное различие в скоростях двух реакций объясняется различием механизмов протекания изотопного обмена и орто-пара конверсии водорода. Изотопный обмен в молекулярном водороде при низких температурах протекает по химическому механизму Или (Eley), а орто-пара конверсия протия по данному механизму не идёт. Вероятнее всего, реакция протекает по магнитному механизму, а это означает, что наночастицы золота должны обладать магнитным моментом.

Литература

1. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.
2. Антонов А.Ю., Боева О.А., Сергеев М.О. Способ получения катализатора для изотопного обмена протий-дейтерия. Патент РФ №2477175. Бюл. 7. 2013.
3. Ревина А.А. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2322327. Бюл. 11. 2008.
19. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. // Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55-75.
20. Соловов Р.Д., Ершов Б.Г. // Коллоидный журнал, 2014, 76, 645-649.

21. Боресков Г.К., Савченко В.И., Городецкий В.В. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена. // Докл. АН СССР. 1969. 189, 537-540.

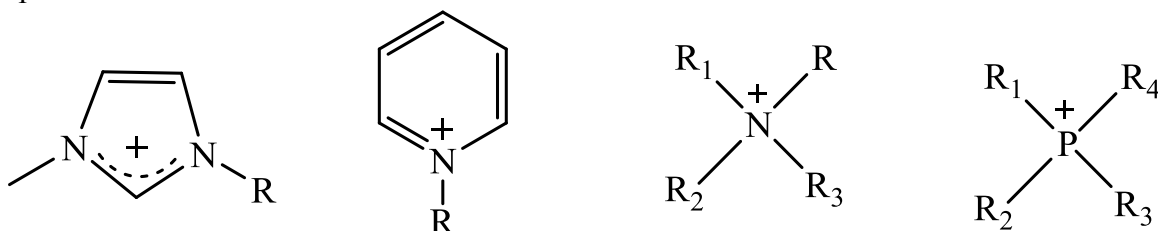
ДИЗАЙН ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

Падня П.Л., Хрипунова И.А., Баярашов Е.Е., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

padnya.ksu@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) – это огромный класс органических и неорганических солей, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, то есть ниже 100°C. В состав ИЖ входит объемный органический катион и неорганический или органический анион. Они не горючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров и синтетически доступны; подбор катиона и аниона позволяет регулировать их свойства в широких пределах.



$[PF_6]^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, NO_3^- , Br^- , Cl^- , I^-

Рис. 1. Катионы и анионы, входящие в состав распространенных ионных жидкостей.

Особый интерес представляет разработка подходов к созданию новых высокоэффективных систем на основе ионных жидкостей и функционализированных макроциклов, таких как циклодекстрины, кукурбит[*n*]урилы, каликс[*n*]арены и т.д., для разделения и извлечения различных веществ из сложных смесей.

Уникальные свойства тиакаликс[4]аренов (существование нескольких конформаций, возможность функционализации различными участками связывания и способность фиксировать их пространственную ориентацию) открывают практически безграничные возможности для дизайна синтетических рецепторов в решении разнообразных задач супрамолекулярной химии и нанотехнологии.

Впервые были синтезированы производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие амидные и четвертичные аммонийные фрагменты по нижнему ободу. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физико-химических методов – ИК, ЯМР 1H , ^{13}C спектроскопии, ESI масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Был получен ряд новых ионных соединений, имеющих температуру плавления меньше 100 °C, что соответствует определению ионной жидкости по ИЮПАК.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ Ni НА МАКРОНАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ СОСТАВА Ti(Al) – Mo – N

Печникова А.А., Блинков И.В., Анисеев А.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
numerya@mail.ru

В наши дни одним из перспективных направлений является разработка покрытий, которые бы выдерживали большие нагрузки. Данные покрытия должны обладать такими механическими свойствами как: высокая твердость и адгезионная прочность, сопротивление окислению и трещинообразованию, сохранение эксплуатационных характеристик в условиях различных видов трения. Одним из путей реализации вышеуказанных свойств в покрытиях является их наноструктурирование.

В данной работе исследовано влияние никеля на снижение макронапряжений и повышение адгезионной прочности наноструктурных покрытий Ti(Al)-Mo-N, полученных методом arc – PVD. Основными фазами в покрытии являются нитриды титана (TiN) и молибдена (Mo₂N) с размером зерен 15-20 нм. Величина макронапряжений в значительной степени определяет физические и функциональные свойства сформированных покрытий. Высокие значения макронапряжений, обеспечивающие большую твердость покрытий, могут привести к их растрескиванию (при очень больших растягивающих напряжениях) или к отслаиванию от подложки (при очень больших сжимающих напряжениях). Поэтому для определения возможностей использования покрытия необходимо выявить причину возникновения макронапряжений и механизмы управления их величиной.

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что введение Ni в систему Ti(Al)-Mo-N приводит к значительной релаксации макронапряжений со значения $\sigma = -2,43$ ГПа до $\sigma = -0,67$ ГПа. Величины макронапряжений были определены методом Seemann-Bohlin при асимметричной съемке образцов [1, 2].

Величина макронапряжений оказывает большое влияние на адгезионную прочность покрытия. Их снижение изменяет характер разрушения покрытия, которое наблюдается в процессе исследований адгезионной прочности методом измерительного царапания (рис. 1, 2) [3].

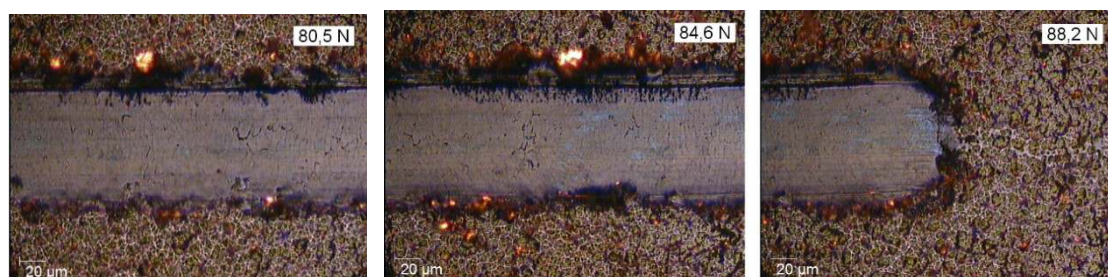


Рис. 1. Характер разрушения покрытия Ti(Al) – Mo – N

Покрытие исходного состава Ti(Al) – Mo – N характеризуется наличием достаточно крупных сколов по берегам царапины, образованием трещин на дне царапины и выглаживанием ее дна. Фрагментация покрытия происходит по когезионному механизму.



Рис. 2. Характер разрушения покрытия Ti(Al) – Mo – Ni – N

При сохранении когезионного механизма разрушения, фрагментация материала модифицированного покрытия происходит относительно малыми частями без образования крупных сколов по краям царапины.

Адгезионная прочность покрытий с основой составляет порядка 90 Н. Снижение интенсивности разрушения связано с уменьшением величины сжимающих макронапряжений, ограничивающих распространение трещин в объеме покрытий.

Литература

1. Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride // Surface & Coatings Technology. 2014. V.260. P. 186-197.
2. Perry A.J. X-ray residual stress measurement in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method // Thin Solid Films. 1992. V. 241. P. 169 – 174.
3. Фукс-Рабинович Г.С., Моисеев В.Ф., Кацура А.А. Использование метода склерометрии для определения адгезионных свойств ионно-плазменных покрытий // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 2. С. 95 – 97.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ БЕЛОК-ПАВ

Пискунова В.Д., Сорокина Е.В., Киенская К.И., Ибрагимова Р.Р.

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва,
Россия
vettavandom@mail.ru

Исследование комплексов белок-ПАВ представляет собой актуальную задачу для широкого круга исследователей. В настоящей работе в качестве белка выступает интерферон, а в роли поверхностно-активного вещества – (1-β-D-рибофуранозил-1Н-1,2,4-триазол-3-карбоксамид) - рибавирин. Данная пара соединений применяется для успешной терапии гепатита С; однако, механизм совместного действия до конца не установлен [1]. Рассмотрение этой проблемы с коллоидно-химической точки зрения позволит глубже разобраться в синергетическом действии указанной пары соединений.

Определение параметров взаимодействия двух препаратов проводилось на основании кондуктометрических, тензиометрических и электрофоретических исследований. Было установлено, что при определенных соотношениях интерферон-рибавирин в водных растворах наблюдается явление синергизма. В частности, поверхностное натяжение смеси существенно ниже, чем каждого компонента в отдельности, кроме того, критическая концентрация ассоциации интерферона (ККА), определенная по излому на зависимости электропроводности раствора от концентрации белка заметно меняется в присутствии рибавирина (таблица 1).

Таблица 1. Значение критических концентраций ассоциации для различных систем

Система	ККА, г/л
Интерферон	0,25
Интерферон+Рибавирин	0,13
Рибавирин	16,95
Интерферон+Рибавирин (1:1)	0,16
Интерферон+Рибавирин (1:5)	0,02

Для количественной оценки параметра взаимодействия был выбран термодинамический подход Рубина и Розена [2], базирующийся на расчете определенного параметра β (таблица 2). Отрицательное значение данного параметра свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии в указанной паре соединений.

Таблица 2. Значения параметров взаимодействия для смесей рибавирин-интерферон.

Соотношение интерферон:рибавирин	β	Условия синергетического действия: 1) $\beta < 0$ 2) $ \beta > \ln(c_1/c_2) $, где c_1 и c_2 - ККА компонентов
1:1	- 30.31	
1:5	- 38.64	
$\ln(c_1/c_2) = - 8.58$		

Литература

1. Davis G. L. Interferon alfa-2b alone or in combination with ribavirin for the treatment of relapse of chronic hepatitis C. International Hepatitis Interventional Therapy Group / Davis G. L.; Esteban-Mur R.; Rustgi V. // N. Engl. J. Med. 1998 - Vol.339 - P. 1493–1499.
2. Li F., Rosen M. J., Sulthana S. B. Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants // Langmuir. 2001. V. 17. № 4. P. 1037-1042.

ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

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

anast.polya@gmail.com

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ). Характерный размер капель микроэмульсий составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров.

Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями» способными одновременно включать (солюбилизировать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Это делает их перспективными средами для химии и химической технологии. Микроэмульсии используют в качестве среды для ферментативных реакций, для проведения полимеризации с получением наночастиц латексов, для синтеза неорганических наночастиц и нанокомпозитов, для жидкостной экстракции органических и неорганических веществ. Среди способов применения

микроэмульсий можно выделить микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией [1]. Преимуществом предложенного метода является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в состав микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и жидкостной экстракции в одном процессе. Данный метод может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья.

Перспективной системой для проведения микроэмульсионного выщелачивания металлов являются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) – соли известного катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Микроэмульсии, применяемые для выщелачивания, должны содержать компоненты, выступающие в качестве экстрагентов. В качестве такого экстрагента может использоваться Д2ЭГФК.

Поэтому целью данной работы было изучение влияния экстрагента Д2ЭГФК на свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa в алифатическом растворителе. Поскольку система Д2ЭГФNa – декан – вода хорошо изучена [2], в качестве органического растворителя был выбран декан.

Было исследовано влияние содержания Д2ЭГФК на область существования микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Показано, что добавление в систему небольшого количества Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л в составе органической фазы) расширяет область существования микроэмульсии по воде, однако дальнейшее увеличение концентрации Д2ЭГФК приводит к снижению максимально возможного содержания воды в микроэмульсии. Аналогичные зависимости наблюдались для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. [3]

Для определения типа микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода была исследована зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от мольного соотношения воды и ПАВ (Д2ЭГФNa) $W = C_{H_2O}/C_{D_2EGFN_2}$. Полученные зависимости характеризуются резким увеличением удельной электропроводности при повышении параметра W в интервале от 4 до 7, что соответствует обратным микроэмульсиям с изолированными каплями, и плавным возрастанием при $W > 10$, что соответствует обратной перколированной микроэмульсии. Методом пересечения касательных определили, что порог перколяции соответствует $W \approx 8$.

Диаметр каплей (d) является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих ее свойства. Методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) было изучено влияние Д2ЭГФК на гидродинамический диаметр каплей микроэмульсии. Показано, что при повышении параметра W в микроэмульсиях, содержащих от 0 до 0,2 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, гидродинамический диаметр каплей микроэмульсии возрастает линейно в интервале W от 10 до 25. Полученные зависимости представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость гидродинамического диаметра каплей микроэмульсии от параметра W

С _{Д2ЭГФК} в органической фазе, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 0,53*W + 1,9$ [нм]
0,05	$d = 0,13*W + 5,1$ [нм]
0,10	$d = 1,15*W - 5,5$ [нм]
0,20	$d = 2,43*W - 14,8$ [нм]

Добавление Д2ЭГФК с концентрацией менее 0,05 моль/л в органической фазе снижает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Введение Д2ЭГФК с концентрацией более 0,1 моль/л повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Ранее были получены аналогичные

зависимости диаметра капле от W для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Влияние Д2ЭГФК схоже в обеих системах, но снижение угла наклона зависимости в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода наблюдалось при концентрациях Д2ЭГФК 0,1 моль/л. [3]

Можно предположить, что Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ при низких концентрациях и в качестве второго растворителя при более высоких концентрациях. В изученной системе при концентрации менее 0,05 моль/л в органической фазе преобладает действие Д2ЭГФК как соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капле микроэмульсии. При концентрации Д2ЭГФК более 0,05 моль/л преобладающим становится действие Д2ЭГФК как второго растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФNa в органической фазе микроэмульсии. Это приводит к снижению числа молекул Д2ЭГФNa, находящихся в межфазной области и стабилизирующих капли микроэмульсии.

Полученные результаты являются основой для разработки составов и прогнозирования свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий.

Литература

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009. Бюл. № 8.
2. Е.В. Юртов, Н.М. Мурашова Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журн., 2004. Т.66, №5, С.702-707
3. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. Vol.17, No 6. pp. 1249-1258

"TOP-DOWN" ПОДХОД В ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДОВ ЛАНТАНОИДОВ СОСТАВА $KLnS_2$

Помелова Т.А., Наумов Н.Г.

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

pomelova@niic.nsc.ru

Сульфиды РЗЭ являются интересными соединениями с точки зрения их функциональных свойств и находят применение в качестве термоэлектриков, пигментов, оптических, люминесцентных и магнитных материалов [1-3]. Уменьшение размеров частиц позволяет улучшать свойства материалов, однако получение наночастиц халькогенидов лантаноидов, представляет собой сложную экспериментальную задачу. Известно небольшое количество работ, описывающих получение нанопорошков весьма ограниченного числа бинарных сульфидов. Широко применяемые для оксидов, гидроксидов и оксогалогенидов РЗЭ методы подхода «снизу вверх», такие как золь-гель, спрей-пиролиз, гидротермальный и др., в случае сульфидов неприменимы из-за высокой оксофильности РЗЭ. В данной работе разработан подход к получению наночастиц сложных сульфидов РЗЭ с применением одного из методов «сверху вниз» – диспергирования в жидкости [4].

Диспергирование в жидкости как метод получения наночастиц успешно применяется для слоистых веществ, таких как MoS_2 , BN, графен [4]. Среди сульфидов РЗЭ слоистое строение имеют тройные соединения со щелочными металлами состава $ALnS_2$ (А-щелочной металл, Ln – лантаноид). В структуре данных соединений слои щелочного металла перемежаются с бесконечными слоями $LnS_{2\infty}$ (рис.1). Нами были выбраны фазы $KLnS_2$, т.к. они наиболее стабильны на воздухе и слоистая структура реализуется для всех Ln. Нами

было обнаружено, что данные соединения образуют устойчивые суспензии при длительной (3 раза по 12 часов) обработке ультразвуком в органических растворителях.

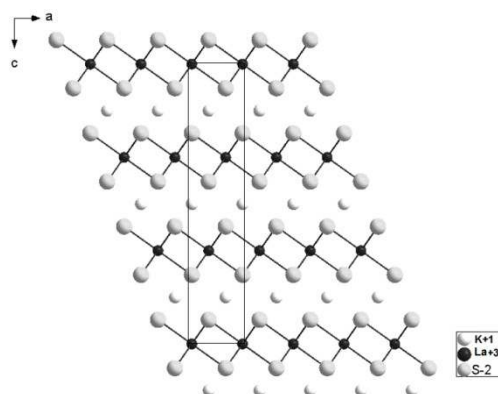


Рис 1. Структура тройных сульфидов РЗЭ на примере KLaS_2

Синтез объемных образцов проводили взаимодействием смеси полисульфидов калия с сульфидами лантаноидов при высокой температуре (700-1000 °С) в токе аргона. Исходные сульфиды получали сульфидированием оксидов лантаноидов и карбоната калия продуктами разложения роданида аммония [5]. Такой метод позволяет получать также и допированные тройные сульфиды состава $\text{KLaS}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) и $\text{KLuS}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, 0.5 \text{ ат.}\%$). Полученные вещества были охарактеризованы методами порошковой дифрактометрии и энергодисперсионного анализа. Изучены спектры люминесценции для допированных образцов. Было изучено диспергирование в различных растворителях и найдено, что наиболее стабильные дисперсии получают в безводном изопропиловом спирте и ацетонитриле. Наличие допирующей добавки не влияет на стабильность получаемых дисперсий. Показано, что при обработке ультразвуком образуются частицы, латеральный размер которых, определенный методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) составляет 170-250 нм в зависимости от Ln (рис.2 В). По результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно силовой микроскопии (АСМ), образующиеся наночастицы имеют форму тонких пластинок, ширина которых порядка 200 нм и толщина 2-3 нм (Рис 2).

Для изучения состава и состояния сульфидов после ультразвуковой обработки, твердая фаза была выделена из дисперсий центрифугированием или осаждением на фильтр Anodisc со средним диаметром пор 20 нм. Показано, что частицы после диспергирования имеют кристаллическую структуру сходную с изначальной. Для допированных образцов обнаружено увеличение фотолюминесценции после ультразвуковой обработки.

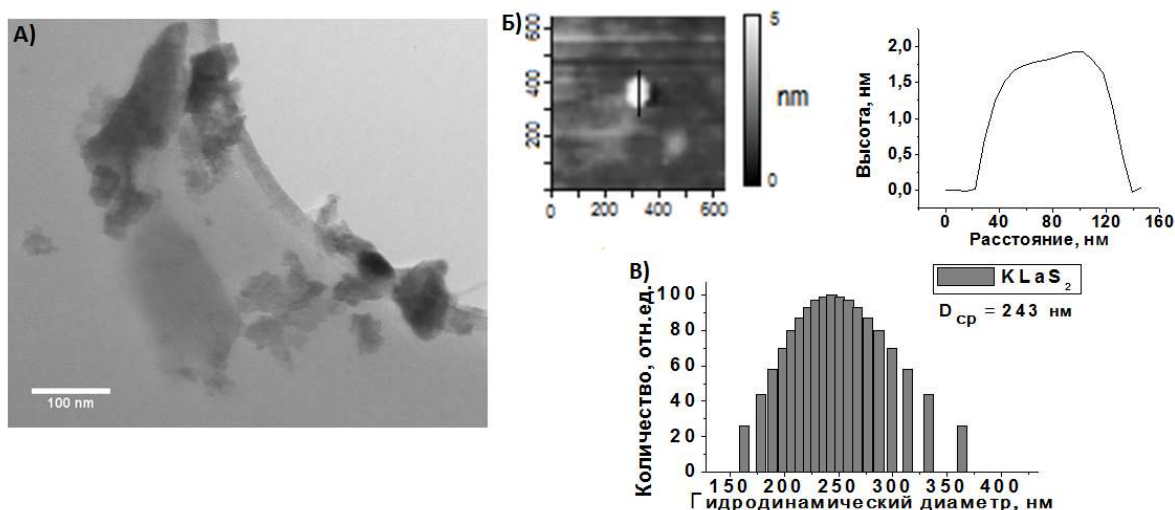


Рис.2. ПЭМ микрофотография (А), Атомно-силовая микрофотография в режиме латеральных сил и высотный профиль (Б) и гидродинамический диаметр (В) для KLaS_2 в изопропаноле.

Литература

1. Ohta, M., Hirai, S; Kuzuya, T. Synthesis of multinary rare-earth sulfides PrGdS_3 , NdGdS_3 , and SmEuGdS_4 , and investigation of their thermoelectric properties // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 484. P. 268.
2. Romero, S.; Mosset, A, Trombe, J.C. Study of some ternary and quaternary systems based on $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ using oxalate complexes: stabilization and coloration// J. Alloys Compd. 1998. Vol.269. P.98
3. Jary, V.; Havlak, L.; Barta, J. et. al. Optical properties of Ce^{3+} -doped KLuS_2 phosphor//J. Lumin. 2014. Vol.147. P.196
4. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M. G. et.al. Liquid Exfoliation of Layered Materials //Science. 2013. V.340. № 6139. P.1420
5. Ohta M, Hirai S, Kato H, et.al. Thermal Decomposition of NH_4SCN for Preparation of Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Gd) by Sulfurization // Mater. Trans. 2009. Vol.50. P.1885

СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Попов В.С., Хусаинов Р.Р., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
popov.chem@gmail.com

В технологии производства фотовольтических устройств, кроме материала непосредственно участвующего в преобразовании энергии фотона в ЭДС, важно место занимают материалы обеспечивающее функционирование данного преобразующего элемента. К таким материалам, имеющим критическое значение, относятся материалы фронтального (оптически прозрачного) электрода. Важным требованием к таким материалам является сочетание высокой прозрачности в рабочем диапазоне длин волн и низкого сопротивления. Классическими в этой области являются материалы на основе диоксида олова с различными допирующими примесями. Развитие подходов к получению покрытий на основе диоксида олова является важным не только для фотоники, но и для смежных областей, таких как изготовление фотоприемных устройств, а также устройств отображения информации. Целью работы являлось получение оптически прозрачных проводящих покрытий при умеренных температурах на стекле. Нанесение проводили методом химического парофазного осаждения (CVD), в качестве прекурсоров использовались координационные хлорсодержащие соединения олова с краун-эфирами [1,2] и фторзамещенные бета-дикетонаты олова (II) [3]. В ходе работы показаны зависимости размера и формы частиц, шероховатости покрытий, содержания хлора диапазонов светопропускания и поверхностного сопротивления от условий нанесения и типа используемого прекурсора. Для полученных покрытий наблюдается пропускание в области спектра от 0,3 до 1,1 мкм и от 2,5 до 7,5 мкм. При этом лучшие показатели пропускания, как правило, соответствуют большим (500 и 600 °С) температурам синтеза. У ряда покрытий полученных из прекурсоров $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot (15\text{K}5)$, $[\text{Sn}(18\text{K}6)\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot (18\text{K}6)$ обнаружен эффект просветления, проявляющийся полнее всего в диапазоне 600 – 1100 нм. В результате оптимизации условий нанесения, наиболее низкое поверхностное сопротивление – 61 Ом/□ показал образец, полученный из прекурсора $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$, самое высокое светопропускание на 550 нм - 87 % обнаружено для покрытия, полученного из прекурсора $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot (18\text{K}6)$.

Литература

1. Antsyshkina A. S., Sadikov G. G., Sevastyanov V. G., Popov V. S., Ignatov P. A., Churakov A. V., Simonenko E. P., Kuznetsov N. T., and Sergienko V. S. Synthesis and Structure of Tin Tetrachloride Adducts with Crown Ether: Crystal Structure of $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{C}6$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{C}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011. Vol. 56, No. 4. P. 530–538.
2. Popov V.S., Sevastynov V.G. , Kuznetsov N.T.. Synthesis of nanostructured SnO_2

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТИСКАЛАНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Пудова Н.Е., Морозов А. Н., Какуркин Н.П.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
pudova.nataliya@mail.ru

Антискаланты или ингибиторы осадкообразования широко используются в процессах водоподготовки для снижения скорости образования осадков малорастворимых соединений на поверхности мембраны. Они представляют собой, как правило, раствор синергетической смеси комплексных соединений и сополимеров, тормозящих обе основные стадии образования осадков. Эффект достигается при относительно небольшой их концентрации в воде – 2-15 мг/л.

Для подбора условий изучения осадкообразования и подавления данного процесса с использованием антискалантов нами использована микроскопическая. Суть этой методики состоит в создании условий, способствующих образованию осадков, выпадающих в реальном режиме. Для этого создаются пересыщенные по соответствующим соединениям растворы и оценивается возможность подавления процесса осаждения с использованием антискалантов и варьированием их концентраций. Контроль процесса образования осадка или его отсутствия осуществляется микроскопически с выводом изображения на экран компьютера [1]. Ниже в качестве иллюстрации приводятся фотографии осадка карбоната кальция, получаемого при взаимодействии растворов карбоната натрия и хлорида кальция концентрацией каждого компонента 6,6 ммоль/л (рис.1).

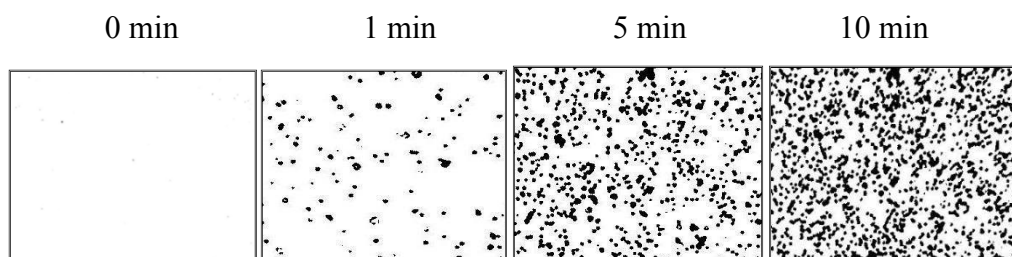


Рис.1. Фотографии осадка карбоната кальция, образующегося при его концентрации 6,6 ммоль/л при отсутствии антискаланта

Фотографии полученного осадка переводили в черно-белую палитру и с помощью программы Arfill ink определяли % заполнения фотографии цветом. Именно этот параметр выбран как показатель, характеризующий количество образовавшегося осадка. По полученным данным строилась зависимость показателя m , характеризующего количество образовавшегося осадка от времени (рис.2).

При добавлении антискаланта Genesys LF при дозе ингибитора 4 мг/л, рекомендуемой для подавления образования осадка карбоната кальция в выбранных условиях, микроскопическим методом не зафиксировано выпадение осадка в течение 10 минут. Показано, что выбирая вид антискаланта и его дозу, можно варьировать количество осадка и его характеристики (рис.3), что может быть использовано при синтезе нанofункциональных наноматериалов, получаемых химическим осаждением из растворов.

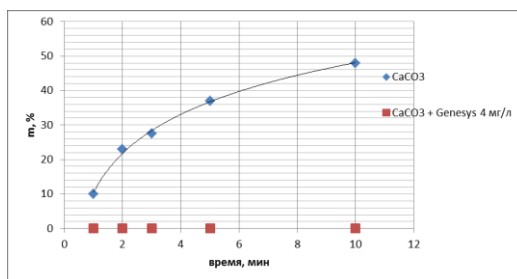


Рис.2. Зависимость показателя m , характеризующего количество образовавшегося осадка карбоната кальция от времени,

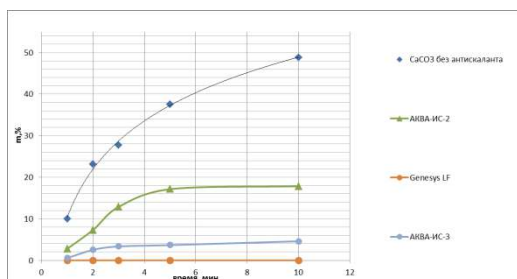


Рис. 3. Результаты по влиянию типа антискалантов на осаждение карбоната кальция

Показано, что для изучения начальной стадии синтеза кристаллов, протекающей в наноразмерной области, может быть использован лазерный анализатор размеров частиц Nanotracs. Результаты измерений на котором размеров частиц карбоната кальция, получаемых в присутствии антискаланта и без него, представлены на рис. 4.

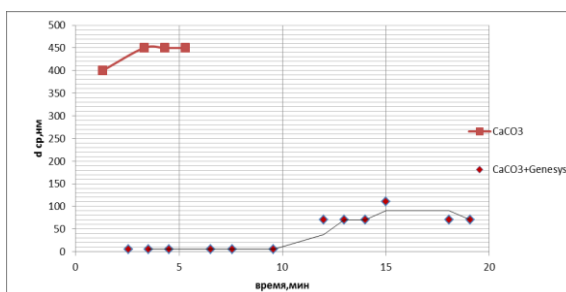


Рис.4. Зависимость от времени среднего диаметра частиц карбоната кальция, нм, получаемого в системах с антискалантами и без него, при фиксировании процесса Nanotracs

Также установлено, что варьируя вид и дозу антискаланта можно менять количество осадка и размеры его частиц, что может быть использовано при синтезе нанофункциональных материалов.

Измерения на анализаторе размеров частиц Nanotracs выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева

1. Жога А.В., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXVII, №7 (147) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – с.129 – 132.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО ТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ T=25-75 °C

Пятилова О.В., Сыса А.В., Гаврилов С.А., Якимова Л.В., Павлов А.А., Белов А.Н., Непочатых Н.П.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Россия
5ilova87@gmail.com

Технология создания 3D мезо- и макроструктур на основе Si представляет большой интерес для создания различных устройств микросистемной техники, но традиционные методы формирования таких структур не обеспечивают их высоких аспектных соотношений. Эта проблема решается за счет локального формирования пористого кремния (por-Si) в качестве жертвенного слоя. В последние годы особое развитие получил метод химического травления, индуцированного благородными металлами, в частности, Ag [1] (MACE), который позволяет формировать por-Si с широким диапазоном геометрических параметров. До сих пор не существует единого мнения о механизме MACE. В работе [2] было показано, что катализатор Ag растворяется в HF/H₂O₂/H₂O и может переосаждаться на кремний, ранее не покрытый металлом, тем самым способствуя его травлению. В связи с этим целью настоящей работы было изучение влияния массопереноса ионов Ag⁺ на локализацию металл-стимулированного травления Si в зависимости от температуры раствора.

В качестве исходной пластины использовали монокристаллический кремний *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и ориентацией поверхности (100). На предварительно очищенной поверхности методом «взрывной литографии» формировали расположенные в шахматном порядке маски серебра 50x50 мкм², 100x100 мкм², 500x500 мкм² и 1000x1000 мкм² и толщиной 50 нм. После нанесения маски серебра пластину подвергали травлению в водном растворе плавиковой кислоты и перекиси водорода (HF (48%):H₂O₂ (30%):H₂O/25:10:4) при T=25, 50 и 75 °C до момента полной остановки газовой выделения, что свидетельствует об остановке процесса травления. Далее образцы промывали и сушили на воздухе. Исследование проводили методом РЭМ на оборудовании JSM-6010PLUS/LA компании JEOL.

Показано, что жидкостное травление при T=25 °C пластин монокристаллического кремния, предварительно покрытых пленкой серебра толщиной 50 нм, приводит к образованию наноструктурированного кремния строго под маской металла. Процесс травления при повышенных температурах в отличие от T=25 °C приводит также к травлению областей кремния, ранее не покрытых пленкой серебра (рис.1).

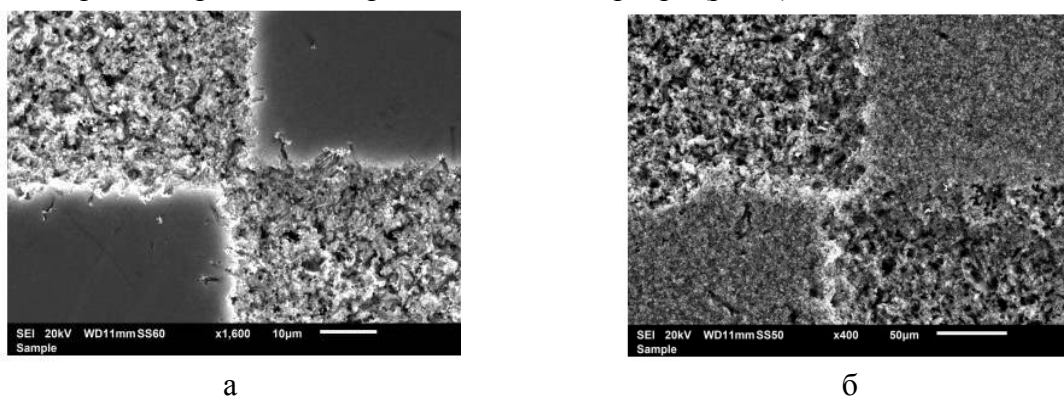


Рис.1. Поверхность кремния после травления при T=25 °C (а), при T=75 °C (б)

Это объясняется тем, что в процессе травления пленка Ag постепенно растворяется, и за счет конвективного массопереноса катализатор переносится раствором на чистую поверхность Si. С ростом температуры происходит увеличение интенсивности

массопереноса Ag^+ , а также скорости травления кремния, вследствие чего отмечается частичное растравливание областей, ранее не покрытых катализатором.

Установлено, что после удаления жертвенного слоя пористого кремния в 0,1 М растворе NaOH остаются, так называемые, 3D-структуры в виде усеченных пирамид, верхние основания которых представляют собой плоскости Si ориентацией (100), ранее непокрытые катализатором (рис. 2 а, в). Травление при $T=75\text{ }^\circ\text{C}$ в отличие от $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ идет еще и вглубь пластины (рис.2 б).

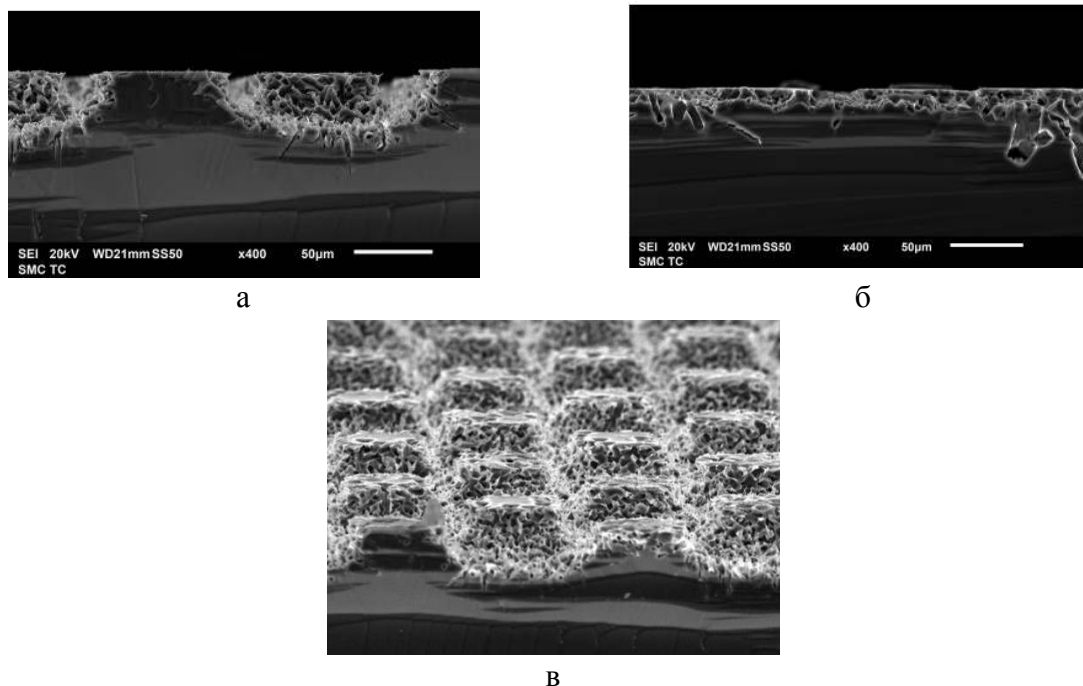


Рис.2. РЭМ изображение скола 3D структуры кремния: травление por-Si проводили при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ (а, в), при $T=75\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Таким образом, в работе были исследованы особенности создания слоев por-Si кремния площадью $50 \times 50\text{ мкм}^2$, $100 \times 100\text{ мкм}^2$, $500 \times 500\text{ мкм}^2$ и $1000 \times 1000\text{ мкм}^2$ методом жидкостного травления с использованием пленок серебра толщиной 50 нм в качестве катализатора при $T=25-75\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что результатом травления кремния с использованием пленок серебра при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ является равномерный пористый слой, формируемый строго под маской металла. Повышение температуры раствора приводит к частичному и полному растраву ранее непокрытых областей Si за счет конвективного массопереноса ионов серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание №2014/101).

Литература

1. Yae, S. Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon // *Nanoscale research letters*. – 2012. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-5.
2. Pyatilova O.V., Gavrilov S.A., Dronov A.A., Grishina Ya.S. and Belov A.N. Role of Ag^+ Ion Concentration on Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Т. 213. – С. 103-108.

ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЦЕНТРОМ C_{60} ДЛЯ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю.

Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
Valfrank56@gmail.com

В настоящее время одной из приоритетных задач промышленности является внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий. Мембранные методы разделения жидких и газовых сред являются одними из наиболее перспективных ввиду малых энергозатрат, безотходности и экологической чистоте. Ограниченный набор доступных промышленных мембран стимулирует создание и исследование новых мембранных материалов. Комбинирование неорганических наномодификаторов и полимерной матрицы позволяют создавать новые материалы с улучшенными транспортными свойствами. В настоящей работе в качестве модификаторов использован новый тип наночастиц – гибридные звездообразные фуллеренсодержащие частицы с полимерными лучами. В качестве полимерной матрицы был выбран поли(2, 6 – диметил – 1, 4 – фенилен оксид) (ПФО), обладающий высокими термомеханическими свойствами. Высокая симметрия молекул и наличие полимерных лучей у звездообразных наномодификаторов способствует лучшей комбинации с полимерами и позволяет целенаправленно изменять морфологию мембран.

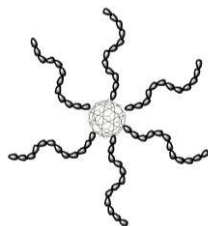


Рис. 1 Звездообразная макромолекула

В ходе работы были исследованы мембраны, содержащие 1, 3 и 5% гибридного наномодификатора. Термические свойства и особенности состава были изучены методом термогравиметрического анализа. Структура мембран была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Транспортные свойства мембран были изучены на основе данных сорбционных экспериментов. Разделительная способность мембран была протестирована в процессах первапарации (или испарения через мембрану). В качестве модельной смеси была выбрана система метанол-этиленгликоль, в том числе азеотропного состава ввиду промышленной значимости ее разделения. Показано, что исследуемые мембраны высокоселективны по отношению к метанолу в широком диапазоне концентраций из-за его превалирующего транспорта через полимерную матрицу. Фактор разделения достигает наибольшего значения для мембраны, содержащей 5 % наномодификатора.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (проект № 184, SP-1469.2015.1), а также Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-03-02131). При выполнении работы было использовано оборудование Ресурсного Центра СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», Образовательного Ресурсного Центра СПбГУ, а также Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».

СИНТЕЗ ДВУХПАЛУБНОГО КРАУН-ЗАМЕЩЁННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЛЮТЕЦИЯ И ЕГО СБОРКА В ПЛАНАРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАРКАСЫ

С.В. Попов¹, А.И. Звягина¹, А.А. Ежов², Ю.Г. Горбунова¹, А.Ю. Цивадзе¹,
В.В. Арсланов¹, М.А. Калинина¹

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² МГУ, (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2);
pcss_lab@mail.ru

Металлоорганические каркасы – относительно недавно открытый класс полимерных соединений, структурообразующими элементами которых являются ионы металлов, связанные органическими фрагментами в жёсткий каркас. Их особые свойства, такие как высокая пористость и способность ионов металлов выступать в качестве центров связывания газов, обуславливают интерес с точки зрения возможного использования в экологически чистой энергетике в качестве материалов для газовых хранилищ. Двухпалубные краун-фталоцианинаты способны выступать в роли строительных блоков для формирования этих материалов благодаря геометрии молекул, наличию доступного межпалубного пространства, развитой π -системе и способности к агрегации путём образования комплексов с ионами калия. Также краун-фталоцианинаты способны образовывать на поверхности воды мономолекулярные слои, которые могут быть перенесены на твёрдую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт.

В данной работе предлагается новый подход к сборке металлоорганических каркасов на твёрдых подложках, который заключается в предварительном создании затравочного слоя и последующем наращивании металлоорганического каркаса путём конденсации исходного вещества из раствора, содержащего ионы калия. Такой подход позволяет избежать хаотичного распределения молекул по поверхности подложки и сформировать упорядоченную трёхмерную структуру.

Для работы был выбран двухпалубный краун-замещённый фталоцианинат лютеция (LuPc_2). На первом этапе методом субстрат-индуцированной конденсации монослоев Ленгмюра был получен монослой LuPc_2 на твердой подложке с планарной ориентацией молекул. На втором этапе путём конденсации из раствора LuPc_2 и KVRh_4 были сформированы различные агрегаты на подложках с затравочным слоем и без него.

Методами электронной спектроскопии поглощения и атомно-силовой микроскопии было показано, что в случае использования подложки без затравочного слоя агрегация происходит в растворе, на подложку осаждаются тубулярные агрегаты. В случае использования затравочного слоя удалось получить сплошную, достаточно однородную и протяжённую плёнку, толщина которой составляет около 50 нм. При этом не наблюдается тубулярных образований, что свидетельствует о протекании взаимодействия на поверхности затравочного слоя, а не в объёме раствора.

Полученные данные дают основание полагать, что сформированная планарная структура представляет собой единый ансамбль слоистых супрамолекулярных агрегатов и представляет собой прототип планарного металлоорганического каркаса.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Садовников А.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана и материалы на его основе широко используются в качестве фотокатализаторов при очистке воды и воздуха от различных загрязнений, а также в составе электрохимических устройств, преобразующих энергию солнца. В ряде недавних работ было показано, что увеличение фотокаталитической активности диоксида титана возможно при синтезе диоксида титана в среде, содержащей фторид-анионы [1,2,3]. При этом фторид-анионы могут входить как в подрешетку кислорода, так и сорбироваться на поверхности TiO_2 . В то же время, вопрос о преимущественной локализации фтора в структуре диоксида титана в зависимости от метода синтеза остается во многом открытым.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза фторсодержащего диоксида титана с использованием гидротермально-микроволновой обработки, а также исследование фотокаталитической активности получаемых материалов. Разработка паст на основе нанокристаллического фторсодержащего диоксида титана для создания фотоанодов для сенсibilизированных солнечных элементов.

В ходе выполнения работы было проведено систематическое исследование влияния условий гидротермально-микроволнового синтеза диоксида титана в присутствии NH_4F на его физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность. Установлены зависимости характеристик получаемого диоксида титана от условий синтеза (T , t , $C \text{ NH}_4\text{F}$). Данные исследования фотокаталитической активности позволяют сделать вывод, что фторсодержащий диоксид титана, получаемый гидротермально-микроволновой обработкой ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии $1\text{M NH}_4\text{F}$, характеризуется фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового, превышающей аналогичную величину для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P 25 в 1,5 – 2 раза. Данные порошки диоксида титана при нанесении на проводящие стекла (TCO22-15 glass) образуют ровные покрытия (рис. 1). При увеличении можно наблюдать нанокристаллический диоксид титана, что по всей видимости увеличивает удельную площадь поверхности покрытий фотоанодов.

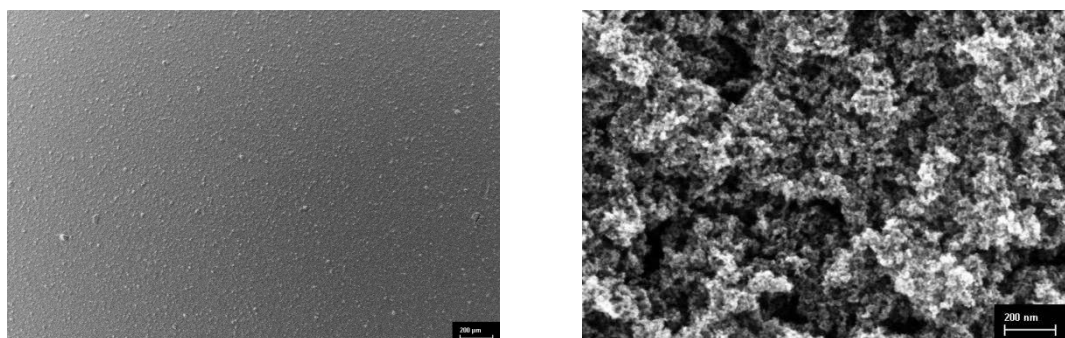


Рис. 1. Микрофотографии поверхности фотоанодов из нанокристаллического диоксида титана

Данное предположение подтверждается результатами измерений вольт-амперных характеристик данных фотоанодов на стандартных рутениевых комплексах (Ruthenizer 535). КПД полученных элементов ~ 8%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №13-03-12415.

Литература

1. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets / H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu // Nature – 2008 Vol.453 – P. 638–641.
2. Fluorinated semiconductor photocatalysts: Tunable synthesis and unique properties / S. Liu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec, Adv. //Colloid Interface Sci. – 2012 – Vol. 173 – P. 35–53.
3. Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets / Y. Zheng, K. Lv, Z. Wang, K. Deng, M. Li // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012 – Vol. 356 – P. 137–143.

АГРЕГАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИТЕРПЕНОИДНЫХ АМФИФИЛОВ: ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ СПЕЙСЕРНОГО ФРАГМЕНТА

Самаркина Д.А., Васильева Э.А., Валеева Ф.Г., Габдрахманов Д.Р., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
Nemez1988@yandex.ru

В рамках данной работы исследована агрегирующая способность новых производных изостевиола, содержащих трифенилфосфониевую головную группу (ИФ-*n*, где *n* = 3, 6, 8; рис. 1) и различающихся длиной спейсерного фрагмента.

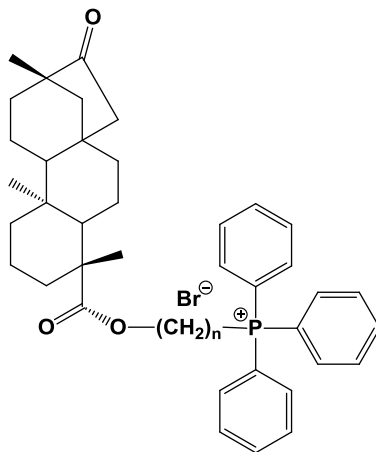


Рис. 1. Структура исследованных дитерпеноидных амфифилов (ИФ-*n*; *n* = 3, 6, 8).

Методом тензиометрии и кондуктометрии была оценена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для данных ПАВ. Отмечено снижение величины ККМ в ряду ИФ-3 (7.5 мМ) – ИФ-6 (2.7 мМ) – ИФ-8 (0.9 мМ), что обусловлено увеличением гидрофобности мостикового фрагмента.

Выявлено, что с увеличением концентрации ИФ-3 и ИФ-6 в растворе происходит снижение рН системы, что предположительно является следствием пространственной загруженности головной группы. В случае ИФ-8 значительного снижения рН не происходит, вероятно из-за, увеличения гибкости спейсера, что обеспечивает доступ противоионов к головной группе ПАВ.

Измерение размеров агрегатов, проведенное с помощью метода динамического рассеяния света, показало, что в водных растворах ИФ-3 вблизи ККМ образуются агрегаты с гидродинамическим диаметром (D_H) \approx 50 нм. Увеличение концентрации ПАВ приводит к росту агрегатов до 120 нм. В растворах ИФ-6 в районе ККМ образуются агрегаты ($D_H \approx$ 2 нм), которые с увеличением концентрации ПАВ также увеличиваются ($D_H \geq$ 100 нм). При переходе к ИФ-8 полидисперсность системы увеличивается и появляются агрегаты размером \sim 10 нм, при этом тенденция к росту агрегатов сохраняется. Обнаружена тенденция к уменьшению чисел агрегации дитерпеноидных амфифилов в ряду ИФ-3 – ИФ-6 – ИФ-8 с 70 до 6.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00014).

МЕТОД СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА $LiMPO_4$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сатаров А.А.^{1,2}, Митрофанов И.В.¹, Ерёмин А.В.¹, Агафонов Д.В.¹

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

²ОАО «Аккумуляторная компания «Ригель», Санкт-Петербург, Россия
satarych@mail.ru

Существует достаточно большое число вариантов синтеза электродных материалов на основе фосфатов 3d-элементов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), однако лишь немногие из них оказались приемлемы для использования в промышленном, многотоннажном производстве [1]. Лабораторные методы синтеза обычно ориентированы на получение небольших количеств чистого и качественного продукта. Однако такие методики и технологии синтеза зачастую непригодны для промышленного воплощения из-за наличия стадий тщательной промывки продукта от примесей (гигантские объемы промывных вод) или измельчения и разделения компонентов (большие энергозатраты и дорогостоящее оборудование), гидротермальных стадий синтеза (для которых характерно как первые, так и вторые факторы). В промышленных технологиях, в основном, используются простые и малозатратные твердофазные синтезы, подразумевающие помол исходных компонентов с последующим спеканием, однако полученные таким способом соединения не отличаются высокой фазовой чистотой, что негативно сказывается на удельных характеристиках и сроке службы готовых ЛИА.

Нами была сделана попытка создания методики одnoreакторного (one-pot) синтеза обуглероженного фосфата лития-железа $LiFePO_4$ (LFP). Предложенный метод позволяет, исходя из соединений железа в низких формальных степенях окисления (металлическое железо или его карбонильные соединения), в одну стадию получать растворы органонитратных соединений железа, служащих исходным прекурсором получения литированных фосфатов железа. Предложенная методика позволяет получать материалы на основе LFP допированные другими металлами в широком диапазоне концентраций.

На основе полученных данным способом образцов LFP были собраны и протестированы макеты ЛИА (анод – литиевая фольга, электролит – LP-30). Примеры функции изменения ёмкости макетов ЛИА в ходе циклирования показаны на рисунке 1, а заряд-разрядные кривые макетов – на рисунке 2. Ёмкости образцов приведены в процентах относительно расчётной ёмкости макетов ЛИА (исходя из теоретической ёмкости фосфата железа-лития, равной 169,8 мА·ч/г).

Для увеличения внутренней электропроводности при синтезе образцов LFP-П7/1 и LFP-П7/1 до проведения прокали в прекурсоры были в растворённом виде введены

обуглероживающие добавки, а в LFP-П6 - сажа. Из рисунка 2 видно, что заряд-разрядная кривая макета ЛИА с образцом LFP-П6, в отличие от аналогичных кривых макетов с LFP-П7/1 и LFP-П7/2, не имеет ярко выраженных площадок потенциала, что свидетельствует о сравнительно низкой внутренней электропроводности материала.

Полученные образцы обладают достаточно высокой ёмкостью (около 80-90% на первых циклах), однако довольно быстро ее теряют, что вероятно может быть связано с неоптимальными условиями термообработки образцов LFP. Термогравиметрические исследования прекурсоров синтеза показывают, что в отличие от известных процессов синтеза LFP [2] они требуют нестандартных температур (меньших) и продолжительности термообработки. Для получения как и чистых и обуглероженных образцов LFP необходима дальнейшая систематическая оптимизация условий процесса термообработки и подбор добавок, обеспечивающих нанесение углерода на поверхность частиц.

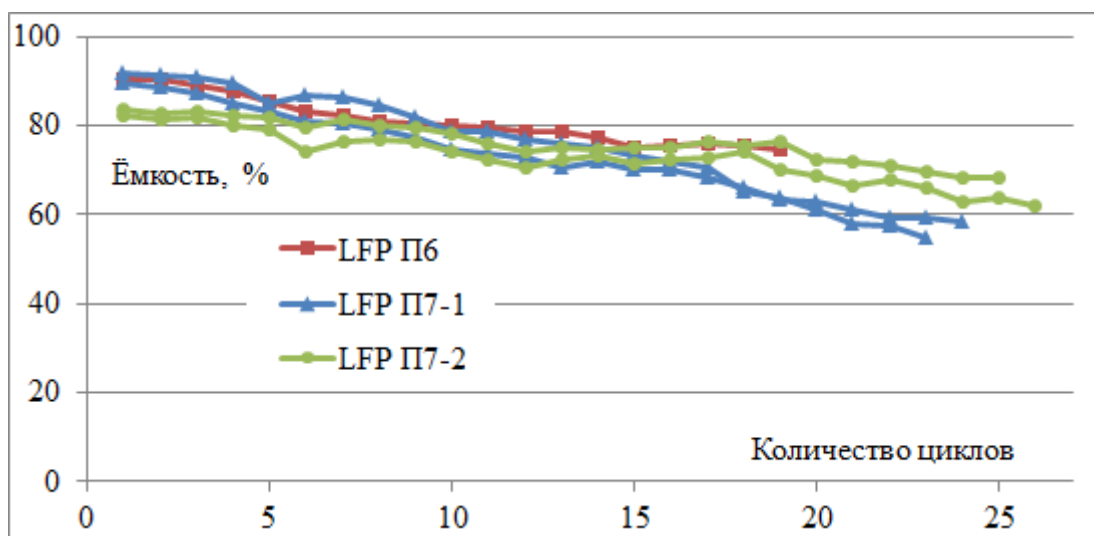


Рисунок 1 – Изменение ёмкости макетов ЛИА в ходе процесса циклирования

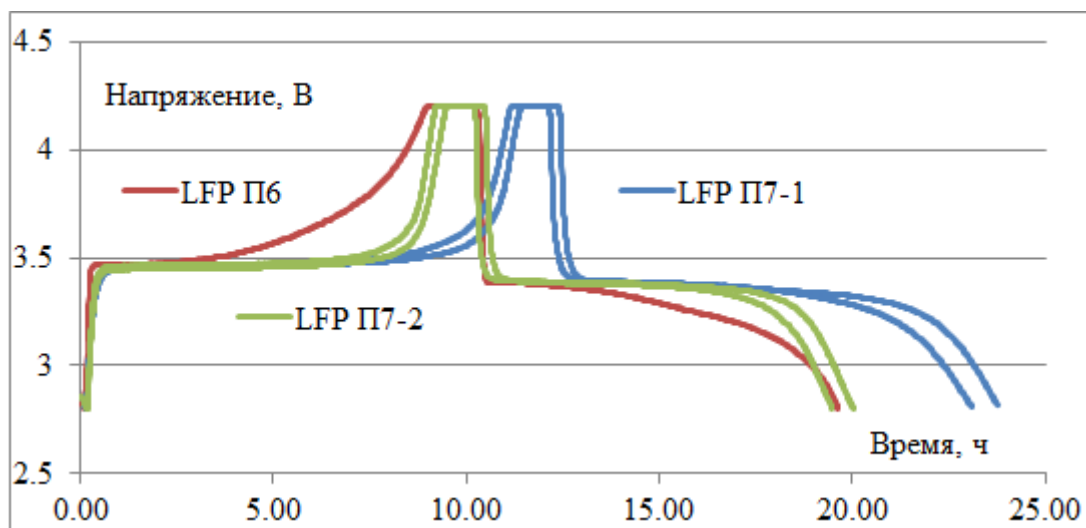


Рисунок 2 – Заряд-разрядные кривые макетов ЛИА

Литература

1. Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghbi, K. Lithium Batteries. Science and Technology // Switzerland: Springer International Publishing AG. 2016. p. 219.

2. Greger, G.R., Strom, K.E. Lithium Batteries. Research, Technology and Applications // New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010. p. 226.

ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Сахаров К. 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**

На фоне активного развития энергетики, авиа- и машиностроения всё более актуальной становится задача получения новых материалов, способных длительно эксплуатироваться в агрессивной среде и при больших перепадах температуры. В последнее время в качестве перспективных высокотемпературных соединений, способных применяться в указанных областях, выделяются тугоплавкие оксиды металлов со структурой пироклора [1–3]. Такие характеристики веществ, как высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность и, следовательно, возможность циклической эксплуатации материалов на их основе при больших температурных перепадах важны как по отдельности, так и в комплексе. Цирконаты и гафнаты лантаноидов с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пироклора, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления ($>2000^\circ\text{C}$) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. В последнее время для создания новых высокотемпературных керамических материалов всё более активно применяется метод искрового плазменного спекания (SPS), обладающий рядом преимуществ по сравнению с классическими [4].

Целью работы было изучение процесса гликоль-цитратного синтеза нанокристаллических оксидов состава $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ и получение керамических материалов на их основе методом искрового плазменного спекания.

Синтез оксидов проводился по следующей методике: оксид-дихлорид циркония, нитрат гадолиния и оксид лантана растворяли в избытке концентрированной азотной кислоты, затем для замещения хлорид-ионов на нитрогруппы раствор подвергался термической обработке при кипячении в течение 30 мин. Далее для нейтрализации азотной кислоты и образования нитрата аммония к реакционной системе по каплям добавляли 5%-й водный раствор гидрата аммиака. При достижении значения pH ~ 4 при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Полученный раствор упаривали до вязкого состояния и переносили в фарфоровую выпарную чашку, которую далее нагревали до температуры $\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$, в результате чего инициировалась экзотермическая окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся вспениванием и приводящая к образованию целевого продукта, содержащего остаточный углерод, который удалялся путём термообработки в течение 4 часов при 800°C на воздухе. С целью изучения процесса фазового перехода флюорит–пироклор и влияния условий термообработки на укрупнение частиц порошки прокаливали в трубчатой печи при 1000 , 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 часов. Типичная морфология порошка после термообработки представлена на рисунке 1.

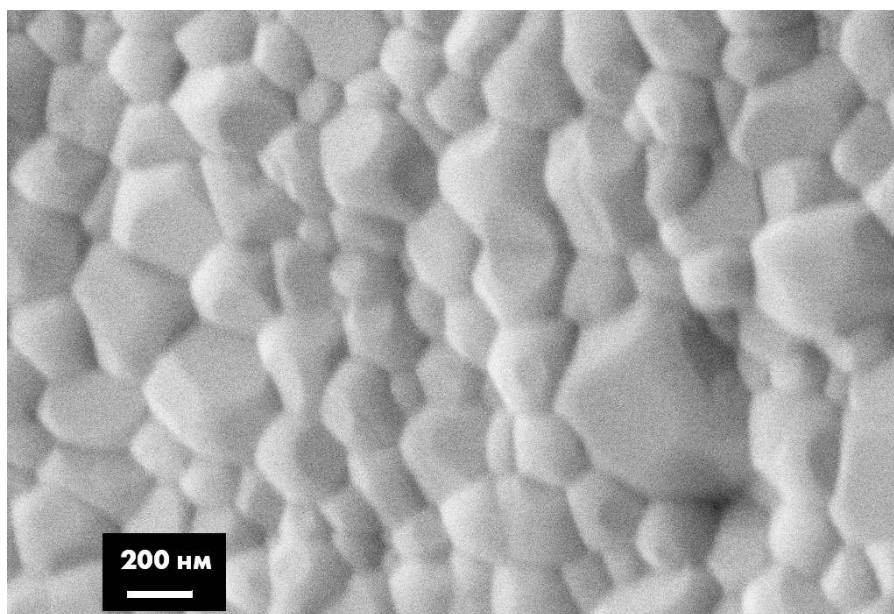


Рис.1. Морфология $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после термообработки при 1200°C в течение 4 часов

Полученные таким образом порошки состава $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ после помола подвергались искровому плазменному спеканию при 1600°C . В результате были изготовлены керамические образцы, обладающие плотностью от $5,6$ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) до $6,4$ г/см^3 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Методом дилатометрии для полученных материалов были определены зависимости термического коэффициента линейного расширения, термическое поведение изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа. С применением сканирующей электронной микроскопии показано влияние химического состава на структуру сформированных керамических образцов. Химический состав определялся методом энергодисперсионного элементного анализа.

Таким образом, в результате работы был изучен процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных порошков $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ – показано влияние химического состава на изменение кристаллической структуры и микроструктуры вещества при термообработке. С использованием полученных порошков методом искрового плазменного спекания изготовлены керамические материалы, при изучении которых определено влияние постепенного замещения лантана в $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ гадолинием на их теплофизические характеристики и микроструктуру.

Литература

1. Subramanian M. a., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores — A review // Prog. Solid State Chem. 1983. Vol. 15, № 2. P. 55–143.
2. Sevastyanov V.G. et al. Synthesis, vaporization, and thermodynamics of ultrafine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58, № 1. P. 1–8.
3. Sevastyanov V.G. et al. Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013, № 26. P. 4636–4644.
4. Simonenko E.P. et al. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58, № 14. P. 1669–1693.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}

Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Горохова Е.О., Хомяков А.В., Петрова О.Б.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
t.sevostjanova@mail.ru

Оксифторидные стеклокристаллические материалы (СКМ) объединяют в себе лучшие свойства фторидных кристаллов и оксидных стекол, что делает их перспективными материалами для введения в них редкоземельных ионов (РЗИ) с целью получения новых лазерных сред [1]. Хорошим прекурсором для создания оксифторидных стеклокристаллических материалов являются оксифторидные свинцовые стекла, которые имеют широкую область стеклующихся составов [2].

В настоящей работе синтезированы стёкла из шихты с содержанием фторида свинца от 70 до 90 мол.%, активированные ионами различных РЗИ, среди которых одним из основных является Eu в концентрациях от 1 до 10 мол.%. Оптически качественные стекла получены из шихты с содержанием фторида свинца до 85 мол.% и EuF_3 до 5 мол.%. Исследованы механические и оптические свойства стекол. Проведена контролируемая кристаллизация стёкол в различных температурно-временных режимах, получены СКМ, в том числе такие, в которых выделяется одна кубическая кристаллическая фаза (рис. 1).

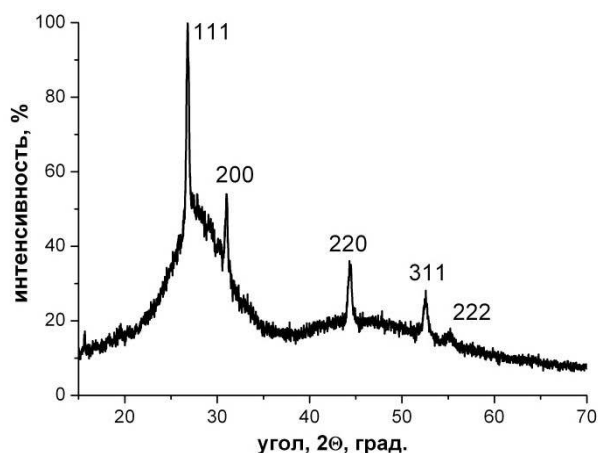


Рис. 1. Рентгенограмма СКМ, полученного из стекла состава $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$.

Кубическая фаза соответствует твердому раствору на основе $\beta\text{-PbF}_2$. Нами было установлено, что параметр решетки кристаллитов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ зависит от содержания Eu по следующему закону: $a = 5,940 - 0,248 \cdot x$ (Å), где 5,940 Å - параметр решетки чистого $\beta\text{-PbF}_2$, x - мольная доля Eu . По данным РФА Eu эффективно входит (до 13 мол.%) в образующиеся кристаллиты $\beta\text{-PbF}_2$. Размер частиц, оцененный по формуле Шеррера, составил порядка 50 нм. Частичная кристаллизация приводит к увеличению твердости на 15-20% и снижению показателя преломления на 2-3%.

Исследованы спектры поглощения и люминесценции для образцов стекол и СКМ с Eu . На спектре люминесценции стекол и СКМ, активированных Eu , можно видеть характерные переходы Eu^{3+} с уровней 5D_0 (рис. 2).

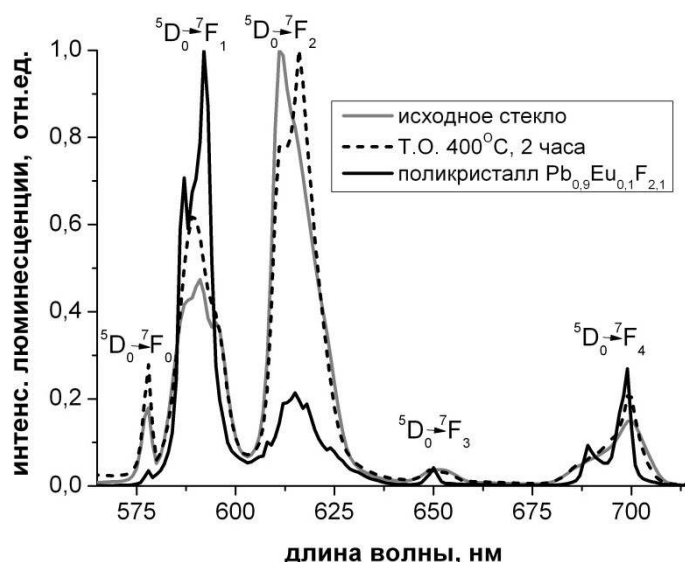


Рис. 2. Спектры люминесценции стекла состава $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$, СКМ на его основе и поликристаллического $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ при возбуждении 377 нм.

После частичной кристаллизации стекла на спектре люминесценции наблюдается рост относительной интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. В синтезированном для сравнения поликристаллическом порошке состава $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ эта полоса является наиболее интенсивной. Симметрия кристаллического поля, в которой находятся ионы Eu^{3+} , определяются соотношением переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (нечувствителен к среде) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (сверхчувствительный). В случае центра инверсии переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (~580 нм) является более интенсивным, а без инверсии наиболее интенсивный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~612 нм) [3].

Таблица 1. Соотношение интенсивностей переходов в материалах, активированных Eu

Материал	Соотношение интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
Стекло $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$	2,1
СКМ (термообработка при 400°C, 2 часа)	1,6
Поликристаллический $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	0,2

Eu-центры во фториде свинца имеют центр инверсии, а в СКМ доля таких центров растет по сравнению с исходным стеклом. Таким образом, ионы Eu эффективно входят в кристаллическую фазу.

Литература

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // Journal of Fluorine Chemistry, 2015. Vol. 172. P. 22–50.
2. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. Активированные ионами Nd^{3+} свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе. // Оптический журнал, 2011. т. 78. №10. с. 30-35.
3. Weber J., Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967. p. 467.

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОМ РЕЗИНОНАПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ

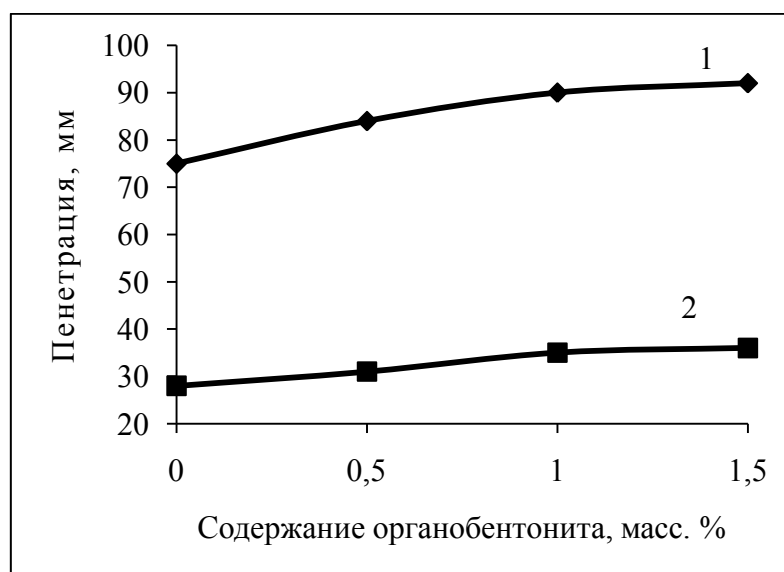
Сербин С.А., Сабинин Викт. А., Сабинин Вяч. А., Костромина Н.В.

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

kostroma2008loko@rambler.ru

Эффективным способом повышения качества дорожных битумов является регулирование их свойств при использовании полимеров, резиновой крошки, адгезионных добавок [1]. Модификация битума с использованием резиновой крошки решает проблему утилизации отработанных автомобильных покрышек. Основным недостатком производства резинонаполненных вяжущих является сложность технологии совмещения компонентов. Для улучшения совмещения резиновой крошки и битумного вяжущего в работе использовали органобентонит, представляющий собой природный слоистый монтмориллонит, модифицированный диметилдиалкиламмоний хлоридом. Органобентонит вводили в систему перемешиванием на высокоскоростной мешалке в виде 50 масс. % суперконцентрата в битуме, не изменяя технологию приготовления резинонаполненных вяжущих.

О качестве резинонаполненных вяжущих судили, сопоставляя их основные классификационные показатели: пенетрацию (глубину проникновения иглы) при 25 °С и 0 °С (рис. 1), характеризующую пластичность материала, и температуру размягчения по кольцу и шару, характеризующую способность вяжущего сохранять свои свойства при воздействии высоких температур (табл.1) [2], [3].



1 – 25 °С; 2 – 0 °С

Рис. 1. График зависимости пенетрации от содержания органобентонита в резинобитумном вяжущем

Анализируя данные, представленные на рис. 1, можно установить, что введение органобентонита в резинобитумное вяжущие в количестве до 1 масс. % позволяет повысить пенетрацию при 25 °С и 0 °С на 20 % и 25 % соответственно. Можно предположить, что при использовании небольшого количества органобентонита происходит «разжижение»

конечного продукта, что проявляется в снижении вязкости резинобитумного вяжущего при температуре его приготовления (140 °С).

Механизм пластифицирования матрицы, по-видимому, носит межструктурный характер и заключается в образовании на поверхности раздела мономолекулярных слоев из частиц органобентонита, облегчающих подвижность надмолекулярных структур вяжущего.

К межфазным явлениям на границе раздела фаз относится смачивание. Смачивание резиновой крошки битумным вяжущим предотвращает возникновение различных дефектов в межфазных слоях, а это, в свою очередь, уменьшает возможность появления локальных концентраций напряжений в системе и считается главным условием равномерного распределения, набухания и растворения несшитой части резиновой крошки в битумном вяжущем. Поэтому изучение смачивания является важным моментом при создании резинонаполненных вяжущих.

Полученные данные по краевому углу смачивания резиновой подложки вяжущем при 100 °С и температуре размягчения модифицированных органобентонитом систем представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства резинонаполненных модифицированных вяжущих

Содержание органобентонита в резинонаполненном вяжущем	Краевой угол смачивания битумным вяжущим* резиновой подложки при 100 °С, градусы	Температура размягчения резинонаполненного вяжущего по методу кольцо и шар, °С
0	85	65
0,5	52	72
1,0	35	79
1,5	38	80

* битумное вяжущее без резиновой крошки

Краевой угол смачивания свидетельствует об очень низкой смачиваемости резиновой крошки битумным вяжущим и слабом средстве битумного вяжущего к поверхности резинового наполнителя. Показана эффективность введения органобентонита в битумное вяжущее для повышения смачиваемости резиновой подложки: являясь адсорбционными пластификатором при малых дозировках органобентонит «разжижает» – пластифицирует структуры битумного вяжущего, понижая их структурную вязкость.

Для систем, модифицированных органобентонитом, наблюдалось повышение температуры размягчения на 14 °С (1 масс. % органобентонита), что позволяет увеличить температурный интервал эксплуатации резинобитумных вяжущих.

Литература

1. Высоцкая М. А., Кузнецов Д. А., Русина С. Ю., Чевтаева Е. В., Беликов Д. А. Тенденции развития наномодификации композитов на органических вяжущих в дорожно-строительной отрасли // Вестник БГТУ. 2013, № 6. С. 17-20.
2. ГОСТ 32054-2013. Битумы нефтяные. Определение температуры размягчения по кольцу и шару. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.
3. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы (с Изменениями № 1, 2, 3, 4). М.: Стандартинформ, 2008. 5 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НАНОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Au/CeO₂ и Au/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂

Симакина Е.А.¹, Либерман Е.Ю.¹, Наумкин А.В.², Подбельникова Е.С.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

el-liberman@mail.ru

Наночастицы золота, нанесенные на высокодисперсные оксиды переходных металлов, представляют интерес в качестве катализаторов низкотемпературной конверсии СО и селективного окисления СО в потоке водорода (PROX-процесс). Наибольший интерес для использования в качестве носителей представляют твердые растворы на основе кубической решетки диоксида церия, отличительной особенностью которых является высокодефектная структура, формирующаяся за счет внедрения других ионов (Zr⁴⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, Pr³⁺ и др). Одним из таких материалов является нанодисперсный твердый раствор Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₈, проявляющий высокую активность в реакции окисления СО.

Синтез нанодисперсных носителей: CeO₂ и Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₈, проводили методом соосаждения малорастворимых соединений соответствующих металлов с последующим термолизом при 500° С в течение 2-х часов. Нанесение наночастиц золота проводили методом «нанесения - осаждением» (DP). В качестве предшественника использовали раствор тетрахлоаурата водорода HAuCl₄ (0,005 моль/л). Носитель помещали в раствор карбоната аммония (0,5 моль/л), предварительно нагретого до температуры 70°С. Затем медленно приливали раствор HAuCl₄. Значение рН поддерживали на уровне 8 и контролировали с помощью рН-метра. По окончании эксперимента смесь выдерживали в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывали, промывали, сушили при температуре 90°С в течение 20 часов, прокаливали при температуре 400°С в течение 2 часов.

Проведены исследования методом рентгеновской дифракции, РФЭС, ПЭМВР, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО измеряли проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 3,6; O₂ – 7,8; N₂ – баланс. Для определения концентраций оксида углерода (II) и кислорода использовали газовый хроматограф HRGC 5000B (Konik Tech Lab, Испания). Измерения каталитической активности проводили при объемной скорости газовой смеси 12000 ч⁻¹.

Показано, что для синтезированных катализаторов характерна достаточно высокую активность в реакции окисления СО. Согласно данным проведенных РФЭС исследований, использование в качестве носителей различных церийсодержащих материалов приводит к образованию катионных интерфейсных форм золота Au⁺ и Au³⁺. Образец Au/CeO₂, содержащий 1,26 мас.% Au, размер частиц нанесенной фазы составляет 2-3 нм, при этом температура 100% конверсии - 127°С. При повышении содержания нанесенного золота до 2 мас.% происходит увеличение размера частиц нанесенной фазы до 8-10 нм, что проявилось в снижении каталитической активности. Показано, что использование в качестве носителя – твердого раствора Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂ приводит к повышению каталитической активности за счет образования ионов Ce³⁺ и формирования более активной каталитической фазы. Температура полного окисления в этом случае наблюдается при температуре 72°С.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ В ИХ ОБЪЁМЕ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

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

На сегодняшний день одной из важнейших задач материаловедения является разработка новых универсальных технологий синтеза наноматериалов различного типа – отдельных наночастиц, нанотрубок или нановолокон, тонких плёнок, объёмных керамических материалов или композиционных материалов, в том числе высокотемпературного назначения. При этом в ряду известных подходов в данном контексте особенно выделяется золь-гель технология, где в качестве прекурсоров в частности используются гетеролигандные комплексы $[M(C_5H_7O_2)_x(OR)_y]$, структура координационной сферы которых определяет их реакционную способность при гидролизе [1-3]. Так, тем самым варьируя степень экранирования центральных атомов становится возможным управлять реологическими свойствами растворов прекурсоров в процессе их поликонденсации, что особенно важно при создании функционально-градиентных композиционных материалов на стадии инфильтрации пористых каркасов. Таким образом, целью данной работы было выявление зависимости структуры композиционных материалов от условий гелеобразования растворов прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_x(iOC_5H_{11})_y]$ (где $M = Hf^{4+}$, Zr^{4+} и Y^{3+}) при золь-гель синтезе высокодисперсной матрицы $25\%HfO_2-60\%ZrO_2-15\%Y_2O_3$ в объёме пористых каркасов.

Синтез гетеролигандных координационных соединений $[M(C_5H_7O_2)_x(iOC_5H_{11})_y]$ (где $M = Hf^{4+}$, Zr^{4+} и Y^{3+}) проводился путём термообработки раствора ацетилацетонатов гафния, циркония и иттрия в изоамиловом спирте, в результате чего проходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные. Методом ротационной вискозиметрии было показано увеличение гидролитической активности получаемых прекурсоров с ростом степени замещения $C_5H_7O_2$ -фрагментов на OR-группы, что проявлялось в ускорении процесса гелеобразования раствора при гидролизе. В результате было показано, что увеличение скорости поликонденсации комплексов в процессе заполнения порового пространства углеродного или SiC-каркаса приводит к уменьшению толщины модифицированного нанокристаллической оксидной матрицей приповерхностного слоя и получению высокотемпературного функционально-градиентного композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-31002 мол_а и гранта Президента РФ №МК-4140.2015.3.

Литература

22. Sevastyanov, V.G., Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Kuznetsov, N.T. Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. P. 307-312.
23. Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Sevastyanov, V.G., Kuznetsov, N.T. Synthesis of Ultrafine Yttrium Aluminum Garnet Using Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. P. 1521-1528.
24. Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Sevastyanov, V.G., Grashchenkov, D.V., Kuznetsov, N.T., Kablov E.N. Functionally graded composite material SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) prepared via sol-gel technology // Composites and Nanostructures. 2011. P. 52-64.

КОМПОЗИЦИОННОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ (УУКМ)

Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В., С.В.Еремин, К.О.Чупрунов

Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия
sindime@list.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию защиты высоконагруженных деталей летательных и космических аппаратов, подвергающихся нагреву и механическим нагрузкам при скоростном полете (более 5 Махов) в атмосфере. В качестве отдельных элементов все большее распространение получают углеродные волокна и изготовленный из них углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ). При всех достоинствах он активно окисляется кислородом [1].

Возникает потребность в защитном покрытии, способном работать при высоких температурах. Именно таким является nano структурированное композиционное покрытие на основе тугоплавкого оксида циркония [2]. Данное композиционное жаростойкое покрытие предложено нанести способом атмосферного плазменного напыления с предварительным нанесением подслоя ионно-плазменным напылением. Данный метод нанесения выбран на основе проведенного литературного обзора публикаций по нанесению покрытий и учета свойств материала подложки.

Компоненты выбраны на основе представления о низком коэффициенте термического расширения, согласованности их друг с другом, термостойкости и высокой отражательной способности [3].

Согласно критерию Кинджери чем выше значение коэффициента k , тем выше термостойкость покрытия.

$$k = (1 - \mu)\lambda\sigma_{\text{раст}}/\alpha E, \quad (1)$$

где μ – коэффициент Пуассона

λ – теплопроводность, Вт/(м*К)

$\sigma_{\text{раст}}$ – коэффициент растягивающего напряжения, МПа

α – коэффициент термического расширения, $1/^\circ\text{C}$

E – модуль Юнга, МПа

Состав и строение покрытия таковы:

Внешний слой: $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ 100 – 150 мкм

Средний слой: (Ni, Cr, Al, Y) 50 – 70 мкм

Подслой: ZrN 20 – 30 мкм

Подложка: С/С – композит толщиной (1 – 5) см

В соответствии с тем, что критерий k выше для нижних слоев, а жаростойкость повышается с увеличением толщины покрытия, предложена указанная модель покрытия. Коэффициент термического расширения плавно повышается от подложки к внешнему слою, что соответствует указанным представлениям.

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Российской Федерации № RFMEFI57814X0044

Литература

1. А.В.Шульга. Композиты. Ч.1. Основы материаловедения композиционных материалов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – 96 с.
2. Gogta Cem. Development of Nano-ZrO₂ reinforced self flowing low and ultra low cement refractory castables // Theses and dissertations. 2012. Vol. 51. P. 79-84.

3. J.F.Justin, A.Jankowiak. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // Handbook of advanced ceramics. 2011. Vol. 3. P. 225-244.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОТХОДЫ РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ

Со Вин Мьянт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н.

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
klouch@muctr.ru**

В производствах сельскохозяйственных продуктов республики Союз Мьянма и смежных отраслях, перерабатывающих их продукцию, образуются весьма значительные массы растительных отходов. Их подавляющее большинство практически не находит масштабного полезного использования. С целью борьбы с такими отходами часть их сжигают, подвергают пиролизу, выбрасывают на свалки, аккумулируют в отвалах или закапывают в почву, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды. В то же время функционирование многих промышленных предприятий республики также сопряжено с загрязнением биосферы различными отходами, включая выбросы и сбросы.

Наряду с этим известно [1], что эффективное подавление поступления загрязняющих веществ в воздушный и водный бассейны во многом связано с использованием микропористых наноструктурированных адсорбентов – активных углей (АУ). Республика Союз Мьянма не имеет собственных производств этой продукции. Исключение составляет единственное маломощное предприятие, производящее на экспорт АУ из бамбука по японской технологии. Однако страна располагает большими массами отходов в виде скорлупы кокосовых орехов (СКО) и рисовой шелухи (РШ) – хорошего сырья [1, 2] для потенциальной организации собственного производства АУ – проблемы все более актуальной в стране в свете нарастающей необходимости решения названных природоохранных задач.

В свете изложенного выше нами выполнена экспериментальная оценка целесообразности использования названных отходов для получения зеренных АУ по наиболее доступной в условиях республики технологии парогазовой активации. При этом ставилась задача обеспечения рационального сочетания хорошего уровня поглотительных свойств целевых продуктов с максимально возможным их выходом. Основанием для поисковых исследований послужили результаты термического анализа сырья и доступные литературные данные [1-3]. Комплексом проведенных экспериментов в качестве рациональных условий реализации ключевых стадий названной технологии, соответствующих поставленной задаче, приняты значения управляющих параметров, охарактеризованные в табл. 1.

Ряд технических характеристик целевых продуктов переработки СКО и РШ в указанных рациональных условиях представлен в табл. 2.

С использованием специализированного оборудования Центром коллективного пользования РХТУ получены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота охарактеризованными образцами карбонизата СКО и произведенного из него активного угля и выполнена их автоматизированная обработка. Результаты последней свидетельствуют, в частности, что величина удельной поверхности $S_{уд}$ (числитель – карбонизат, знаменатель – АУ) составляет $\sim 90/700$ м²/г, объема микропор $V_{ми}$ – 0,004/0,28 см³/г, а характер дифференциального распределения объема пор по размерам (ширине) свидетельствует о преобладании пор с поперечниками близкими (0,75-1,0)/(0,82-2,2) нм. Сопоставление этих величин с данными табл. 2 указывает на сохранение тенденции, характеризующей пористую

структуру продуктов переработки СКО при переходе от карбонизата к АУ, при ее оценке различными методами.

Таблица 1. Рациональные значения параметров реализации ключевых стадий

Показатель и его размерность	Стадия (операция)	
	Пиролиз	Активация
Интенсивность нагревания, °С/мин.	15/15	15/15
Конечная температура, °С	700/700	850/650
Длительность выдержки, мин.	180/120	60/30
Удельный расход водяного пара, кг на 1 кг АУ	-	3/7

Примечание: числитель – СКО; знаменатель – РШ

Таблица 2. Технические характеристики целевых продуктов термической переработки СКО и РШ

Показатель и его размерность	V_{Σ} , см ³ /г	V_s H ₂ O, см ³ /г	V_s CCl ₄ , см ³ /г	V_s C ₆ H ₆ , см ³ /г	J ₂ , %	МГ, мг/г	Выход, %
Значение показателя:							
карбонизат СКО	0,33	0,5	0,03	0,25	40	5,3	25
АУ из СКО	1,00	0,13	0,47	0,50	66,04	248,46	69,00
карбонизат РШ	?	0,15	0,056	0,113	64,77	13,8	63,65
АУ из РШ	1,44	0,06	0,06	0,09	55,88	60,47	81,33

Наряду с этим имеющаяся в доступных источниках информация, не дающая, к сожалению, сведений о выходе соответствующих адсорбентов по отношению к использованному сырью, указывает на существующие производства активных углей из СКО, имеющих показатели поглощения J₂ и МГ в пределах 900-1500 и более 120/250 мг/г соответственно, что указывает на существенные резервы названной технологии при ее ориентации на решение конкретных задач.

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2004, том XLVIII, № 3, с. 116-124.
3. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Термографическое исследование отходов возделывания кокоса и риса в республике Мьянма. Успехи в химии и химической технологии, М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, том XXVII, № 9, с. 26-30.

СВОЙСТВА КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН–ЖЕЛАТИНА И ГЕЛЕЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Соколан Н.И.¹, Колотова Д.С.¹, Воронько Н.Г.¹

¹Мурманский Государственный Технический Университет, Мурманск, Россия
super_sheldon@mail.ru

Катионный полисахарид хитозан широко используется в качестве своеобразной «матрицы» для формирования наночастиц (био)полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) из-за привлекательности таких его свойств, как: биосовместимость, способность к биологическому разложению, низкая токсичность и относительно низкая стоимость производства, благодаря богатым природным источникам [1].

В кислой среде макромолекулы хитозана обладают высокой плотностью положительного заряда из-за ионизации свободных аминогрупп. По этому в кислых растворах хитозана в присутствии отрицательно заряженных полиэлектролитов возникает самосборка наночастиц (био)ПЭК [2].

В зависимости от условий (главным образом – соотношение компонентов и рН среды) хитозан с различными полиэлектролитами может образовывать как стехиометричные, так и нестехиометричные комплексы, которые являются предшественниками различных самоорганизующихся (*self-assembling*) структур (гелей, плёнок, нанослоёв, нано- и микрокапсул для доставки лекарств и т. д.) [3].

Вопросы формирования наночастиц (био)ПЭК хитозана с полиамфолитами (например, желатиной) и свойства самоорганизующихся структур на основе этих комплексов в настоящее время требуют более подробного исследования. Природный полиамфолит желатина является продуктом деструкции белка коллагена. Отрицательный заряд желатины создаётся остатками глутаминовой *Glu* и аспарагиновой *Asp* кислот [4].

Целью данной работы было изучение коллоидно-химических свойств растворов наночастиц (био)ПЭК хитозан–желатина в кислой среде и реологических свойств гелей, сформированных на основе этих комплексов. Работа является продолжением исследований, ранее опубликованных авторами в [5].

На рис.1 представлена зависимость эффективного радиуса частиц R_{ef} , определённого методом дисперсии светорассеяния в диапазоне длин волн от 450 до 550 нм, в растворах желатины (0.5 %) с хитозаном от массового соотношения биополимеров Z (г хитозана / г желатины). При увеличении Z радиус возрастает от 45 нм ($Z = 0$) до 1330 нм ($Z = 0.60 - 0.64$). Для сравнения, в растворе хитозана (0.5 %) без желатины R_{ef} составляет всего 120 нм, что указывает на неаддитивный характер укрупнения частиц в смесях хитозана с желатиной. При дальнейшем увеличении Z радиус частиц уменьшается.

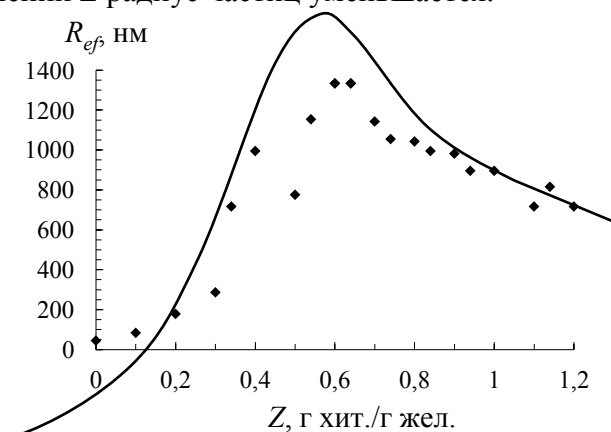


Рис.1. Зависимость эффективного радиуса R_{ef} частиц в растворах желатины (0.5 %) с хитозаном от массового соотношения биополимеров Z ; $t = 23$ °С

Уменьшение R_{ef} частиц происходит в области формирования нестехиометричных (био)ПЭК ($Z \geq 0.78$) и может быть объяснено затруднением агрегации в результате возрастающего электростатического отталкивания комплексов при увеличении их одноимённого (положительного) заряда.

На рис. 2 представлены полученные методом динамического механического анализа частотные зависимости значений модуля упругости G' и модуля потерь G'' гелей, сформированных при охлаждении кислых растворов наночастиц (био)ПЭК хитозан–желатина до 14 °С.

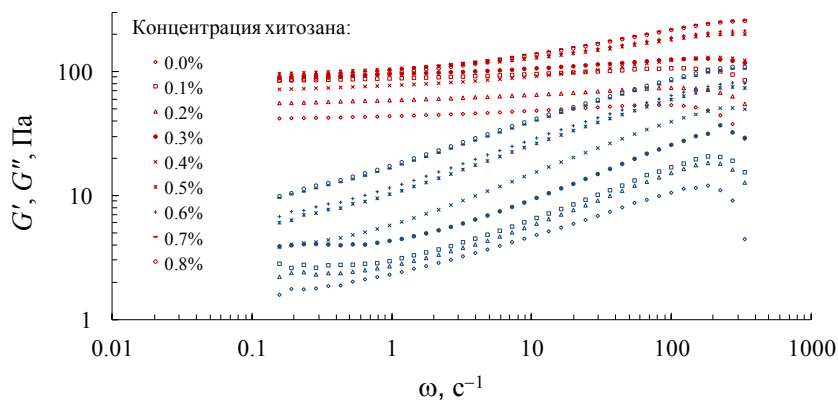


Рис.2. Частотная зависимость модуля упругости G' (красные маркеры) и модуля потерь G'' (синие маркеры) гелей желатины (1.0 %) с хитозаном разных концентраций (указаны на рисунке) при амплитуде $\gamma = 1\%$; $t = 14\text{ °C}$

Постоянство значения G' в широком частотном диапазоне (до частоты ω порядка 10 с^{-1}), а также низкие значения механических потерь, свидетельствуют о том, что гели, сформированные на основе наночастиц (био)ПЭК хитозан–желатина, в области малых деформаций демонстрируют твёрдообразное поведение. Из рис. 2 также видно, что для всех концентраций хитозана значения модуля упругости на порядок выше значений модуля потерь $G' > G''$. При этом модуль G'' возрастает при увеличении угловой частоты. Такое поведение наблюдалось для всех исследованных гелей. Увеличение концентрации хитозана (соотношения биополимеров Z) вызывает рост как G' , так и G'' во всём рассмотренном частотном диапазоне.

Литература

1. Muzzarelli, R. A. A. Chitin and chitosan hydrogels / R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). – 2-nd ed. – Boca Raton, Boston, New York, Washington DC : CRC Press, 2009. – P. 849 – 888.
2. Изумрудов, В. А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектrolитных комплексов / В. А. Изумрудов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, Вып. 4. – С. 401 – 415.
3. Hamman, J. H. Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems / J. H. Hamman // Marine Drugs. – 2010. – V. 8. – P. 1305 – 1322.
4. Haug, I. J. Gelatin / I. J. Haug, K. I. Draget // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). – 2-nd ed. – Boca Raton, Boston, New York, Washington DC : CRC Press, 2009. – P. 142 – 163.
5. Воронько, Н. Г. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / Н. Г. Воронько, С. Р. Деркач, Н. И. Соколан // Вестник МГТУ: Труды Мурманского государственного технического университета. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 80 – 89.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КАРБОНИЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ПОДЛОЖКИ

Соколова М.О., Полушин Н.И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
г. Москва, Россия
sokolova.mfh@gmail.com

Поликристаллы алмаза и плотных модификаций VN используют в режущем, буровом и волоочильном инструменте. Металлизация поверхности поликристаллов повышает сцепление с металлической матрицей инструмента ввиду большей когерентности кристаллических решеток [1]. В настоящий момент существует несколько методов нанесения никелевого покрытия на металлические и сверхтвердые материалы, одним из них является метод карбонильной металлизации [1, 2].

В данной работе осуществлены исследования покрытых никелем алмазных поликристаллов марок АСПК и СВa-15-Бу и образцов-свидетелей (пластинки из алюминия марки А0 с насечками и шарики силикагеля марки КСМГ) методом сканирующей электронной микроскопии. Микроструктура покрытия, полученного карбонильным методом в условиях термоциклирования подложки, представляет собой сферы диаметром около 450-1000 нм (рисунок 1).

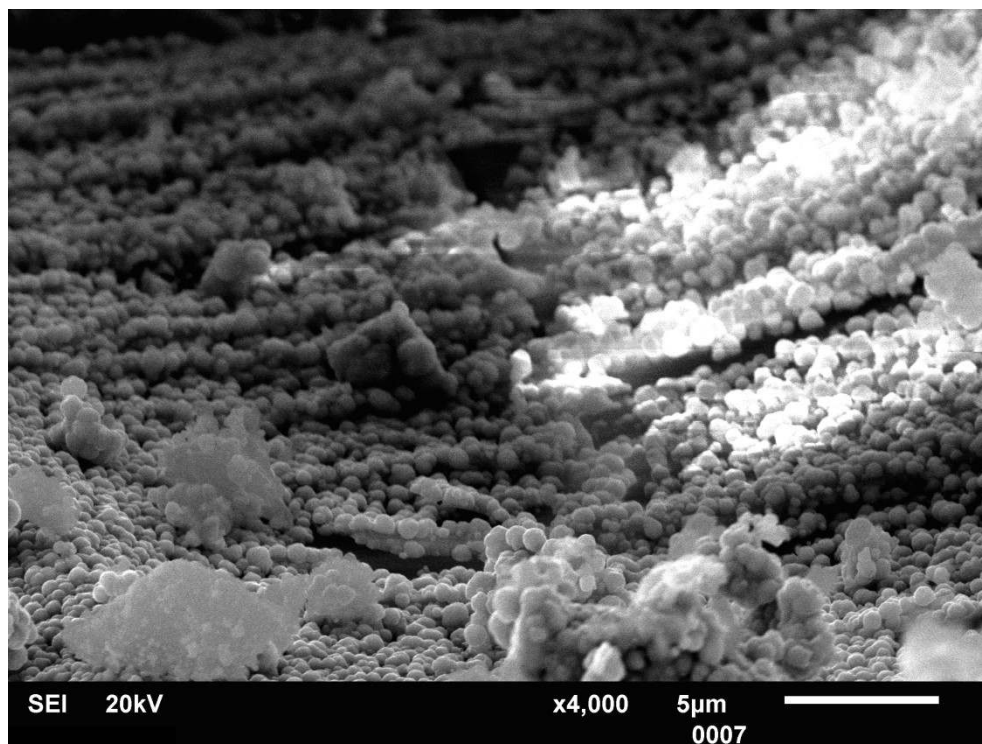


Рис. 1. Микроструктура скола никеля на силикагеле

В результате проведенного анализа снимков на СЭМ [3], наблюдался эффект самозалечивания на подложках различного типа (алмазный поликристалл, металл, керамика)

– осаждение никеля происходило, начиная с дефектов поверхности (царапины, впадины и т.п.).

Технология карбонильной металлизации являет собой безотходный замкнутый цикл с относительно низким энергопотреблением. Установка является компактной и может быть использована как в лаборатории, так и на предприятии.

Литература

1. Ермилов А.Г. Металлизация термоциклированием – Саранск: Тип. "Красный Октябрь", 2006 – 255 с.
2. Пат. 2090648 Российская Федерация, МПК С23С14/18. Способ нанесения покрытия на алмазы. / З.Ж. Беров, А.А. Карданов, М.М. Яхутлов; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский государственный университет. – № 94038355/02; заявл. 11.10.94; опубл. 20.09.97, Бюл. № 24.
3. Brandon D., Kaplan W.D. Microstructural Characterization of Materials, 2nd Edition – Wiley, 2008

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$

Сокурова З.А., Кочкаров Ж.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик
zaly90@mail.ru

Работа посвящена разработке низкотемпературной технологии химического синтеза молибдата свинца в ионных расплавах трехкомпонентных $Na, Pb // SO_4, WO_4$; $K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Pb // SO_4, WO_4$ и четырехкомпонентных $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$ взаимных систем и технологии регенерации $PbWO_4$ из отходов производств. Предлагаемые способы синтеза вольфрамата свинца обеспечивают процесс при низких температурах (600-700 °С), в отличие от существующих способов, осуществляющих твердофазный синтез при 900-1200 °С в течение нескольких суток.

Одним из достижений современной науки стала постройка Большого Адронного Коллайдера для изучения микрочастиц и проникновения в строение вещества. Микрочастицы можно лишь зафиксировать точнейшей аппаратурой- фотонным спектрометром, в котором используются сцинтилляторы, способные регистрировать ионизирующие излучения- гамма кванты. В настоящее время в качестве такого сцинтиллятора используют монокристаллы вольфрамата свинца $PbWO_4$. Таким образом, разработка и создание Большого Адронного Коллайдера (LHC) в Европейской лаборатории физики частиц (CERN), невозможны без использования новых детектирующих элементов, способных сохранить высокую стабильность своих параметров под воздействием радиационного излучения в течение длительного периода времени [1, 2].

В начале 90-х годов в рамках выполнения программы LHC были получены монокристаллы Lu_2SiO_5 с более сильными сцинтилляционными свойствами, чем вольфрамат свинца. Однако высокая стоимость не позволила использовать их в большом количестве (1 см³ кристалла $PbWO_4$ стоит ≈ 8 долларов, а Lu_2SiO_5 ≈ 100 долларов).

В настоящее время радиационно-стойкий кристалл вольфрамата свинца используется для изготовления электромагнитного калориметра (ECAL) проекта компактный мюонный соленоид (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1, 2]. Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца был одобрен для проведения ECAL-эксперимента ВTeV в

Национальной лаборатории им. Ферми (США) [3]. $PbWO_4$ также используется как люминесцентный материал, а также в производстве полупроводников.

Известен способ получения $PbWO_4$ ($PbMoO_4$) [4-6] путем взаимодействия растворов вольфрамата (молибдата) натрия и хорошо растворимой соли свинца с образованием вольфрамата (молибдата) свинца в виде мелкодисперсного аморфного осадка. Главным недостатком этого способа синтеза является то, что исходные вещества в зависимости от pH раствора гидролизуются, что является основным фактором образования примесей.

Твердофазным синтезом вольфрамат (молибдат) свинца получают по сей день спеканием оксидов свинца (II) и вольфрама (молибдена) (VI) при температуре выше 1000 °С в течение нескольких суток, а затем из полученного расплава с температурой 1800 °С вытягивается растущий монокристалл. Как видно, температуры этих процессов очень высокие, время синтеза длится долго, скорость процесса в твердой фазе очень низкая. Также надо учесть, что оксид свинца летучее вещество, поэтому кристаллы вольфрамата свинца могут иметь состав, отличающийся от стехиометрического.

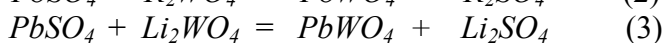
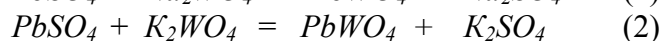
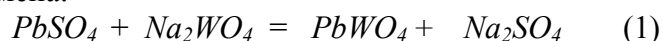
Именно по такой технологии получают по сей день монокристаллы вольфрамата свинца в: Богородицком заводе технохимических изделий в России методом Чохральского; Шанхайском институте керамики (Китай) методом Бриджмена компанией Hukukava; Институте монокристаллов (г. Харьков, Украина); ОАО «Северные кристаллы» (г. Апатиты, Мурманская обл.) в кооперации с РНЦ «Курчатовский институт».

Целью работы является разработка технологии химического синтеза из ионных расплавов многокомпонентных систем и новой технологии регенерации $PbWO_4$ из отходов производства монокристаллов.

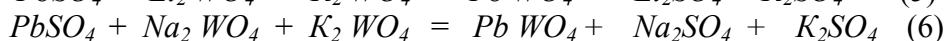
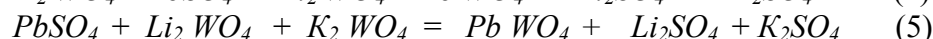
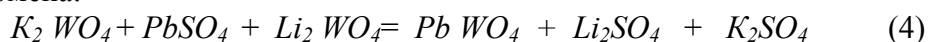
Задачами исследований являются:

1. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах: $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$.
2. Химический синтез молибдата свинца в расплавах трехкомпонентных взаимных систем $Na, Pb // SO_4, WO_4$; $K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Pb // SO_4, WO_4$.
4. Химический синтез молибдата свинца в расплавах четырехкомпонентных взаимных систем $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$.
5. Разработка низкотемпературной технологии синтеза молибдата свинца в ионных расплавах систем $Na, K, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, WO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, WO_4$.

В трехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



В четырехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



Литература

1. ECAL CMS Technical Design Report «Electromagnetic calorimeter», 14 December 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 15 December 1995.
3. Proposal for an Experiment to Measure Mixing, CP Violation and Rare Decays in Charm and Beauty Particle Decays at the Fermilab Collider – BTeV. May 2000.
4. Fujita T, Muramatsu K//Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, N. 1. P. 5-12.
5. Ekstrom., Tilley R. J.// J. Solid State Chem. 1978. Vol. 24, N. 2. P. 209-218.
6. Анненков А.Н.; Костылев В.Л.; Лигун В.Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДАТА СВИНЦА В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.

Сокурова З.А., Кочкаров Ж.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик

zaly90@mail.ru

Работа посвящена разработке низкотемпературной технологии химического синтеза молибдата свинца в ионных расплавах трехкомпонентных $Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Pb // SO_4, MoO_4$ и четырехкомпонентных $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$ взаимных систем и технологии регенерации $PbMoO_4$ из отходов производств. Предлагаемые способы синтеза молибдата свинца обеспечивают процесс при низких температурах (600-700 °С), в отличие от существующих способов, осуществляющих твердофазный синтез при 900-1200 °С в течение нескольких суток.

Наиболее предпочтительным материалом в лазерной технике, акустооптических модуляторах, дефлекторах, в ядерных устройствах и т.д. является монокристалл молибдата свинца, что обусловлено его высокими физическими и оптическими свойствами [1]. С акустооптической точки зрения, качество монокристаллов молибдата свинца превосходит кристаллы $LiNbO_3$ и уступает $\alpha-HfO_3$. Однако, процесс получения кристаллов $\alpha-HfO_3$ сравнительно трудоемкий, они легко ломаются, растворяются в воде и, следовательно, неустойчивы в сырой среде [2]. Монокристалл $PbMoO_4$ имеет удовлетворительные термомеханические свойства, легко обрабатывается, не растворяется в воде, устойчив к внешней среде, а процессы взаимодействия в нем видимых и инфракрасных лучей звуковых волн дает положительный результат.

Известен способ получения $PbMoO_4$ [3-5] путем взаимодействия растворов молибдата натрия и хорошо растворимой соли свинца с образованием молибдата свинца в виде мелкодисперсного аморфного осадка. Главным недостатком этого способа синтеза является то, что исходные вещества в зависимости от pH раствора гидролизуются, что является основным фактором образования примесей.

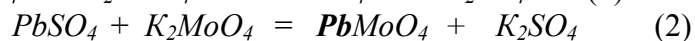
Твердофазным синтезом молибдат свинца получают по сей день спеканием оксидов свинца (II) и молибдена (VI) при температуре выше 1000 °С в течение нескольких суток [3], а затем из полученного расплава с температурой 1800 °С вытягивается растущий монокристалл. Как видно, температуры этих процессов очень высокие, время синтеза длится долго, скорость процесса в твердой фазе очень низкая. Также надо учесть, что оксид свинца летучее вещество, поэтому кристаллы молибдата свинца могут иметь состав, отличающийся от стехиометрического.

Целью работы является разработка технологии химического синтеза из ионных расплавов многокомпонентных систем и новой технологии регенерации $PbMoO_4$ из отходов производства монокристаллов.

Задачами исследований являются:

1. Изучение фазовых равновесий и характера взаимодействия компонентов в четырехкомпонентных взаимных системах: $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.
2. Химический синтез молибдата свинца в расплавах трехкомпонентных взаимных систем $Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Pb // SO_4, MoO_4$.
4. Химический синтез молибдата свинца в расплавах четырехкомпонентных взаимных систем $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.
5. Разработка низкотемпературной технологии синтеза молибдата свинца в ионных расплавах систем $Na, K, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, Na, Pb // SO_4, MoO_4$; $Li, K, Pb // SO_4, MoO_4$.

В трехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



В четырехкомпонентных взаимных системах выявлены следующие основные реакции взаимного обмена:



Литература

1. Minowa M., Itakura K., Moriyama S., Ootani W. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A.- 1992.- Vol. 320, issue 3.- P. 500-503.
2. Bonner W. A., Zydzik G. J. Growth of single crystal lead molybdate for acousto-optic applications // Journal of Crystal Growth.- 1970.- Vol. 7, issue 1.- P. 65-68.
3. Fujita T., Muramatsu K. // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, N. 1. P. 5-12.
4. Ekstrom., Tilley R. J. // J. Solid State Chem. 1978. Vol. 24, N. 2. P. 209-218.
5. Анненков А. Н.; Костылев В. Л.; Лигун В. Д. Патент № 2132417 .27.06.1999.

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Соловов Р. Д., Абхалимов Е. В., Якимова Е. Е., Ершов Б. Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

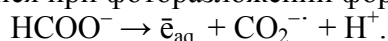
E-mail: roman_solovov@mail.ru

Наночастицы палладия обычно получают восстановлением ионных прекурсоров в жидкой среде или на твердом носителе (силикагель, цеолиты и др.). Наибольшая вариативность условий синтеза может быть достигнута в водных растворах с применением таких восстановителей как гидразин и его производные, водород, борогидрид и алюмогидрид натрия и другие [4–7]. Для таких систем характерен довольно широкий диапазон размеров образующихся НЧ. Для получения НЧ металлов платиновой группы используются также методы сонохимического, радиационно-химического и фотохимического восстановления.

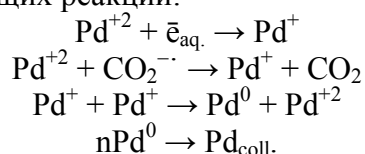
Нами была поставлена цель – разработать простые и воспроизводимые методы получения в водных растворах НЧ палладия в широком диапазоне размеров, от 2 нм до десятков нанометров. Для этого использовали УФ-излучение или молекулярный водород. В качестве стабилизирующей добавки получаемого при восстановлении ионов палладия гидрозоля применяли полифосфат натрия ((NaPO₃)_x, далее PPNa) или полиакрилат натрия ((CH₂CHCOONa)_x, далее PANA). Применение неорганического стабилизатора PPNa, обладающего высокой стойкостью к окислению по сравнению с обычно применяемыми органическими стабилизаторами, расширяет возможности изучения окислительно-восстановительных реакций с участием гидрозоля палладия. Кроме того, в рамках настоящей работы ставилась также задача создать метод контролируемого доращивания НЧ до необходимого размера в растворе того же состава. Это позволяет сопоставлять свойства однотипных гидрозолей палладия с одинаковым составом среды и частицами металла разного размера.

При фотохимическом восстановлении растворы облучали светом импульсной ксеноновой лампы высокой мощности с суммарной интенсивностью потока ультрафиолетового излучения I_{UV} = 1.0 × 10⁻³ Эйнштейн/с. Установлено, что при УФ-облучении водных растворов

комплекса палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, содержащих формиат натрия HCOONa и стабилизатор – полифосфат натрия или полиакрилат натрия, происходит образование гидрозоля палладия. В оптическом спектре при этом регистрируется появление поглощения, плавно нарастающего в область коротких длин волн и обусловленного возникающими НЧ палладия. Было установлено, что оптимальная концентрация формиата натрия должна примерно в 10 раз превышать исходное содержание ионов палладия. Отметим, что концентрация ионов палладия оказывается лимитирующим фактором восстановительного процесса, а присутствие небольшого избытка HCOONa не оказывает заметного влияния на устойчивость гидрозоля палладия. Анализ с помощью ПЭМ указывает на образование НЧ палладия преимущественно сферической формы. ПЭМ-изображения демонстрируют узкое распределение НЧ по размерам, а их средний размер возрастает при увеличении исходной концентрации восстанавливаемых ионов Pd^{+2} . Образование гидрозоля Pd происходит в реакциях восстановления ионов Pd^{+2} гидратированными электронами \bar{e}_{aq} и анион-радикалами $\text{CO}_2^{\cdot -}$, образующимися при фоторазложении формиат-ионов



Потенциалы указанных частиц (-2.7 В и -1.9 В, соответственно) достаточны для восстановления ионов Pd^{+2} ($E_0(\text{Pd}^{+2}/\text{Pd}^0) = 1.5$ В) в процессе, который условно можно выразить совокупностью следующих реакций:



Образование центров нуклеации при фотохимическом восстановлении происходит быстро и равномерно во всем объеме раствора. В дальнейшем имеет место рост НЧ в условиях постоянной относительно высокой концентрации образующихся восстановительных частиц \bar{e}_{aq} и $\text{CO}_2^{\cdot -}$.

Было исследовано влияние исходной концентрации ионов палладия на устойчивость образуемого гидрозоля. Установлено, что «критическая» концентрация, при которой НЧ металла практически полностью оседают за первые 3 ч после получения, составляет 7.5×10^{-4} моль/л. НЧ, полученные восстановлением 5.0×10^{-4} моль/л ионов Pd^{+2} , устойчивы к седиментации в течение, как минимум, двух суток. С уменьшением исходной концентрации ионов Pd^{+2} устойчивость гидрозоля повышается. Так, гидрозоль, полученный восстановлением 1.0×10^{-4} моль/л ионов Pd^{+2} , стабилен более четырех месяцев.

Установлено, что для достижения максимальной агрегативной и седиментационной устойчивости гидрозоля палладия необходим 20-кратный избыток PPNa по отношению к количеству палладия в растворе. Для PANa вполне достаточен 2.5-кратный избыток.

Статистическая обработка большого количества данных показала, что средний размер возникающих НЧ палладия возрастает строго линейно с увеличением исходной концентрации ионов Pd^{+2} в растворе. Наличие такой зависимости позволяет использовать фотохимический способ для направленного синтеза НЧ металла практически строго контролируемого размера, начиная от 2 нм и, по крайней мере, до ~ 20 нм.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку при проведении настоящих исследований (грант РФФИ № 15-03-02068 А).

Литература

1. Lewis L.N. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2692.
2. Gates B.C. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 511.
3. Nanoparticles and Catalysis / Ed. by Astruc D. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
4. Губин С.П. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 46.
5. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов. М.: ООО «Азбука-2000», 2006.
6. Ершов Б.Г. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
7. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003.

8. Ершов Б.Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. С. 313.
9. Henglein A. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 6683.
10. Nanoparticles: From Theory to Application / Ed. by Schmid G. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

СВЧ-РЕГЕНЕРАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ

Старостин К. Г., Клушин В. Н.

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
kirill@anabot.ru**

За последнее столетие мировое производство наноструктурированных адсорбентов, в частности активных углей (АУ), развивалось прогрессивно растущими темпами, достигнув к настоящему времени порядка 1250 тыс. т/год. Разработки эффективных систем регенерации наноструктурированных поглотителей обусловили широкое применение процессов угольной адсорбции и обеспечили их приемлемую рентабельность [1].

Сокращение затрат на регенерацию насыщенных АУ представляет важнейшую задачу, сопряженную с повышением эффективности реализации современных наноструктурированных поглотителей. Весьма многообещающие результаты дают исследования регенерации АУ с использованием СВЧ-технологий [2].

Выполненными нами исследованиями [3] показана принципиальная возможность эффективной регенерации с использованием СВЧ-технологии активного угля АГ-3, насыщенного бутанолом. С сопоставительной целью были проведены исследования, аналогичные названным выше, с использованием стандартной бытовой СВЧ-печи (с частотой волн 2450 МГц и мощностью магнетрона 800 Вт) для неполярного адсорбтива на примере гексана.

В результате были выявлены следующие различия. Регенерация бутанола визуально (по выделению конденсата) заканчивалась на восьмой минуте, гексана — на третьей минуте. Выход бутанола составлял 75–90%, гексана — 30–50%. Оптимальное время полной регенерации АУ, насыщенного бутанолом, 10–15 минут. Оптимальное время полной регенерации АУ, насыщенного гексаном, не устанавливали, но после получаса СВЧ-обработки АУ также восстанавливался на 100% (определялось весовым методом).

Таким образом, показано, что СВЧ-регенерация АУ, насыщенных неполярными растворителями также возможна. Низкий выход адсорбтива, в частности гексана, может быть связан с тем, что неполярные растворители прозрачны для СВЧ-волн, а значит, регенерация идет только за счет СВЧ-нагрева активного угля. Когда температура достигает критической, начинается разложение адсорбата на АУ. В то время как полярные растворители сами отлично поглощают СВЧ-волны, в результате, большая часть бутанола успевает десорбироваться до критического повышения температуры АУ. Выполнения отдельных исследований требуют вопросы установления чистоты десорбированных бутанола и гексана.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
2. Foo K.Y., Nameed B.H. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation // J. Chemical Engineering, 2012, № 192, pp. 404-409.
3. Семенищева Е.Л., Старостин К.Г., Клушин В.Н. К анализу эффективности десорбции

бутанола из активного угля с использованием СВЧ-излучения // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, т. XXVIII, № 5, с. 66-69.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

Суворов Д.С., Хайдаров Б.Б., Юдин А.Г., Кузнецов Д.В.

**ФГАОУ ВПО Национальный Исследовательский Технологический
Университет «МИСиС», Москва, Россия
suvorov8225@yandex.ru**

Данная работа посвящена получению и исследованию наноструктурных микросфер оксида алюминия, а также поиску возможного применения полученного продукта.

Для получения функциональных материалов с наноразмерной структурой крайне перспективно использовать метод распылительного пиролиза. Суть данного метода заключается в распылении солей, таких нитраты, сульфаты, ацетаты и др., в горячую зону реактора [1]. В ходе исследования была получена серия экспериментальных образцов оксида алюминия при температурах синтеза в интервале от 700 до 1200 °С с шагом 100 °С. Для получения использовались кристаллогидраты азотнокислого алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. Данная соль начинает разлагаться при 150 °С с образованием оксида алюминия Al_2O_3 , диоксида азота и кислорода соответственно. Из данных солей были получены водные растворы с концентрацией нитрата алюминия 10% по массе, что способствует наилучшим значениям удельной поверхности и хорошей выработке конечного продукта.

Метод распылительного пиролиза позволяет получать широкий спектр материалов. Возможно получение функциональных и конструкционных материалов, отдельно стоит отметить возможность получения композиционных материалов [2].

Для изучения морфологии, структуры и состава были использованы наиболее современные методы исследования функциональных наноматериалов.

Полученные порошки оксида алюминия представляют собой полые микросферы, стенки которых состоят из наночастиц, что подтверждается исследованиями методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 1 представлены СЭМ и ПЭМ изображения одного из экспериментальных образцов.

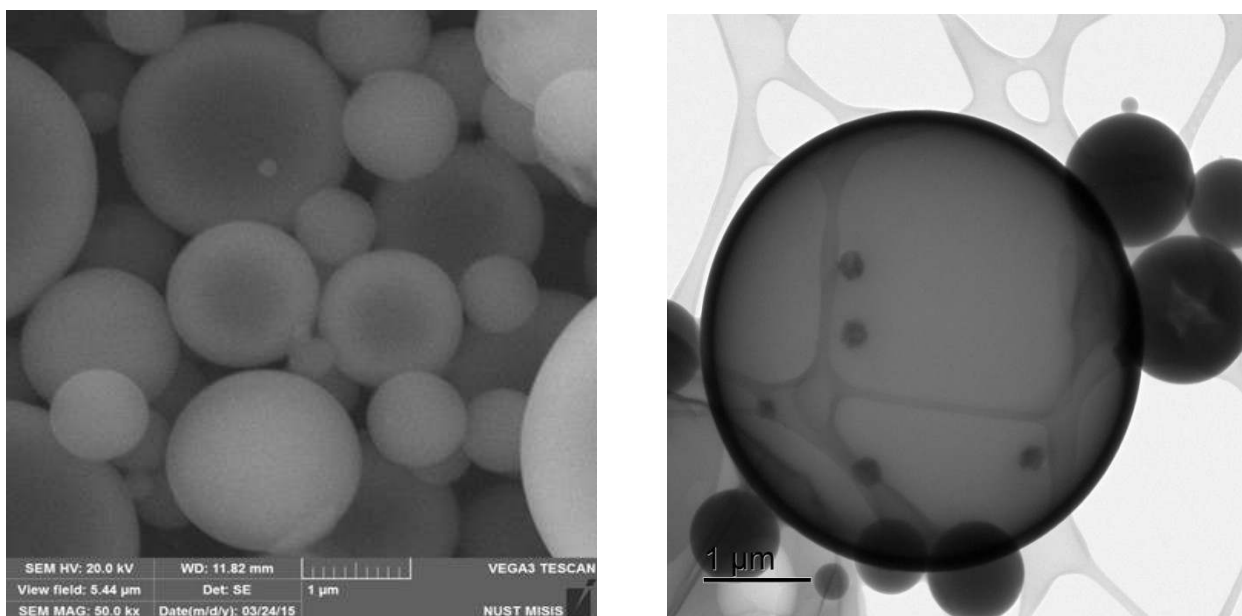


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображения образцов оксида алюминия

Был произведен анализ распределения микросфер по размерам методом лазерной дифракции и методом случайных секущих по микрофотографиям. Размер микросфер лежит в интервале от 0,5 до 15 мкм, а средний размер составляет 5 мкм. На рисунке 2 представлена гистограмма распределения микросфер по размерам для образца оксида алюминия полученного при 900 °С. Данная гистограмма была получена с помощью метода лазерной дифракции. Также были построены гистограммы распределения по микрофотографиям с помощью метода случайных секущих.

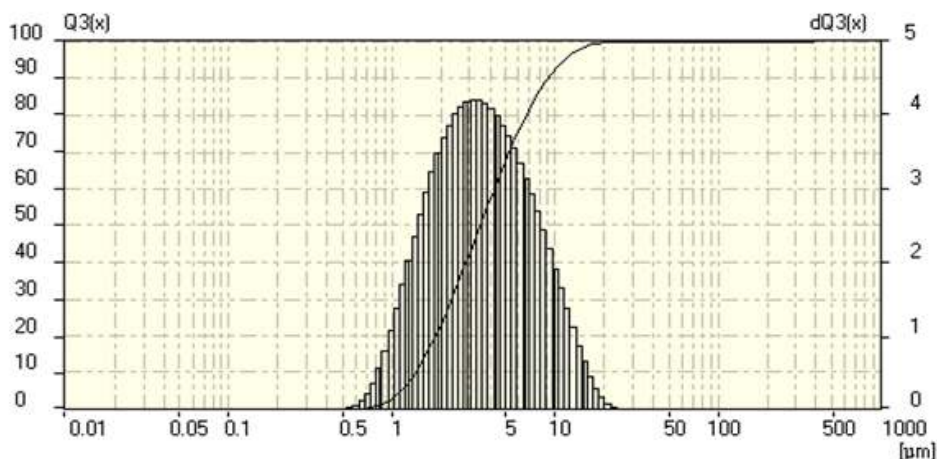


Рис. 2. Гистограмма распределения микросфер по размерам (метод лазерной дифракции)

Методом рентгеновской дифракции была изучена структура полученных образцов оксида алюминия. Также для определения качественного и количественного элементного состава экспериментальных образцов оксида алюминия был произведен микрорентгеноспектральный анализ.

Методом низкотемпературной адсорбции азота была оценена величина удельной поверхности образцов оксида алюминия, а также данная величина была рассчитана теоретически.

Выполнив исследование наноструктурных микросфер оксида алюминия, можно сделать вывод о том, что метод распылительного пиролиза является перспективным для получения функциональных наноматериалов, с целью их дальнейшего эффективного использования в различных областях. Благодаря своей структуре и свойствам микросферы оксида алюминия могут применяться, как материал для изготовления различных фильтров, а также могут быть эффективно использованы для высокотемпературной теплоизоляции.

Литература

25. Ohara Satoshi, Sato Kazuyohsi. Synthesis of ceramics composite nanoparticles by spray pyrolysis// Transaction of JWRI. –2007. - V. 36. - №2.
26. Dae Soo Jung, Seung Bin Park, Yun Chan Kang. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application // Korean Journal of Chemistry Engineering. – 2010. – V. 27. – P. 1621 – 1645.
27. Dufay B. Nanotechnology: Nanotechnology potential in the filtration industry. – 2011. – V. 11. – P. 125 – 131.

ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

Суровая В.Э.¹, Бугерко Л.Н.², Суровой Э.П.², Бин С.В.²

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия
sur.vik@mail.ru

В результате термической обработки ($T=573$ К) пленок никеля ($d = 3 - 60$ нм) в течение ($\tau = 0,05 - 3000$ мин) образуется оксид никеля (II). В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Выяснение закономерностей термостимулированных превращений наноразмерных пленок никеля представляет интерес в связи с созданием новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами востребованных в ряде областей новой техники.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($3 - 60$ нм) пленок никеля на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [1, 2, 4]. Толщину пленок никеля определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ($T=573$ К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 - 3000$ минут в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Измерения фото-ЭДС (U_{Φ}) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) [3]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами никеля, оксида никеля (II) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ($P =$

$1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [4].

При термической обработке наноразмерных пленок никеля до, в процессе и после термической обработки было установлено, что наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320 \dots 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 \dots 320$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 350$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,5$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II) [5]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок никеля основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид никеля (II).

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок никеля разной толщины до и после термообработки ($T = 573$ К) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что степень термического превращения с уменьшением толщины пленок никеля возрастает.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок никеля разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида никеля (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. По мере увеличения толщины пленок никеля наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения (рис. 1).

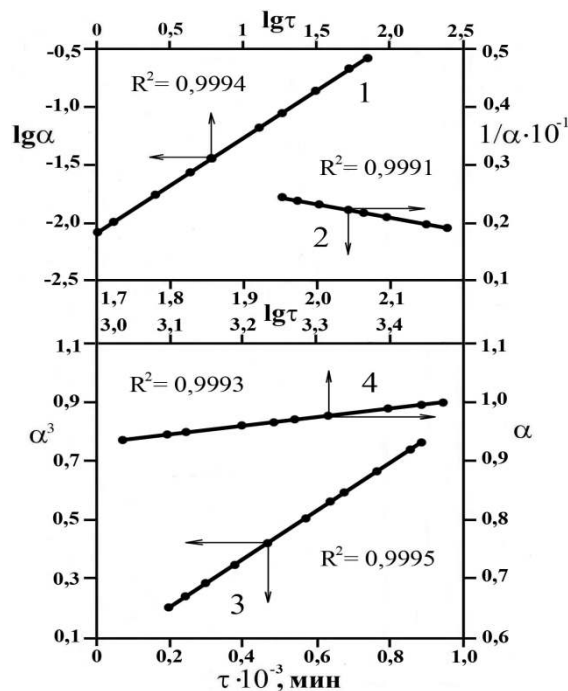


Рис.1. Кинетические кривые термического превращения пленок никеля ($d = 60$ нм) при $T = 573$ К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – кубический закон; 4 – логарифмический закон.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок никеля в процессе термообработки были измерены U_{Φ} систем Ni – NiO и КРП для пленок Ni, NiO. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Ni – NiO (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Ni – NiO (для

пленок никеля различной толщины) составляет $\sim 10^6$ В/см. Полярность $U_{\text{ф}}$ соответствует положительному знаку со стороны оксида никеля (II). Генерация $U_{\text{ф}}$ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок никеля гетеросистем Ni – NiO, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рис. 1).

Литература

28. Суrowой Э.П., Бин С.В., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 85 – 91.
29. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.
30. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азидов серебра – металл. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.
31. Суrowая В.Э., Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. – С. 173 – 178.
32. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

РЕДОКС- И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ-ПОЛИПИРРОЛ

Талагаева Н.В.^{1,2}, Золотухина Е.В.^{1,2,3}, Писарева П.А.^{2,3}, Воротынцев М.А.^{1,2,3}

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

2 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

3 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
grauerwind@mail.ru

Берлинская лазурь (PB), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, в виде пленки на поверхности электрода представляет собой электрохромный материал, что обусловлено характерными для данного неорганического соединения цветовыми переходами в окисленное (берлинский зеленый) и восстановленное (берлинский белый, PW) состояния в зависимости от направления поляризации электрода. Для увеличения срока стабильной работы такой пленки в электрохромных и сенсорных системах вводится полимерный компонент.

В настоящей работе использовались два одностадийных способа синтеза композитных пленок берлинская лазурь-полипиррол (проводящий полимер). Электрохимический способ нанесения пленки на поверхность оптически прозрачного электрода состоял в наложении двойных катодно-анодных импульсов потенциала на электрод, помещенный в смешанный раствор прекурсоров синтеза [1]. Альтернативный способ синтеза основан на прямой редокс-реакции между компонентами такого раствора и осаждении пленки на электрод, помещенный в раствор синтеза [2]. В этом случае композит PB/PPy получается в ходе взаимодействия между окислителем (эквимольная смесь солей Fe (III) и феррицианида) и восстановителем (пиррол, Py, взятый в избытке) в их смешанном разбавленном водном растворе на основе нитратного фонового электролита. Мольное соотношение реагентов в смеси $\text{Fe}^{3+}:\text{[Fe}(\text{CN})_6]^{3-}:\text{Py}$ составляло: 1:1:5; 1:1:10; 1:1:1; 1:1:2.

Целью работы являлась оптимизация процедуры синтеза для достижения высокой стабильности электрохромных свойств таких модифицированных электродов.

Стабильность электрохромного отклика пленок РВ/РРy на оптически прозрачных электродах исследовалась с применением спектроскопического метода. Редокс-переход РВ/РW в такой пленке сопровождается изменением ее окраски с синей на практически бесцветную (рис. 1). Многократное наложение циклически изменяемого потенциала приводит к прогрессирующему уменьшению как редокс-заряда в кривых ЦВА, так и степени поглощения пленки при длине волны 720 нм. Уровень стабильности такого перехода характеризовался уменьшением редокс-заряда (катодного или анодного) процесса электрохимического окисления-восстановления пленки при многократном циклировании потенциала (скорость развертки потенциала 100 мВ/с, от -0.145 В до +0.500 В). На рис. 2 изображено изменение степени стабильности пленок РВ/РРy, полученных из смешанных растворов различных концентраций, в сравнении со стабильностью пленки индивидуального компонента РВ. Деградация электрохромного отклика происходит из-за нестабильности пленки в восстановленном состоянии. Стабильность композитных пленок в 10 раз выше, чем стабильность пленок чистой РВ. Максимальный коэффициент цветоперехода составляет 9.24 для пленок, полученных редокс-синтезом в системе 1:1:10.

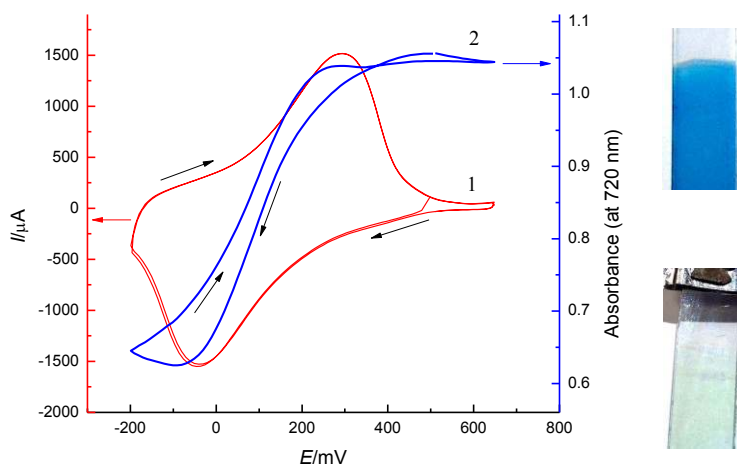


Рис. 1. Спектроэлектрохимические измерения перехода РВ/РW в пленке РВ/РРy, осажденной из раствора с мольным соотношением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{Py}$ 1: 1:10 на поверхности оптически прозрачного электрода. 1 – ЦВА-отклик пленки (100 мВ/с); 2 – изменение степени поглощения (при длине волны 720 нм) при наложении циклически изменяемого потенциала.

На фотографиях изображена композитная пленка при потенциалах -0.145 В (РW/РРy) и +0.500 В (РВ/РРy)

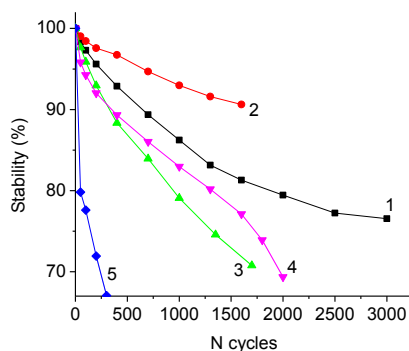


Рис. 2. Изменение степени стабильности композитных пленок РВ/РРy, осажденных из растворов с мольным соотношением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{Py}$: (1) 1:1:5; (2) 1:1:10; (3)

1:1:1;(4) 1:1:2 и пленки индивидуального компонента РВ (5) на поверхности оптически прозрачного электрода

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 2014-14-576-0056-058, соглашение 14.574.21.0004).

Литература

1. Zolotukhina E.V., Bezverkhyy I.S., Vorotyntsev M.A. // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 122. P. 247-258.
2. Talagaeva N.V., Zolotukhina E.V., Bezverkhyy I. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015. Vol. 19. Is. 9. P. 2701-2709.

ЭЛЕТРОСИНТЕЗ СИЛИЦИДА БОРА ИЗ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Тлимахова М.А., Кушхов Х.Б., Машукова Д., Этуев Х.

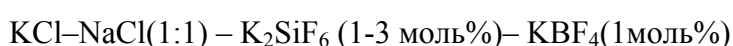
ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
etuev.hazhmuhamed@mail.ru

Перспективность силицидов как материалов современной техники связана с их высокими температурами плавления, уникальным сочетанием физико-химических свойств. Так, силициды бора обладают высокой химической стойкостью, жаростойкостью, способностью к тепловым ударам, известны своей способностью устойчивостью к окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500° . Изделия из них, приготовленные обычными методами порошковой металлургии, хорошо служат в окислительной среде при высоких температурах. Нагревательные стержни, в состав которых наряду с другим соединениями входит SiB_4 , стойки в окислительной среде при 1600°C . Полупроводниковые свойства твердого раствора бора в кремнии нашли применение при создании солнечных батарей, фотоэлементов, служащих для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Электрохимический синтез силицидов бора из хлоридно-фторидных расплавов дает возможность управления процессом синтеза и составом продукта, его дисперсностью, а также возможность получения продукта высокой чистоты. Также, электрохимический метод позволяет синтезировать силицид бора при достаточно низких температурах.

Целью данной работы является поиск условий совместного электровосстановления бора и кремния из галогенидно-оксидных расплавов.

Для проведения электрохимического синтеза боридов кремния использовали расплав состава:



Потенциостатический электролиз проводился в эвтектическом расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}(1:1)$. Источником кремния служил K_2SiF_6 , источником бора- KBF_4 . Эксперимент проводили в алундовом тигле в открытой электрохимической ячейке при температуре 750°C , при

потенциале $E = -2,6$ В в течение 60 минут. Катодом служил никелевый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм, в качестве анода использовался графитовый брусок.

При электролизе расплавленной смеси $KCl-NaCl$ с добавлением K_2SiF_6 (3 моль%) и KBF_4 (1 моль%) при потенциале $E = -2,6$ В на никелевом электроде образуется солевая «груша». Катодный осадок отмывается от солей многократной декантацией дистиллированной водой, после чего сушится и анализируется его состав.

Характеризацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа, методом сканирующей электронной микроскопии и дисперсионным методом.



Рис.1. Катодно-солевая груша, полученная электролизом расплава $KCl - NaCl$ с добавкой $K_2SiF_6 - KBF_4$ (1 мол.% - 3 моль.%) при температуре $T = 750^\circ C$, $E = -2,6$

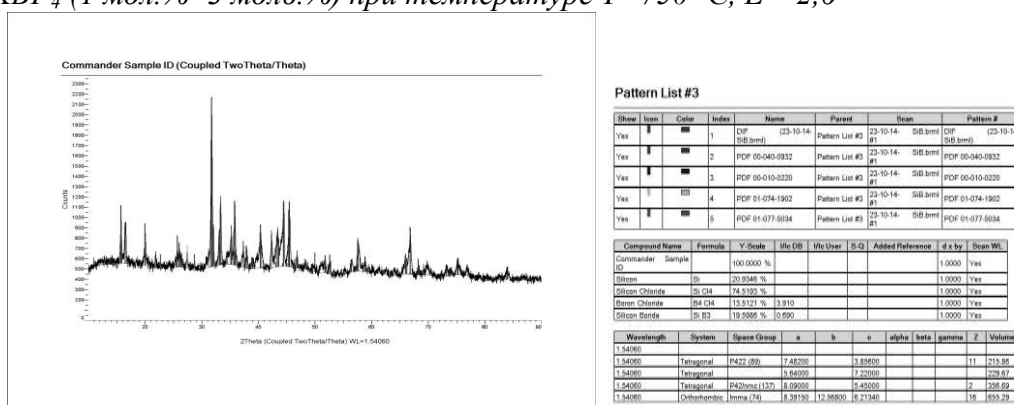


Рис.2. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава $KCl - NaCl$ с добавкой $K_2SiF_6 - KBF_4$ (1 моль% - 3 моль%), $T = 750^\circ C$, $E = -2,6$ В.

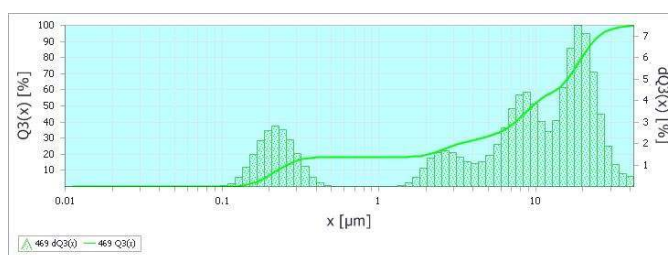


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам в катодном осадке.

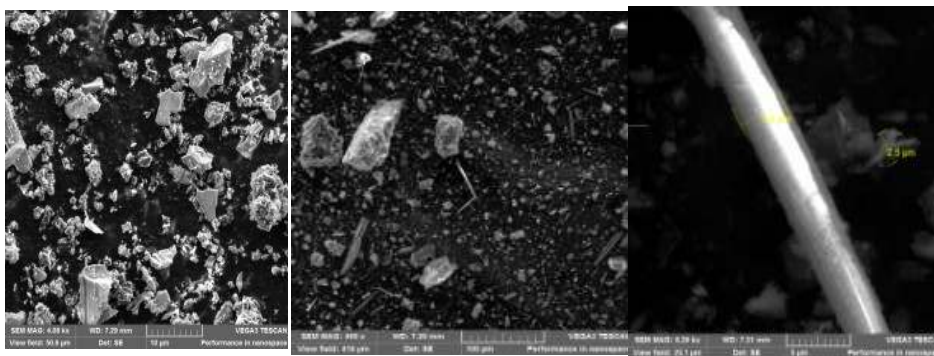


Рис.3. Микроснимки полученного образца: а) 499х; б)4080х; в) 8260х.

Литература

1. Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы. Киев. Изд-во АН УССР, 1958
2. Бор, его соединения и сплавы. Киев. Изд-во АН СССР, 1960. Авт.: Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко и др.
3. Гусева Т. М., Гольцев В. П., Ольховиков В. А. Радиационное набухание некоторых боридов переходных металлов. – «Атомная энергия», 1972, т. 33, вып. 3, с.747.
4. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.
5. Matsushita J., Komarneni S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics // Mater. Res. Bull. – 2001. – 36, No 5–6. – P. 1083–1089.

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Трофимов Д.А., Дженлода Р.Х.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
troffch@yandex.ru

В матричном синтезе различного рода наноструктур большей частью используются трековые мембраны [1]. При этом синтез, например, нанострел, нанопроволок, нанотрубок ведется напылением металлов и или полимеров на поверхность пор трековых мембран с последующим отслоением шаблона (трековой мембраны) от получаемой системы нанозлементов. Основным элементом этого синтеза – трековая мембрана (ТМ) должна обладать разнообразными, зачастую противоречивыми, свойствами. Методы химического модифицирования мембран – один из простых путей придания им требуемых физико-химических свойств.

В нашей работе [2] посвященной геометрической модификации трековых мембран с использованием метода защитного слоя было установлено, что при нанесении на поверхность в плазме тлеющего разряда 1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октэн образуется вторичный слой полимера модификатора. Данный слой образуется не только на поверхности ТМ но и по

всей глубине пор при этом внешним диаметром повторяет размеры пор исходной мембраны, внутренний диаметр изменяется от времени обработки.

В процессе работы использовались ТМ с диаметром пор от 0,02 до 3,2 мкм. В нашем случае в качестве объекта нанесения был использован перфтороктен, относящийся к группе фторуглероды – в которых все атомы водорода замещены атомами фтора. Фторуглероды отличаются от соответствующих углеводородов большей плотностью и, как правило, более низкими значениями температуры кипения, насыщенные фторуглероды устойчивы к действию кислот, щелочей, окислителей; при нагревании выше 600-800°С. Фторуглероды – диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве искусственной крови.

Для получения вторичной структуры нами использовалась полимеризация в низкотемпературной плазме. Мембрана помещалась на нижний электрод, реактор вакуумировался, устанавливался постоянный ток мономера в систему и подвалось напряжение. Обработка проводилась в различных временных интервалах.

После обработки были сняты микрофотографии поверхности из которых следует, что при малых временах обработки низкотемпературной плазмой происходит образование вторичной структуры в виде фторполимерных нанотрубок. При увеличении времени обработки до 20 мин поверхность обрабатываемой мембраны полностью покрывалась слоем полимера. Для отделения полученных нанотрубок от матрицы возможно использовать щелочное травление, в процессе которого матрица, ТМ, полностью растворится.

Поэтому предлагается использовать трековые нанофильтрационные мембраны как основу для получения нано структур, в частности нано трубок с известным диаметром. В связи с определенностью свойств и формы, а так же возможностью модификации ТМ могут являться достаточно интересной матрицей для получения вторичных структур на их основе.

Литература

1. Martin Ch.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. // Science. V.266, p.1961-1967.
2. Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Y., Schué F. Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H,1H,2H-perfluoro-1-octene monomer // Journal of Membrane Science. 2009. Vol. 326, P. 265.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия
kat15ka@mail.ru

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Микроэмульсии могут применяться в таких областях как нефтедобыча, гидрофобизация поверхностей в строительстве, темплатный синтез наночастиц, разделение веществ в аналитической химии, жидкостная и мембранная экстракция, микроэмульсионная полимеризация, как среды для ферментативных реакций. Микроэмульсии могут служить носителями для адресной доставки лекарственных веществ. Чтобы оценить перспективность применения микроэмульсий для адресной доставки лекарственных веществ (drug delivery), было проанализировано количество публикаций,

представленных в базе данных ScienceDirect за 2000-2014 годы. Выбирались публикации, которые соответствуют комбинациям слов microemulsion + drug delivery и lecithin+drug delivery в названии, аннотации и ключевых словах.

Данные представлены на рис.1.

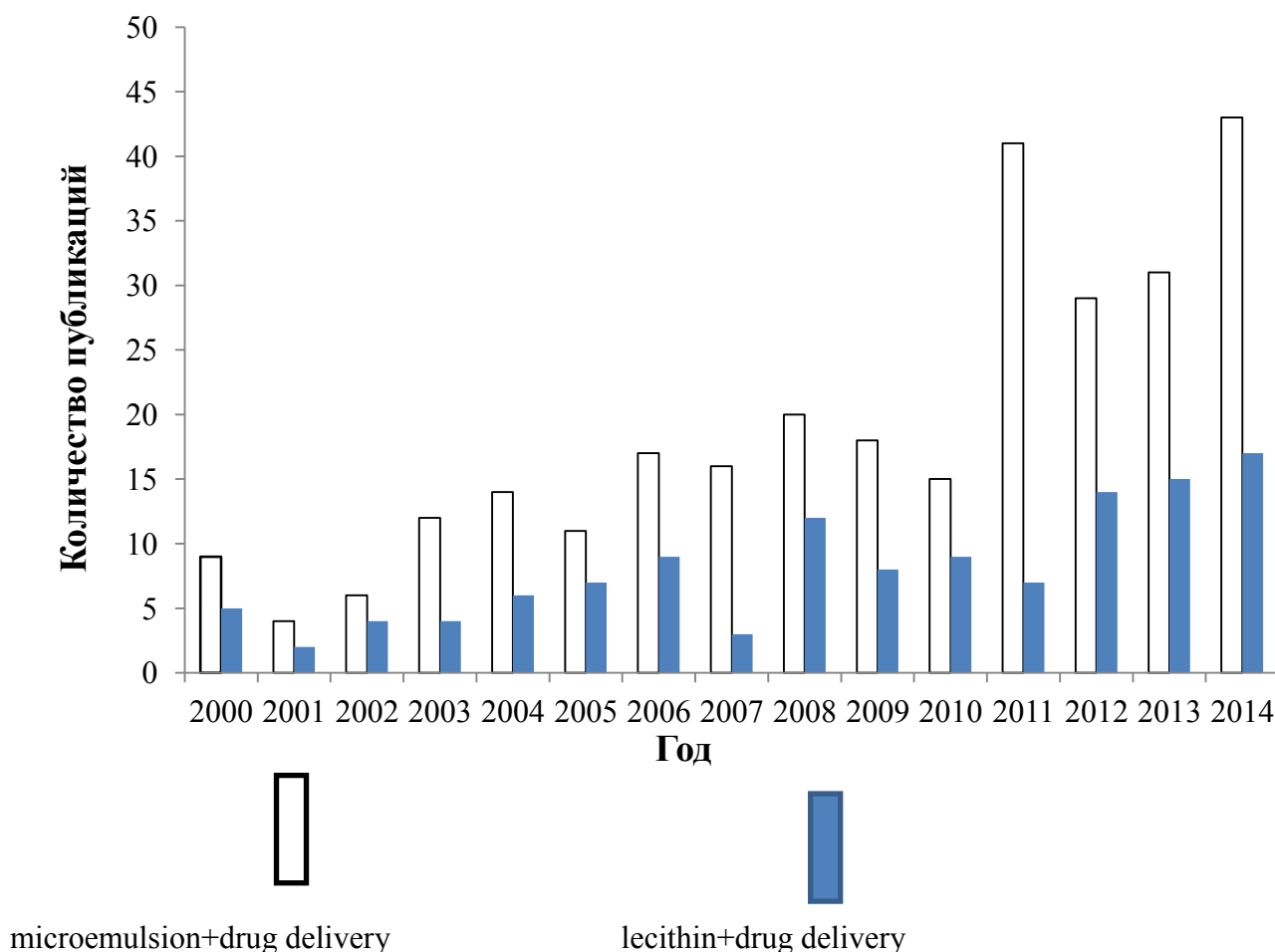


Рис.1. Динамика публикаций по данным анализа базы ScienceDirect

Лецитин является наиболее известным из природных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Он широко распространен в живой природе, так как является одним из основных структурных компонентов липидного матрикса биологических мембран. Лецитин находит применение в пищевой промышленности, косметике, фармакологии и биотехнологии в качестве эффективного диспергирующего и эмульгирующего агента.

Микроэмульсии на основе лецитина как наноструктурированные среды для адресной доставки лекарственных веществ обладают следующими достоинствами:

- возможность одновременно включать в состав микроэмульсии гидрофильные и гидрофобные лекарственные вещества, в том числе плохо растворимые в воде;
- содержание не токсичного ПАВ - лецитина;
- стабильность и простота получения систем.

Целью работы является создание микроэмульсионных систем на основе лецитина для медицинского применения.

Разрабатываемые микроэмульсии лецитина должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) высокая солубилизационная емкость по воде, чтобы обеспечить максимальную солубилизацию водорастворимых лекарственных веществ;
- 2) частичная или полная замена вазелинового масла на растительное;
- 3) все компоненты должны использоваться в медицине и косметике;

4) невысокая стоимость основных компонентов.

В системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствии соПАВ, лецитин не образует микроэмульсии. Для тройных систем лецитин – алифатический углеводородный растворитель – вода характерно образование других наноструктур – лиотропных жидких кристаллов и лецитиновых органогелей [1]. Отметим, что известные микроэмульсии лецитина содержат в качестве соПАВ токсичные компоненты, например, бутанол [2], что неприемлемо для создания медицинских композиций.

С учетом изложенных выше требований была получена новая микроэмульсионная система, содержащая лецитин, вазелиновое масло, натуральное жирное растительное масло, натуральное эфирное масло и олеиновую кислоту в качестве соПАВ. Выбор растительных масел обусловлен такими их свойствами, как нетоксичность, гипоаллергенность, отсутствие раздражающего действия на кожу, успокаивающий, антиоксидантный, регенерирующий, солнцезащитный и противовоспалительный эффекты. Была изучена солюбилизационная емкость микроэмульсии по воде при различном содержании компонентов органической фазы и определен оптимальный состав микроэмульсии. По своей структуре микроэмульсия является обратной («вода в масле»). Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии был определен методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Полученная микроэмульсия может использоваться как основа для создания медицинских и косметических средств.

Литература

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015. Т.10.№7-8.С.5-14
2. Malmsten Martin. Microemulsions in Pharmaceuticals. In Handbook of Microemulsion Science and Technology ed. By Promod Kumar, Mittal K.L. // Marcel Dekker Inc., 1999. P. 755-771.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тузов А.Ю., Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л.

**ГНЦ РФ АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»,
г. Москва
cool.tuzov2012@yandex.ru**

Целью работы было исследование характеристик получаемых плазменной переконденсацией нанодисперсных порошков боридов алюминия, определение возможности их использования в ВЭМ с целью привлечения внимания разработчиков ВЭМ к этим продуктам, позволяющим повысить энергетическую эффективность композиций. Созданная в АО ГНИИХТЭОС установка позволяет получать бориды алюминия до нескольких сотен кг в год, причем бориды алюминия представляют собой смесь различных боридов и сплавов бора с алюминием.

Были исследованы три образца бориды алюминия: БА-34, БА-43 и БА-62. Найденные значения содержания алюминия, удельной поверхности и теплоты сгорания, определенные с помощью калориметра С-200 фирмы ИКА, приведены в таблице.

Таблица 1. Характеристики боридов алюминия.

Образец	Содержание Al, %	Удельная поверхность, м ² /г	Теплота сгорания, кДж/л
БА-34	34,0	16,0	98500
БА-43	43,0	23,0	101900
БА-62	62,0	19,0	87800

С целью определения активности синтезированных нанодисперсных боридов алюминия нами было проведено исследование свойств композитов, полученных на основе стехиометрической смеси наноразмерных порошков боридов алюминия, а также нано-алюминия, бора и фторопласта Ф-42В (ФП) при нагреве в аргоне до температур 600-800°С. Термогравиметрическое исследование композитов показало, что их термодеструкция довольно значительно отличается от термодеструкции фторполимера Ф-42В. По сравнению с композитами на основе нано-алюминия и нано-бора композиты на основе нано-боридов алюминия и Ф-42В имеют температуру начала разложения ниже на 30-100°С, причем чем больше содержание алюминия в бориде алюминия, тем раньше начинается разложение. Композиты БА/ФП имеют более широкий интервал наибольшей скорости потери массы. Кроме того, потеря массы сопровождается двумя, а в случае БА-62, тремя экзотермическими процессами.

Таким образом все композиты начинают разлагаться при температуре на 20-50°С ниже температуры начала разложения Ф-42В, что свидетельствует о начале взаимодействия наноразмерных порошков металлов с фторопластом уже в интервале температур 350-400°С. В интервале 420-520°С в реакцию успевает вступить до 40-42% Ф-42В, остальная часть деполимеризуется, не успев вступить в реакцию. Активность металлов в исследованном интервале температур примерно одинакова.

Было проведено исследование скорости горения композитов на основе нанопорошков алюминия и боридов алюминия с фторопластом при их стехиометрическом соотношении. Исходные композиты загружались в трубки с внутренним диаметром 10 мм длиной 120 мм. Инициирование проводилось электрическим нагревом нихромовой нити. Скорость процесса измерялась по регистрации свечения продуктов реакции с помощью световодов. Состав н-Ал/ФП горит в режиме взрывного горения с достижением скорости более 300 м/с. Состав н-БА-62/ФП горит с вдвое меньшей скоростью 150 м/с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что смеси наноразмерных порошков бора и алюминия, а также наноразмерные порошки боридов алюминия представляют большой интерес в качестве компонентов высокоэнергетических композиционных материалов, позволяющих повысить их энергетическую эффективность.

НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ДИКЕТОСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
antupikov@mail.ru

β -дикетоны являются широко распространёнными хелатирующими лигандами. Они часто применяются для получения комплексов и координационных соединений металлов. Особый интерес представляют дикетонатные комплексы редкоземельных металлов, поскольку они обладают более интенсивной катионной люминесценцией по сравнению с неорганическими производными лантаноидов [1].

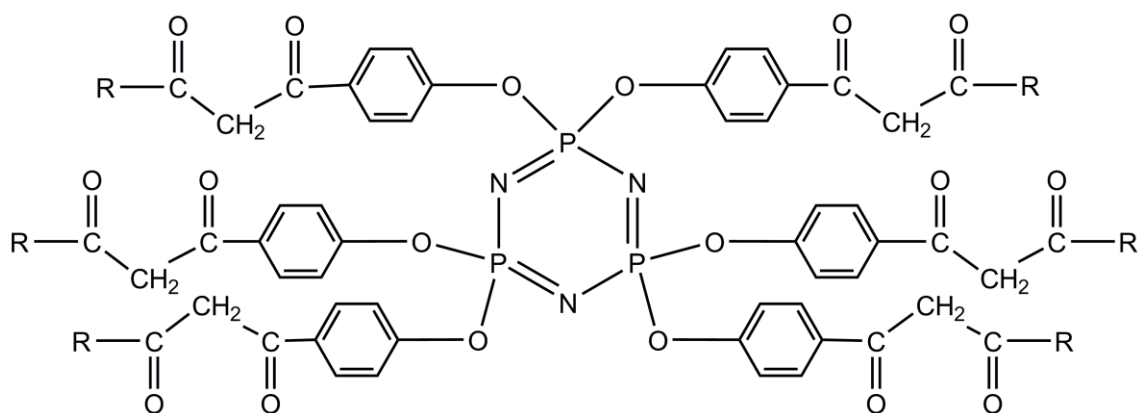
Координационные соединения на основе β -дикетонов часто используются в лазерах, что позволяет переходить в синюю и даже фиолетовую области света. Это позволяет значительно увеличивать мощность лазерной установки [2].

В свою очередь, фосфазены обладают уникальными свойствами, такими как негорючесть и огнестойкость [3], устойчивость к световому излучению в видимом и УФ диапазонах, гибкость и эластичность при низких температурах, устойчивость к гидролизу, различным органическим растворителям и маслам.

Фосфазены применяются в различных областях науки и техники таких как биомедицина, электроника, оптика, в качестве термостойких смазок, антипиреновых модификаторов полимеров [3-5].

Совмещая фосфазены с дикето-соединениями возможно получение наноразмерных материалов с уникальными свойствами. Фосфазеновая составляющая придаёт веществам повышенную устойчивость к высоким температурам, биоинертность, а так же устойчивость к световому излучению. Дикето-составляющая, в свою очередь, даёт возможность образовывать комплексные соединения. Термостойкие комплексные соединения на основе фосфазенов могут найти применение в электротехнике, авиа- и космической отраслях. Биоинертные комплексы имеют перспективы применения в химиотерапии при лечении онкобольных.

В представленной работе были разработаны и синтезированы новые наноразмерные комплексообразующие частицы на основе циклотрифосфазена, содержащие бета-дикетогруппы следующего строения:



где R = CH₃, C₆H₅ или CF₃

Рис. 1. Структурная формула полученных соединений.

Было исследовано влияние условий протекания реакции на синтезируемый продукт, подобраны оптимальные условия синтеза. Были разработаны различные методы получения

вещества, из которых выделили методику с наибольшим выходом целевого продукта. Все соединения охарактеризованы посредством протонной и фосфорной ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

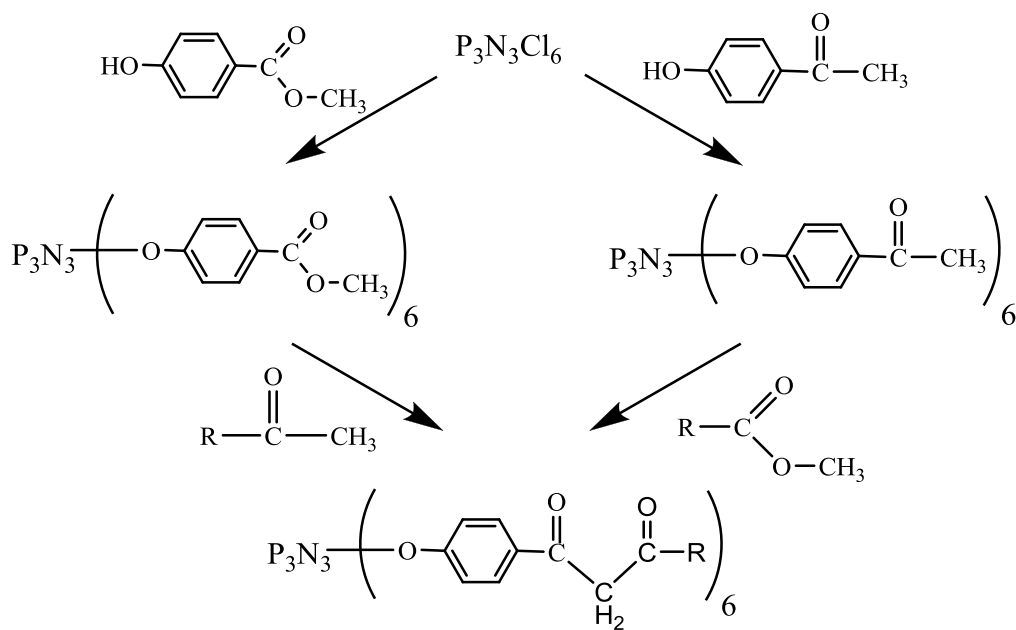


Рис. 2. Схема синтеза фосфазенсодержащих лигандов

Дальнейшее исследование подразумевает получение на основе указанных веществ комплексных соединений с широким спектром металлов и исследование люминесцентных, гидрофобных свойств и адгезионной способности к стеклянным и металлическим поверхностям, а так же получение высокомолекулярных соединений, в том числе полимеров для получения плёнок.

Литература

1. Vigato P. A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of diketone or diketophenol ligands and related complexes // *Coord. Chem. Rev.*, 253, 2009, 1099–1201.
2. Shahi P.K., Singh A.K., Rai S.B., Ullrich B. Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications // *Sensors and Actuators: A Physical* 2014
3. Huan Liu, Xiaodong Wang, Dezhen Wu Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability // *Thermochimica Acta*, 607, 2015, 60–73.
4. Чуев В.П., Гапочкина Л.Л., Бузов А.А., Киреев В.В. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии // *Материалы в стоматологии*, 2010, №3, С. 94-96.
5. Jiamei Zhua, Weimin Liub, Rizhi Chua, Xianliang Meng, Tribological properties of linear phosphazene oligomers as lubricants // *Tribology International*, 40, 2007, 10-14.

НЕАДДИТИВНЫЙ РОСТ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННОЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ

Уваров С. В., Лорян В. Э., Уваров В. И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук
uvar@ism.ac.ru

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам содержащих поры нанометрового и субнанометрового размера и обладающие высокой термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1].

Исследован синтез новых nano структурных пористых материалов (мембран) с восстановительной стадией на основе порошков сплава ПТЮ (95%Ni- 5% Al) +Co3O4, методом СВС в режиме теплового взрыва в вакууме с улучшенными эксплуатационными свойствами для генерирования водородсодержащего газа при высокоэффективной реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ без нанесения дорогостоящих каталитических слоев активных компонентов.

Для синтеза мембран порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al2O3 в течение 1 часа. Готовую шихту засыпали в графитовую разборную пресс-форму, имеющую технологические зазоры для откачки примесных газов и паров жидкой фазы, прессовали при давлении $p = 15$ МПа, закрывали, помещали в вакуумную печь лабораторного стенда, и температуру шихты довели до температуры самовоспламенения, далее происходило самопроизвольное горение шихты. Микроструктура излома мембраны, синтезированной из смеси на основе порошков сплав ПТЮ (95%Ni- 5% Al) +Co3O4, представлена на рис. 1

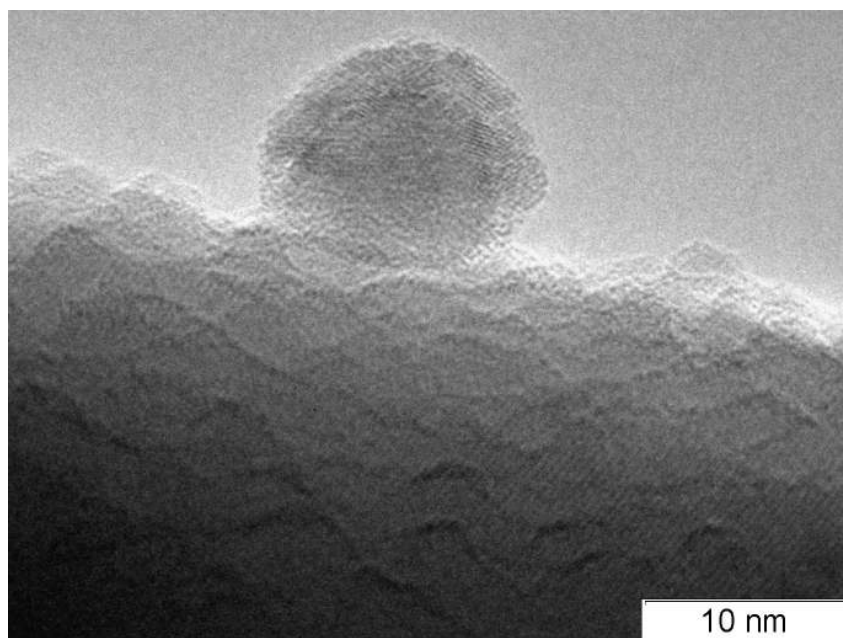


Рис. 1. Металлическая частица Ni-Co на поверхности γ -Al₂O₃.

Как видно из данных ПЭМ (рис. 1), в процессе синтеза мембраны, элементы Ni и Co образуют частицы сплава, покрывающие поверхность более крупных частиц γ -Al₂O₃. Размеры обнаруженных частиц Ni-Co составляют 10-20 нм.

Определены размеры открытых пор, полученных образцов керамических мембран с помощью ртутного поромера по ГОСТ 26849-86. Размеры пор составляли $2 \div 3,5$ мкм. Величина открытых пор - это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость). Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 42%. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие фаз Ni, Co и Al₂O₃.

Испытание каталитической активности и проницаемости проводилось на оригинальных лабораторных каталитических установках с использованием трубчатой и дисковой мембранах. Анализ газообразных продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии и ИК-спектроскопии в режиме "on-line" с помощью газового хроматографа "LXM-80" и газоанализатора "Riken-Keiky". На изготовленном конверторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ:



Обнаружен неаддитивный рост каталитической активности нанопористой керамической мембраны. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на мембранах с восстановительной стадией Ni-Co₃O₄-Al составляла 95% и значительно превышает значения конверсии на мембранах, синтезированных из металлических порошков Ni-Co-Al и содержащие дорогостоящие каталитические слои активного компонента (палладий).

Литература

1. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. Отв. Редактор А. Б. Ярославцев. -М: Научный мир, 2014.-456 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ РОДИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет имени

М.И. Платова (НПИ)

nikita.faddeev@yandex.ru

Электрохимическое диспергирование металлов представляет собой перспективный метод получения наноразмерных частиц металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе. Ранее метод электрохимического диспергирования был применен для синтеза композиционных металл-углеродных материалов на основе наночастиц платины [1], оксида никеля [2] и оксида олова [3], которые проявили хорошие электрохимические свойства в соответствующих процессах.

В настоящей работе метод электрохимического диспергирования был применен к получению родий-углеродных композиционных материалов. Наноразмерные частицы Rh находят применение в ряде каталитических реакций, таких как гидрирование [4], окисление монооксида углерода [5]. Кроме того Rh/C и PtRh/C системы являются перспективными катализаторами процессов, протекающих в низкотемпературных топливных элементах [6].

Для синтеза Rh/C композиционного материала два родиевых электрода помещали в суспензию углеродной сажи Vulcan XC-72 в водном растворе хлорида натрия. На электроды подавали переменный импульсный ток промышленной частоты плотностью 1 А/см². Под действием переменного тока происходило диспергирование родиевых электродов до

наноразмерных частиц родия. Содержание родия в Rh/C системе контролировали продолжительностью синтеза, предварительно установив скорость накопления дисперсного продукта в исследуемых условиях синтеза, которая составила 2 мг/см² ч. По окончании синтеза полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С до постоянной массы.

Рентгеноструктурные исследования синтезированного композиционного материала (рис. 1) показали наличие пиков в интервале 40-90 градусов, характерных для металлического родия, средний размер кристаллитов которого, рассчитанный по формуле Шеррера составил 5 нм.

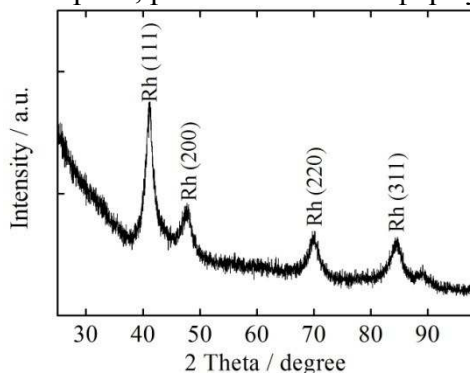


Рис. 1. Рентгенограмма Rh/C композиционного материала, полученного путем электрохимического диспергирования родия. Содержание родия – 25%

Каталитические свойства полученного Rh/C композиционного материала были исследованы в процессах электрохимического окисления метанола и этанола в кислой среде. Циклическая вольтамперограмма Rh/C катализатора в фоновом электролите 0,5М H₂SO₄, измеренная в области потенциалов 0,05 – 1,3 В (RHE) (рис. 2) демонстрирует характерные для металлов группы области: на анодной ветви ЦВА в области потенциалов 0,05 – 0,2 В – десорбция водорода, 0,5 – 1,3 В – адсорбция кислорода; на катодной ветви ЦВА наблюдается в достаточно широкой области потенциалов по сравнению с Pt процесс десорбции кислорода – вплоть до E = 0,2 В и процесс адсорбции водорода в области потенциалов 0,2 – 0,05 В.

Как показано на рис. 2 в присутствии в составе электролита метанола или этанола на анодном ходе кривой наблюдается повышение значения тока в области потенциалов ≈0,3 – 1,0 В, что соответствует процессам окисления спиртов на Rh.

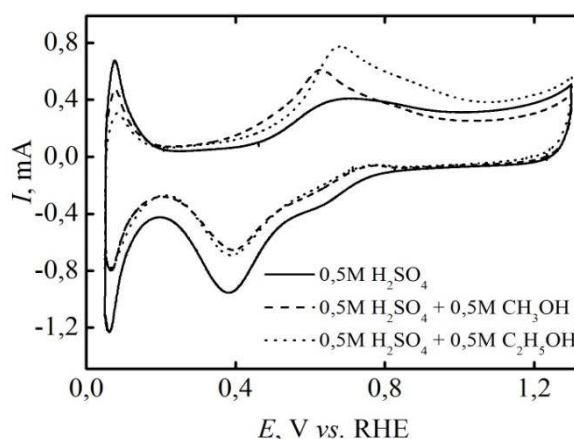


Рис. 2. ЦВА Rh/C катализатора в 0,5М H₂SO₄ и в растворах метанола и этанола. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с

Таким образом, метод электрохимического диспергирования металлов позволяет получать Rh/C материал, размер кристаллитов родия в котором составляет 5 нм. Показана электрокаталитическая активность синтезированного Rh/C в анодных процессах окисления

спиртов, что позволяет сделать вывод о возможных перспективах его использования в PtRh/C каталитических системах.

Литература

33. Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Kudryavtsev Y.D., Dkhil B., Smirnova N.V. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // *Appl Catal A: General*. 2012. Vol. 431–432. P. 120–125.
34. Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Yu.I., Kukushkina Yu.A., Smirnova N.V. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application // *Electrochim Acta*. 2013. Vol. 114. P. 356–362.
35. Kuriganova A.B., Smirnova N.V. Pt-SnOx/C composite material for electrocatalysis. *Mendeleev Commun*. 2014. Vol. 24. P. 351-352.
36. Park K.H., Jang K., Kim H.J., Son S.U. Near-monodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: the shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2007. Vol. 56. P. 1152–1155.
37. Park J.Y., Zhang Y., Grass M., Zhang T.F., Somorjain G.A. Tuning of Catalytic CO Oxidation by Changing Composition of Rh–Pt Bimetallic Nanoparticles // *Nano. Lett*. 2008. Vol. 8. P. 673-677.
38. Uribe-Godínez J., García-Montalvo V., Jiménez-Sandoval O. Development of Ir-based and Rh-based catalyst electrodes for PEM fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. P. 7680-7683.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

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

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань,
Россия
katrin-vv@mail.ru

Многокомпонентные оксидные системы традиционно получают соосаждением из растворов соединений или механическим смешением. К недостаткам таких методов получения можно отнести плохую воспроизводимость физико-химических свойств. Перспективным альтернативным подходом может являться электрохимический синтез, обеспечивающий простоту, доступность и экологическую безопасность. Электрохимические методы позволяют осуществлять разнообразные электрохимические реакции в растворах, например, анодное окисление металлов с образованием ультрадисперсных порошков или без участия материала электродов в окислительно-восстановительных процессах [1-2].

Целью исследования является синтез и исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц системы $Al_2O_3-ZrO_2$ электрохимическим способом.

Синтез прекурсоров проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере. В качестве электролита использовали раствор хлорида натрия, цирконий (IV). Содержание оксида циркония регулировали за счет объемного содержания раствора $Zr(NO_3)_4$ вводимого в электролит.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа EVEX Mini SEM SX-3000. Для определения дисперсного состава осадка использовали прибор Mastersizer 2000, Malvern. Рентгенографический анализ выполняли методом порошковой дифрактометрии на приборе D2 PHASER, Bruker.

Исследования кинетики созревания в маточном растворе гидроксида, полученного электрохимическим методом, представляющем собой систему $\text{Al(III)-Zr(IV)-H}_2\text{O-OH}$, выявило, что формирование бинарных гидроксидов и оксидов - сложный многостадийный процесс [1, 3-4]. Первые три стадии - гидролиз, конденсация и агрегация частиц – являются общими. Дальнейшие превращения частиц дисперсной фазы определяются химическими свойствами системы, а также условиями осаждения и старения.

Исследование свойств, полученных образцов, методом электронной микроскопии, выявило, что морфология и размеры частиц зависят от режима получения и меняются в процессе созревания осадка. Было установлено, что образцы, высушенные при 80°C аморфизованы, в то время как прокаливание при 550°C позволяет существенно повысить степень кристалличности отдельных частиц. Средний размер частиц находится – в пределах 20-50 нм (рис.1). Частицы имеют сфероподобный вид и развитую поверхность, склонны образовывать отдельные «агрегаты» произвольной формы, размер которых лежит в широких пределах – 100 - 1000 нм.

Фазовый состав и степень кристалличности образцов также зависят от условий электролиза. Изменения фазового состава связаны с кристаллизационными процессами, протекающими непосредственно во время электролиза, и при созревании осадка в маточном растворе.



Рис. 1. Микрофотография образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Согласно проведенным исследованиям, полученные образцы системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ представлены фазами бемита и байерита. В них также присутствует фаза кристаллического оксида циркония и некоторая доля аморфной фазы, сохраняющейся после высокотемпературной обработки систем, что подтверждает метастабильный характер осадков. Наноразмерный уровень частиц ZrO_2 предопределяется коллоидным характером прекурсора. В то время как индивидуальный диоксид циркония неустойчив к фазовому переходу $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ и теряет тетрагональную фазу при нагревании до 900°C , наноразмерные частицы фазы $t\text{-ZrO}_2$, рассредоточенные в алюмосодержащей матрице, демонстрируют стабильность вплоть до 1250°C .

Таким образом, экспериментально установлена возможность управления размером и фазовым составом прекурсоров в процессе их синтеза при воздействии постоянного электрического тока. Показано, что синтезированные алюмоциркониевые системы, полученные в ходе электрохимического процесса, характеризуются в 1,5-2 раза меньшими размерами, чем сформированные химическим способом, что и определяет их дальнейшее поведение при повышенных температурах. Показано, что синтезированные алюмоциркониевые системы формируют тетрагональную фазу в широком диапазоне температур.

Литература

1. Иванова А.С. Высокодисперсные цирконийсодержащие оксидные системы: синтез, свойства, применение // Кинетика и катализ. 2001. Т.42. №3. С.394-405.
2. Dresvyannikov A. F., Petrova E. V., Tsyganova M. A. Physical and Chemical Properties of Nano Sized Aluminum Hydroxide and Oxide Particles Obtained by the Electrochemical Method // Russian Journal of Physical Chemistry. 2010. Vol.84. №4. P.727-732.
3. M. Starowicz, P. Starowicz, B. Stypyla Alumina-based nanoparticles obtained by anodic dissolution of Al in electrolytes with alcohol solvents // J Solid State Electrochem. 2014. Vol.18. P.3065-3071.
4. Романова Р.Г., Петрова Е.В. Фазовый состав нанокристаллических алюмоциркониевых оксидов, полученных электрохимическим соосаждением // Журнал физической химии. 2006. Т.80. №6. С.1-7.

СОЗДАНИЕ ОГНЕСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Хоанг Тхань Хай, Серцова А.А., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
kostroma12@gmail.com

Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы находят широкое применение благодаря наличию ряда уникальных характеристик: высокой адгезии к различным наполнителям, стойкости к действию щелочей и кислот, теплостойкости, способности отверждаться при атмосферном давлении с незначительной усадкой [1]. Чаще всего эпоксидная смола используется в качестве связующего материала. В таком случае высокие пожаробезопасные и эксплуатационные характеристики обеспечивает армирующий наполнитель (минеральные, стеклянные, углеродные порошки или волокна) [2,3].

Композиции на основе эпоксидной смолы используются в качестве индивидуальных материалов для изготовления различных изделий [1]. Использование эпоксидных олигомеров в таком виде имеет существенное ограничение – высокую пожароопасность композиций и низкую стойкость к горению. Кислородный индекс (КИ) эпоксидной смолы не превышает 19%, следовательно, эпоксидная смола в чистом горит на воздухе. Кроме того, такие композиции горят с образованием большого количества токсичных веществ: CO, HCl, HCN, NO₂, SO₂, акролеин, бензол и пр. [4].

Существует несколько основных подходов решения данной проблемы, эффективным является введение наполнителей – антипиренов (замедлителей горения). Для обеспечения огнестойкости композиты на основе эпоксидных смол, используют различные антипирены, например: галогенсодержащие, азотсодержащие, фосфорсодержащие соединения, гидроксиды, соли. Снижение горючести материала не всегда означает снижение его пожароопасности. Так использование галогенсодержащих антипиренов (**полибромдифенилоксид, хлорпарафины и пр.**) способствует снижению горючести, но пожароопасность изделий с такими добавки только увеличивается, т.к. в процессе горения галогенсодержащие антипирены выделяют большое количество токсичных веществ. Более эффективными с точки зрения снижения пожарной опасности являются фосфорсодержащие и металлсодержащие антипирены [5].

Известно, что не только природа наполнителя, но и его дисперсность оказывает влияние на свойства полимерных материалов [6]. Различные наночастицы используются для улучшения характеристик композиций на основе эпоксидной смолы [7].

В работе в качестве добавки, снижающей горючесть композиции, использовали наночастицы бората цинка ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) со средним размером частиц 80 ± 20 нм. Наночастицы бората цинка были получены методом контролируемого осаждения из раствора с последующим выдерживанием осадка при температуре выше 80°C по методике ранее разработанной на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева [8].

В работе получены композиции следующего состава: эпоксидная смола (ЭД-20) 59 масс.%, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМЕГФА) 38,8 масс.%, катализатор диметилбензантрацен (ДМБА) 0,2 масс.%, наполнитель – наночастицы бората цинка (БЦ) 2 масс.%. Композиции получали путем последовательного смешения компонентов: смола – замедлитель горения – наполнитель. Полученные составы заливали в формы и проводили отверждение при температуре 70-120 в течение 5 часов.

Равномерное распределение добавки в полимерной матрице – необходимое условие создания качественных композиционных материалов и волокон. Для обеспечения равномерного распределения наночастиц бората цинка в матрице эпоксидной смолы использовали различные подходы.

В дальнейшем в работе планируется: улучшить распределение за счет модификации поверхности наночастиц бората цинка кремнийсодержащими соединениями, увеличить огнестойкость за счет синергетического эффекта различных типов замедлителей горения, изменить параметры отверждения (температуру и время) изменив природу отвердителя.

Огне- и термостойкие характеристики композитов на основе эпоксидных смол, содержащих частицы соединений металлов, будут получены по результатам определения кислородного индекса скорости горения, определения величины карбонизированного остатка и пр. в соответствии с ГОСТ.

Литература

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. Mercedes Gomez-Mares, Alessandro Tugnoli, Gabriele Landucci, Federica Barontini, Valerio Cozzani Behavior of intumescent epoxy resins in fireproofing applications // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 97, September 2012, Pages 99-108.
3. Артеменко С.Е., Демидова С.А., Кадыкова Ю.А., Улегин С.В. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы// Пластические массы, 2013, № 2. - С. 31-33.
4. Сарманаев С.Х., Башарин В.А., Толкач П.Г., Шербашов К.А. Токсико-химическое поражение на пожаре // Токсикология, Том 16, 2015, с.434-442.
5. Кулезнев П. В., Балакин В. М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов // Пластические массы. - 2012. - № 9. - С. 8-9.
6. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов// Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с.78-85.
7. Сидоров О.И., Осавчук А.Н., Матвеев А.А., Меркулов В. М., Наумов С.П., Антонов

- Ф.Ф., Сидорова Н. И., Журба А.А., Осипчик В.С., Юртов Е.В., Серцова А.А., Ивашкина В.Н. Модификация эпоксиполимеров нанокремнеземом // Пластические массы. - 2013. - № 10. - С. 42-45.
8. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.. Получение наночастиц бората цинка // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2013, Т. XXVII, № 6, с. 107-109.

ВНЕДРЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Худеев И. И., Цыганков П. Ю., Иванов С. И.

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

illarionkhudeev@mail.ru

Актуальной задачей в настоящее время является создание новых типов накопителей энергии, обладающих большой электрической емкостью. Существующие накопители энергии имеют существенный недостаток – низкое значение отношения электрической емкости к весу самого накопителя. В данной работе будет рассмотрен процесс внедрения углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели с целью получения материалов для суперконденсаторов [1].

Углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве накопителей энергии, благодаря высокой площади удельной поверхности (до 1500 м² /г). Для использования углеродных нанотрубок в этой области необходимо структурировать их таким образом, чтобы все они были замкнуты между собой и могли быть представлены в виде единой обкладки конденсатора.

Авторским коллективом предлагается два подхода с использованием неорганического аэрогеля на основе диоксида кремния, с помощью которых можно решить задачу структуризации и фиксации в заданном положении углеродных нанотрубок. Неорганический аэрогель выступает в роли диэлектрика между проводящими нанотрубками и в роли «жесткой» структуры, которая удерживает нанотрубки в заданном положении. Кроме этого, за счет высокой пористости и низкой плотности аэрогеля, новый материал получается легким, что увеличивает значение отношения электрической емкости к весу материала.

Первый подход заключается во внедрении углеродных нанотрубок на стадии получения золь. Это достигается добавлением суспензии углеродных нанотрубок (НТ) в изопропиловом спирте с добавлением поверхностно активного вещества (ПАВ) в золь. После этого золь помещается в магнитное поле, создаваемое соленоидом (обеспечение прямых линий магнитного поля). При действии магнитного поля происходит процесс гелеобразования, что позволяет зафиксировать углеродные нанотрубки в заданном положении. После проводится процесс старения гелей и их последующая сверхкритическая сушка (СКС).

Известно также, что параллельно ориентированные углеродные нанотрубки в виде «леса» вырастают на поверхности плоских подложек, на которые нанесён тонкий слой катализатора, как раз на этом основан второй подход по созданию функциональных материалов [2]. Второй подход заключается во внедрении ионов кобальта и молибдена (центров роста углеродных нанотрубок) в аэрогель с последующим проращиванием

углеродных нанотрубок в порах аэрогеля. Ионы молибдена внедряются на этапе получения геля, так как молибден образует растворимое соединение с 0,5 М раствором гидроксида аммония – гелирующим агентом. В свою очередь ионы кобальта внедряются после процесса гелеобразования, выдерживанием гелей в растворе нитрата кобальта в изопропиловом спирте в течение 96 часов. После образцы загружаются в специальный реактор, где проходит процесс производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов.

Магнитное поле, используемое в первом подходе, создаётся с помощью соленоида собственной конструкции – рис. 1. Соленоид – это катушка индуктивности в виде намотанного на цилиндрическую поверхность изолированного проводника, по которому течёт электрический ток. Электрический ток в обмотке создаёт в окружающем пространстве магнитное поле соленоида.

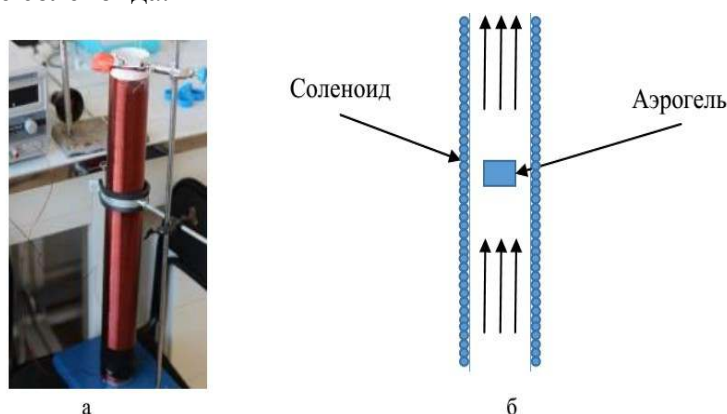


Рис. 1. а) внешний вид соленоида; б) схема установки

На рис. 2. представлена фотография образцов функционального материала с добавлением нанотрубок на стадии золь, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно, нанотрубки равномерно распределены по объёму и не спутываются в клубки.

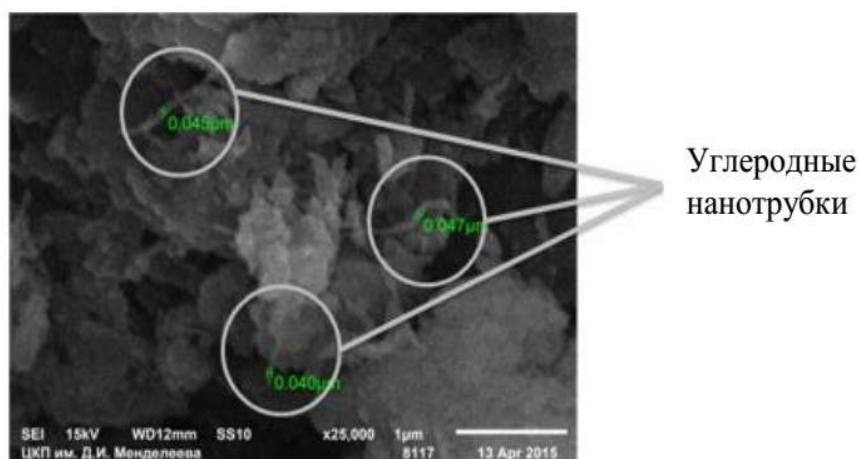


Рис. 2. Снимок кремниевого аэрогеля с загрузкой нанотрубок в 30% масс.

Основной задачей данной работы было внедрение и ориентирование углеродных НТ в структуре аэрогеля на основе ТЭОС. Разработанные способы внедрения углеродных нанотрубок в кремниевые аэрогели позволяют добиться равномерного распределения нанотрубок внутри аэрогеля. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение

свойств полученного функционального материала, будет определена электроёмкость полученных образцов.

Литература

1. Wei Y-Z, Fang B, Iwasa S, Kumagai M. A novel electrode material for electric doublelayer capacitors. J Power Sources 2005; 141(2):386-391.
2. Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays // Carbon, 2006, vol.44, p.2822-2832.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Цагова Д.М., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Мирзоева Ф.Ю., Рахаева М.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
(КБГУ), г.Нальчик, Россия
fatima.kuchmezova.86@mail.ru

Одним из перспективных и малоизученных способов осаждения наноструктурированных пленок и покрытий металлоподобных тугоплавких соединений является метод электрохимического синтеза. Этот метод позволяет получать чистые продукты синтеза из значительно загрязненных исходных и доступных веществ. Метод может быть использован для нанесения равномерных беспористых износостойких и коррозионностойких пленок и покрытий на различные материалы и изделия сложной конфигурации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Первые работы в этом направлении были выполнены Кушховым Х.Б., Шаповалом В.И. с сотрудниками [1-3]. В работах Штерна с сотрудниками [4] электроосаждение покрытий карбидов тугоплавких металлов осуществляли из фторидных расплавов (KF-LiF, NaF-KF, NaF-LiF, LiF-NaF-KF), содержащего карбонат калия и вольфрамат натрия. Из литературных данных нам не известны работы по электроосаждению покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама.

Поэтому целью настоящей работы является поиск условий электроосаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические подложки из ионных расплавов в виде наноструктурированных пленок и покрытий.

Процесс нанесения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама включает в себя соосаждение на металлической подложке, являющейся катодом, молибдена, вольфрама и углерода при одновременном восстановлении молибдат-, вольфрамат-, карбонат-ионов в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$. Взаимодействие элементов происходит на атомарном уровне с образованием $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ и последующей электрокристаллизацией в виде наноструктурированных пленок (покрытий).

Нами были изучены влияния состава электролизной ванны (концентрации молибдата, вольфрамата и карбоната лития), температуры электролиза, катодной плотности тока и продолжительности электролиза на состав и структуру пленок и покрытий.

Электроосаждение наноструктурированных пленок и покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама осуществляли из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов следующего состава, моль%: Na_2WO_4 (46,25 - 97,0) – Na_2MoO_4 (0 - 46,75) – Li_2WO_4 (1,5 - 5,0) – Li_2MoO_4 (0 - 1,0) – Li_2CO_3 (1,0 - 5,0). В расплавах с высоким содержанием вольфрамата натрия (92 % и выше) и не содержащих одновременно молибдат лития и натрия электроосаждение пленок и покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена не происходит, так как скорость коррозии стальной подложки выше, чем скорость осаждения

КОРУНДОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Чан Т.Т.З.¹, Попова Н.А.¹, Файков П.П.¹, Жариков Е.В.¹, Бармин А.А.², Иванов А.В.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»
bluestar_1987qn@yahoo.com

Корундовая керамика обладает сравнительно низкой температурой синтеза и хорошими механическими свойствами. Как и другие виды керамики, хрупкость корундовой керамики ограничивает ее применение в технологии и промышленности. Углеродные нанотрубки (УНТ) хорошо известны как материал с низкой плотностью, превосходной прочностью, высоким модулем упругости (примерно 1.8 ТПа) и химической инертностью [1].

Многие исследования подтвердили, что композиты, содержащие УНТ, имеют повышенные механические свойства [2]. Наши предыдущие работы подтвердили, что введение УНТ в корундовый композит уменьшает плотность композита, одновременно увеличивая его прочность и трещиностойкость [3].

В данной работе, продолжая разрабатывать оптимальный метод синтеза композита на основе корунда с углеродными нанотрубками, проводились исследования по получению образцов методом искрового плазменного спекания с высоким содержанием УНТ (от 10% об. до 40% об.). Исходные составы для получения композита представляют собой смесь порошка α -Al₂O₃ (с размером частиц 1- 1.5 мкм) и многослойных УНТ (производства фирмы Bayer-ФРГ) полученных из углеводородно-водородной газовой смеси. Использовалась многоэтапная техника приготовления порошка композита. На первом этапе проводилось прокаливание нанотрубок с целью избавления от примесей в исходном депозите. Следующим этапом была диспергация нанотрубок в растворе поливинилового спирта с применением ультразвуковой обработки. Обработанные нанотрубки и порошок корунда были смешаны в планетарной мельнице и высушены. Сушка проводилась путем одновременного нагревания и инфракрасного облучения с постоянным перемешиванием. Высушенный и гомогенизированный порошок был подвергнут искровому плазменному спеканию. Спекание проводилось в вакууме или в атмосфере инертного газа аргона при скорости нагрева 200-400 °С/мин, максимальная температура нагрева составила 1500-1600 °С в течение трех минут.

Литература

- 1 Falvo M. R., et al., Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, Nature, 1997, Vol. 389, P. 582-584.
2. Ahmad I., et al., Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations Composites Science and Technology 2010, Vol. 70, P.1199–1206.
3. Жариков Е. В., Зараменских К. С., Попова Н. А., Файков П. П., и др., Композиционный материал на основе корунда, армированного углеродными нанотрубками, Стекло и керамика, 2011, № 3, с. 12-16.

ВЛИЯНИЕ Ni И Mo НА СТРУКТУРУ, СОСТАВ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti – Cr – N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ARC- PVD

Черногор А.В., Блинков И.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Россия
av_chernogor@live.com

Возможности традиционных материалов в современной промышленности и технологиях практически исчерпаны. Усилия учёных направлены на разработку новых материалов, полученных нетрадиционными методами, которые позволяют при минимальных затратах увеличить свойства материалов. К одним из таких методов относится синтез наноструктурных покрытий ионно-плазменным вакуумно-дуговым осаждением, известный также как arc – PVD.

В данной работе для формирования покрытий методом arc-PVD была выбрана система Ti – Cr – N, которая характеризуется высокой твёрдостью [1, 2] и коэффициентом трения 0,6 [3]. Придание необходим трибологических свойств осуществлялось путём введения в состав покрытия Mo, поскольку в процессе окисления его соединений происходит образование фаз с низкой сдвиговой прочностью [4]. Повышение физико-механических свойств осуществлялось за счёт Ni, который образует аморфный слой вокруг нитридных зёрен и препятствует их дальнейшему росту [5].

В результате были получены многослойные покрытия с периодом модуляции 69 нм и 48 нм для Ti – Cr – Ni – N и Ti – Cr – Ni – Mo – N соответственно. Помимо этого все образцы характеризуются плотной укладкой слоёв и сцеплением на границе подложка – основа (рис. 1).

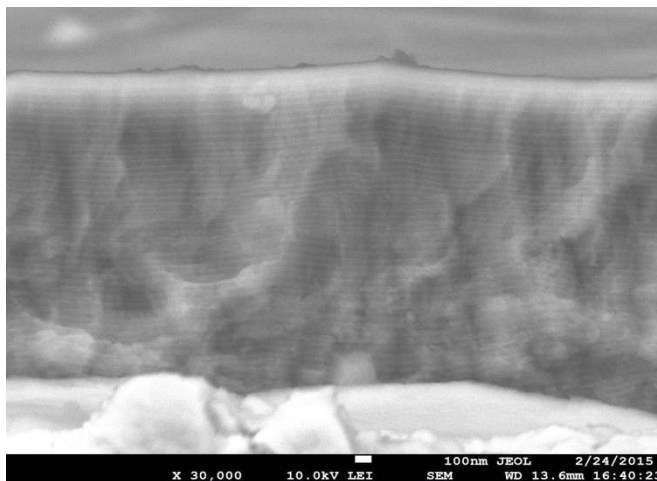


Рис. 1. Поперечное сечение образца серии № 3 системы Ti – Cr – Ni – Mo – N

Основным элементом во всех покрытиях является хром с его концентрацией более 30 ат.% и титан с содержанием в покрытии 20 ат.% в системе Ti – Cr – Ni и 5 – 7 ат.% в системе Ti – Cr – Ni – Mo. Согласно результатам фазового анализа, состав покрытий первой системы соответствует фазам TiCrN₂ и Cr₂N. Введение молибдена помимо данных двух фаз приводит к образованию Mo₂N. Никель и его характерные соединения не обнаруживаются, что свидетельствует об его рентгеноаморфности.

Согласно результатам микроиндентирования (таблица 1), все покрытия характеризуются повышенными значениями твёрдости более 30 ГПа. Максимальные

значения лежат в области супертвёрдых покрытий и составляют 55 ГПа и 42 ГПа, что реализовано за счёт получения нанокристаллических нитридных зёрен, измельчённых аморфным никелем. Разрушение покрытий системы Ti – Cr – Ni – Mo – N происходит по когезионному механизму, и полное истирание (Lc₃) наступает при нагрузках более 90 ГПа. По результатам трибологических испытаний (550 °С, на воздухе) износ покрытий заключается в истирании незначительного по толщине поверхностного слоя покрытия с глубиной дорожки трения меньше, чем величина выступов шероховатости покрытия. Молибден способствует снижению коэффициента трения с 0,55 – 0,6 до значений 0,41 – 0,45.

Таблица 1 – Физико-механические и трибологические свойства покрытий

№	H, ГПа	E, ГПа	W _{pl} , %	Коэффициент трения
1	30	380	67	0,60
2	55	600	40	0,56
3	32	450	57	0,42
4	32	400	63	0,45
5	42	443	46	0,46

Литература

39. Akbarzadeh A., Shafyei A., Salimijazi H.R. Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr) N Coatings Deposited by Cathodic ARC Evaporation // *International Journal of Engineering*. 2014. V.27. P. 1127-1132.
40. Nainaparampil Z. Zabinski J.S., Korenyi-Both A. Formation and characterization of multiphase film properties of (Ti – Cr)N formed by cathodic arc deposition // *Thin Solid Films*. 1998. V.333. P. 88-94.
41. Ezazi M.A., Quazi M.M., Zalnezhad E. Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075T6 by magnetron sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings // *Ceramics International*. 2014. V.40. P. 15603-15615.
42. Solak, N., Ustel, F., Urgan, M., Aydin, S., Cakir, A.F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2003. V.174-175. P.713-719.
43. Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride // *Surface & Coatings Technology*. 2014. V.260. P. 186-197.

АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Чернышева М.Г.¹, Бадун Г.А.¹, Соболева О.А.¹, Егоров А.В.¹, Ксенофонтов А.Л.²

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

¹Химический факультет, Москва, Россия

²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского МГУ, Москва, Россия

masha.chernysheva@gmail.com

Углеродные наноматериалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки, оксид графена) находят новые применения в различных областях, в том числе в медицине. Исследование взаимодействия указанных материалов с синтетическими и природными полимерами является важной задачей. В работе исследована нековалентная модификация триблоксополимером этиленоксида и пропиленоксида (плюронином Р123) наноалмазов, углеродных нанотрубок и оксида графена. Для определения количественных характеристик связывания плюроника с указанными материалами использовали меченный тритием препарат, полученный с помощью метода термической активации [1]. Найдена изотерма адсорбции плюроника Р123 на исследуемых наноматериалах, десорбционный эксперимент с использованием различных десорбирующих растворов позволил определить прочность связывания плюроника. Показано, что модификация углеродных наноматериалов плюронином приводит к изменению размера частиц в растворе и влияет на устойчивость водных суспензий.

Известно, что синтетические полимеры, содержащие в своем составе полиэтиленоксидные звенья, влияют на адсорбцию белков плазмы крови на различных материалах [2]. В работе проведено изучение адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на поверхности оксида графена, а также оксида графена, имеющего разную степень модификации плюронином. Количество связанного с оксидом графена плюроника определяли по его радиоактивности, а количество адсорбированного белка - по изменению его концентрации в растворе, которую определяли по методу Брэдфорд. Оказалось, что адсорбция белка зависела от степени модификации оксида графена: для немодифицированного плюронином оксида графена адсорбция БСА составила 4.2 ± 0.2 г/г; при степени модификации 1 мкмоль плюроника на 1 г оксида графена адсорбция БСА возрастала до 6.5 ± 0.5 г/г, а при дальнейшем увеличении поверхностной концентрации плюроника снижалась и при концентрации плюроника 100 мкмоль/г не отличалась от немодифицированного оксида графена.

Применили метод тритиевой планиграфии [3] для оценки плотности упаковки молекул белка в адсорбционном слое и обнаружения изменения структуры молекул в адсорбционном слое при адсорбции БСА на обычном и модифицированном плюронином оксиде графена. Эксперименты проводили для оксида графена немодифицированного плюронином, и оксида графена с поверхностной концентрацией плюроника 1 и 100 мкмоль/г. После адсорбции белка на оксиде графена препараты обрабатывали атомами трития, полученными при термической диссоциации на вольфрамовой проволоке (2000 К). После очистки от лабильной метки (третия в функциональных группах) белок подвергали тотальному кислотному гидролизу, проводили аминокислотный анализ и определяли удельную радиоактивность аминокислот. Найдено, что удельная радиоактивность белка была меньше у всех препаратов, полученных при адсорбции БСА на модифицированном оксиде графена. Наименьшая удельная радиоактивность была зафиксирована для препаратов с «удельной модификацией» 1 мкмоль/г, когда наблюдалось максимальное количество молекул белка в адсорбционном слое. Однако и при степени модификации оксида графена 100 мкмоль/г, когда количество белка в адсорбционном слое было таким же, как и у немодифицированного препарата, удельная радиоактивность аминокислотных остатков была намного ниже, чем для немодифицированного оксида графена. Было обнаружено, что с увеличением степени

модификации оксида графена изменялось распределение трития по аминокислотным остаткам белка – возрастало его содержание в гидрофобных остатках.

Наблюдаемые эффекты говорят о том, что при низкой степени модификации оксида графена плуроник способствует связыванию белка с оксидом графена. Незначительное различие в распределении трития по аминокислотным остаткам говорит о том, что при этом не происходит существенного изменения конформации молекул. При высоком содержании плуроника в оксиде графена молекулы БСА претерпевают изменение своей структуры, глобула частично разворачивается, что приводит к увеличению доступности гидрофобных остатков (увеличению их радиоактивности) и уменьшению количества молекул белка в адсорбционном слое.

Результаты работы показывают, что плуроник активно взаимодействует с белком, звенья полимера «обвивают» белок, что приводит сильному уменьшению доступности белка атомам трития. Взаимодействие БСА как с исходным, так и с модифицированным оксидом графена настолько велико, что приводит к полной необратимости его адсорбции.

Для исходного оксида графена и оксида графена с адсорбированным БСА и плуроником (100 мкмоль/г)-БСА были получены ПЭМ изображения, которые показали, что при адсорбции БСА на поверхности оксида графена образуется достаточно ровное покрытие поверхности. В присутствии плуроника «дефекты» в слоях оксида графена были заполнены веществом, напоминая по форме дендриты. Результаты ПЭМ подтверждают предположение о влиянии плуроника на состояние белка на поверхности оксида графена.

Полученные результаты показывают перспективность создания биосовместимых препаратов с контролируемыми свойствами на основе наноуглеродных носителей, модифицированных плурониками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 14-03-00280-а.

Литература

1. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. Increase in the specific radioactivity of tritium-labeled compounds obtained by tritium thermal activation method. // *Radiochimica Acta*. 2012. V.100. P. 401-408.
2. Jeon S.I., Lee J.H., Andrade J.D., De Gennes P.G. Protein-surface interactions in the presence of polyethylene oxide. I. Simplified theory // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 142. P. 149-158.
3. Баратова Л.А., Богачева Е.Н., Гольданский В.И., Колб В.А., Спириин А.С., Шишков А.В. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. М. Наука. 1999. 175 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ФЕМОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

Шахгильдян Г.Ю.¹, Липатьев А.С.¹, Липатьева Т.О.¹, Лотарев С.В.¹, Федотов С.С.¹,
Попова В.В.¹, Казанский П.Г.^{1,2}, Сигаев В.Н.¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия

² Университет Саутгемптона, Саутгемптон, Великобритания
lipatievas@yandex.ru

Фосфатные стекла, содержащие наночастицы серебра, обладая высокими значениями нелинейной восприимчивости третьего порядка, рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания полностью оптических интегральных схем и оптоэлектронных устройств [1,2]. При введении наночастиц металлов в стекломатрицу у стекла проявляется широкая полоса поглощения света в видимом диапазоне, обусловленная явлением поверхностного плазмонного резонанса. Перспективным направлением с точки зрения создания оптической памяти на основе стекла оказалось локальное формирование под действием фемтосекундного лазерного излучения ИК диапазона в объеме фосфатного стекла нанокластеров серебра Ag_m^+ ($m < 10$), которые обладают люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении в УФ диапазоне и генерацией третьей гармоники [3,4].

В данной работе исследованы режимы локального лазерного облучения фосфатных стекол фемтосекундным лазерным пучком, позволяющие выделить наночастицы серебра. Исследовано влияние таких параметров лазерного излучения, как энергия, длительность импульса и частота следования импульсов на размер сформированных наночастиц Ag, который был определен на основе спектров поглощения облученной микрообласти. Впервые с применением системы микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence показано, что в объеме фосфатного стекла одновременно с наночастицами серебра возможно с помощью лазерного облучения сформировать двулучепреломление, зависящее от поляризации падающего лазерного пучка. Полученный результат требует дальнейших исследований и расширяет возможности использования фосфатных стекол с наночастицами серебра в качестве оптического носителя информации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-31587).

Литература

44. Hamanaka Y., Nakamura A., Omi S., Del Fatti N., Vallee F., Flytzanis C. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass // Applied physics letters. 1999. Vol. 75. Iss. 12, P. 1712-1714.
45. Chakraborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // Journal of materials science. 1998. Vol. 33. Iss. 9. P. 2235-2249.
46. Canioni L., Bellec M., Royon A., Bousquet B., Cardinal, T. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Optics letters. 2008. Vol. 33. Iss. 4. P. 360-362.
47. Marquestaut N., Petit Y., Royon A., Mounaix P., Cardinal T., Canioni L. Three - Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography // Advanced Functional Materials. 2014. Vol. 24. Iss. 37. P. 5824-5832.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗУ ФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ

Шведова М.А., Волкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st050476@student.spbu.ru

Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ, YAG), благодаря своим уникальным оптическим и механическим свойствам нашла применение в лазерных установках, инфракрасных стеклах, защитных покрытиях, люминофорах, сцинтилляторах и многих других устройствах [1].

В настоящее время формованную керамику состава ИАГ получают либо из оксидов алюминия и иттрия методом твердофазного синтеза, при высоких температурах и давлениях, либо из порошков-прекурсоров ИАГ, которые преимущественно синтезируют из солей соответствующих металлов различными методами. Твердофазный метод имеет некоторые недостатки, которые не всегда позволяют получать наноразмерные композитные материалы высокой степени чистоты, гомогенности, плотности и т.п. [2, 3]. Более перспективным для синтеза формованной керамики с заданными свойствами на основе системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ представляется золь-гель метод. При этом важно располагать информацией о коллоидно-химических свойствах используемых оксидов, которые обуславливают особенности структурирования системы в процессе золь-гель перехода, и, следовательно, характеристики получаемых композиционных материалов [4].

В связи с этим в данной работе были исследованы адсорбционные и электрокинетические свойства оксида иттрия, агрегативная устойчивость его гидрозолей на фоне растворов NaCl (10^{-3} – 1 М) при различных значениях pH, а также осуществлен золь-гель синтез композитных гелей, ксерогелей и керамики на основе системы $Y_2O_3-Al_2O_3$. Информация о коллоидно-химическом поведении оксида алюминия представлена в работах [5, 6]. Объектами исследования и прекурсорами к золь-гель синтезу служили коммерческие порошки оксидов иттрия (Вектон, Россия) и алюминия (Alu C, Degussa, Германия) (величины удельной поверхности $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $95 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно), порошок синтезированного оксида иттрия ($17 \text{ м}^2/\text{г}$), а также порошок ксерогеля Al_2O_3 .

Исследование агрегативной устойчивости водных дисперсий Y_2O_3 в растворах NaCl показали, что при естественном значении pH золь ведет себя как типичная ионостабилизированная система. При pH более 6.9 во всем исследованном диапазоне концентраций растворов NaCl система агрегативно неустойчива. Анализ результатов определения электроповерхностных характеристик оксида иттрия показал, что величины pH_{тнз} (точки нулевого заряда) и pH_{изт} (изоэлектрической точки) совпадают в пределах погрешности эксперимента и составляют 7.8 ± 0.1 единиц pH для обоих образцов Y_2O_3 .

Также был осуществлен синтез формованных ксерогелей в виде штабиков - возможных матриц для получения ИАГ-керамики спеканием. Для этого на основе концентрированных водных золь-гелей оксидов в щелочной среде были получены композиционные гели с различным содержанием $Y_2O_3:Al_2O_3$. Выбор pH гелирования был обусловлен необходимостью предотвратить седиментацию крупных частиц Y_2O_3 , что возможно, благодаря образованию структурированной системы – единой вязкой матрицы - при значениях pH > 8. Условия термообработки образцов были выбраны на основании данных ТГ-ДСК анализа, и осуществляли ее поэтапно в интервале температур 60 – 1200 °С. При этом контролировали изменение фазового состава, целостность, структурные и физические свойства синтезируемых образцов.

Рентгенофазовый анализ образцов на основе системы $Y_2O_3 - Al_2O_3$ показал, что при 37.5 мол.% Y_2O_3 в исходной смеси фаза ИАГ появляется при температуре 1200 °С наряду с

фазами моноклинного алюмината иттрия (ИАМ) и иттрий-алюминиевого перовскита (ИАП), причем ее содержание выше в случае использования в качестве прекурсора синтезированного оксида иттрия. При повышении доли оксида иттрия до 46.7 мол.% в системе преимущественно присутствуют фазы ИАМ и Y_2O_3 (1200 °С). Установлено, что заметное увеличение значений кажущейся плотности компактов наблюдается в диапазоне температур от 900 °С к 1200 °С, а величины удельной поверхности уменьшаются по мере постепенного спекания образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Литература

48. Ikesue, A., Aung, Y.L. Synthesis and performance of advanced ceramic lasers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 1936-1944.
49. Tsai, M.S., Fu, W. C., Wu, W.C., Chen C. H., Yang, C.H. Effect of the aluminum source on the formation of yttrium aluminum garnet (YAG) powder via solid state reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 455. P. 461-464.
50. Нейман, А.Я., Ткаченко, Е.В., Квичко, Л.А. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия // *Неорганическая химия*. 1980. Т. 25. № 9. С. 2340–2345.
51. Кошечкина, Е.Д., Шапругин, В.В., Волкова, А.В. Золь-гель синтез прочных компактов на основе нанопорошка алюмомагниевого шпинели для получения поликристаллической АМШ керамики методом спекания / *Материалы девятого всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых: Наука и инновации в технических университетах, Санкт-Петербург, 27 – 30 октября, 2015 г. – СПб.: «Издательство политехнического университета»*. 2015. с. 101 – 102.
52. Volkova, A.V., Molodkina, L.M., Golikova, E.V., Ermakova, L.E., Bogdanova, N.F. Aggregation stability of a positively charged $\gamma-Al_2O_3$ sol prepared from an air-dry nanopowder // *Colloid Journal*. 2014. Vol. 76. P. 395-407.
53. Volkova, A.V., Ermakova, L.E., Golikova, E.V., Bogdanova, N.F. Electrokinetic properties of aluminium oxide nanodispersions in NaCl solutions // *Colloid Journal*. 2013. Vol. 75. P. 49 – 58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{CeO}_{2-\delta}$ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Шекунова Т. О.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
tasiok@mail.ru

В настоящее время значительное внимание привлекает разработка новых типов фотосенсибилизаторов и детальное изучение механизмов их действия в связи с решением целого ряда медицинских задач, в частности, для применения в методе фотодинамической терапии (ФДТ) опухолевых заболеваний. Одним из актуальных направлений является создание новых гибридных органо-неорганических материалов на основе тетрапиррольных соединений и оксидных наночастиц для повышения эффективности ФДТ. В качестве компонента подобных материалов может выступать нанокристаллический диоксид церия, который, благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам и биологической активности, может существенно модифицировать характеристики фотосенсибилизаторов. Стоит отметить, что исследования влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$ на процессы генерации синглетного кислорода к настоящему моменту не проводились.

Целью данной работы является изучение фотоиндуцированных процессов с участием синглетного кислорода в растворах тетрапиррольных соединений в присутствии нанокристаллического диоксида церия.

Для установления принципиальной возможности использования диоксида церия в качестве ингибитора аутофотодеградации, обусловленной действием синглетного кислорода, были проведены эксперименты по изучению процессов фотодеструкции фталоцианинатов индия, алюминия, галлия в присутствии нанодисперсного $\text{CeO}_{2-\delta}$ (4-5 нм) в среде ДМСО. Для установления влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$ на генерацию синглетного кислорода в воде использовали водный раствор бисгидрокси-5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирина фосфора(V) с 1,3-дифенилбензофураном в качестве ловушки. Также были проведены эксперименты по определению влияния нанодисперсного диоксида церия на генерацию синглетного кислорода в суспензии эритроцитов с препаратом «Фотосенс».

Согласно полученным результатам введение диоксида церия в раствор комплекса [(15-Crown-5)₄Pc]In(OH) замедляет процесс аутофотодеградации фотосенсибилизатора. Так, уменьшение оптической плотности в области Q-полосы фталоцианината индия при облучении ксеноновой лампой в отсутствие нанокристаллического диоксида церия в течение 2 ч составило около 60%. В то же время, в присутствии нанопорошка диоксида церия - 45%. Несмотря на то, что скорость аутофотодеградации фталоцианинатов алюминия и галлия значительно ниже, чем фталоцианината индия, был обнаружен аналогичный эффект влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Квантовый выход синглетного кислорода в водном растворе бисгидрокси-5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирина фосфора(V) составил ~23%. Добавление нанокристаллического диоксида церия приводит к снижению данной величины до 16%.

Выявлено, что влияние нанодисперсного $\text{CeO}_{2-\delta}$ снижает генерацию синглетного кислорода в суспензии эритроцитов, содержащей фотосенсибилизатор «Фотосенс».

Таким образом, в работе показано, что во всех случаях введение в систему нанокристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ приводит к ингибированию фотоиндуцированных процессов с участием синглетного кислорода.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда №14-13-01373 «Гибридные структуры на основе бислойных липидных мембран, тетрапиррольных соединений и наночастиц диоксида церия» в Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, РАН.

Выражение благодарности:

Иванов В.К., Горбунова Ю.Г., Баранчиков А.Е., Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, РАН.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БАКТЕРИЦИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Широкова Л.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

shirokova@ips.ac.ru

Методы получения металл-полимерных наноматериалов при восстановлении ионов металлов непосредственно в полимерных матрицах под действием излучений высоких энергий привлекают большой интерес. Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биосовместимым, биоразлагаемым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обуславливает выбор полисахарида КМХ в качестве матрицы для наноразмерных частиц серебра.

Радиационно-химическое восстановление наночастиц из ионов серебра осуществляли непосредственно в матрице КМХ (степень карбоксиметилирования 1.0) с использованием γ -облучения. Установлено, что исходная концентрация раствора КМХ и ионов серебра, а также доза γ -облучения (2–10 кГр) оказывает существенное влияние на размер и форму образующихся наночастиц серебра.

На рис. 1 представлены электронные спектры продуктов радиолиза водных растворов КМХ в различной концентрации при постоянной концентрации AgNO_3 . Увеличение концентрации КМХ, помимо усиления роли диффузионного фактора, сопровождалось повышением доли связанных полимером ионов серебра. Это существенно замедляло процессы формирования кластеров (рис. 1, 3 и 4). При использовании более низких концентраций менее 0.1 мас. % стабилизирующий эффект полимера значительно снижался, так, в частности, при концентрации 0.05 мас. % образование наночастиц серебра не наблюдалось (рис. 1, 1). При радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в водном растворе 2.0 мас. % КМХ и 15.6 мМ AgNO_3 (в растворе КМХ) происходило резкое увеличение вязкости раствора и образование гелей (рис. 1, 4). В случае γ -облучения ионов серебра в 0.5 мас. % КМХ наблюдалось повышение интенсивности оптического поглощения раствора и заметное изменение в структуре спектра (рис. 1, 2). При действии γ -облучения в электронном спектре системы наблюдали появление широкой полосы поглощения в области 300–500 нм. Форма этой полосы поглощения изменялась при дальнейшем увеличении дозы облучения. Это свидетельствует о том, что в данной области поглощения представлено сочетание оптических полос, характерных для промежуточных кластеров серебра. При этом происходило постепенное исчезновение полосы с максимумом при 275 нм (кластеры Ag_4^{2+}), появление отчетливой полосы с максимумом при 290 нм (кластеры Ag_8^{2+}) и полос с максимумом при 360–370 нм и 480–510 нм (Ag_n -олигомерные кластеры), принадлежащих квазиметаллическим частицам серебра. Далее рост интенсивности поглощения квазиметаллических частиц сопровождался постепенным исчезновением полосы поглощения с максимумом при 290 нм, а также постепенным смещением полосы поглощения квазичастиц к 390–420 нм и дальнейшим ростом интенсивности этой полосы, которая обусловлена поглощением наночастиц серебра.

Наличие карбоксильных групп в боковой цепи КМХ обуславливает способность этого полиэлектролита формировать комплексные самоорганизующиеся рН-зависимые системы с ионами металлов. С учетом этого в настоящей работе было изучено влияние степени ионизации карбоксильных групп КМХ на размер и форму наночастиц серебра, образующихся при радиационно-химическом восстановлении ионов. В качестве исходной матрицы использовали КМХ, синтезированный в трех различных формах: солевой, кислой и смешанной, содержащей звенья с группами $-\text{COONa}$ и $-\text{COOH}$ в макромолекуле КМХ в равном соотношении. Изучено влияние рН-среды для трех форм КМХ, имеющих разную степень ионизации карбоксильных групп, на сорбционную способность КМХ по отношению к ионам серебра. Анализ полученных данных позволяет заключить, что заполнение макромолекул ионами серебра наиболее эффективно происходит в матрице солевой и смешанной форм КМХ. Известно, что исходная концентрация ионов серебра оказывает существенное влияние на процесс формирования наночастиц серебра. Учитывая это, в работе были исследованы три степени заполнения макромолекул КМХ в трех формах – 0.2, 0.4 и 0.6 от максимально возможного, согласно кривым сорбции.

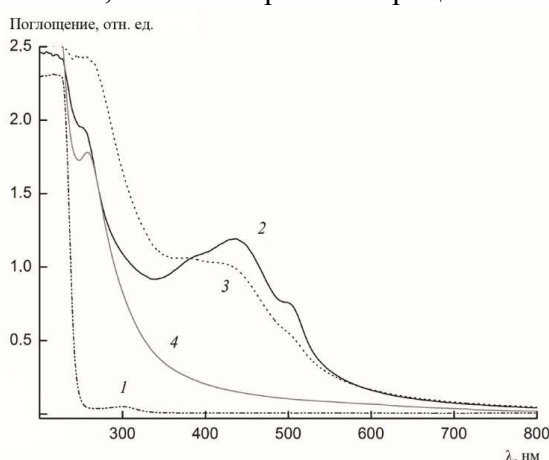


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов, содержащих КМХ в концентрации 0.05 мас. % (1), 0.5 мас. % (2), 1.0 мас. % (3) и 2.0 мас. % (4), 7.8 мМ AgNO_3 и 0.05 мл изопропанола, полученные в 1 сутки после γ -радиолиза при поглощенной дозе 2 кГр

Электронные спектры наносистем, полученных с использованием в качестве исходной матрицы КМХ в трех формах, подтверждают, что радиационно-химическое восстановление ионов серебра в наночастицы серебра происходит эффективно, при этом достигается оптическая плотность 2.3–2.4 (при λ_{max} 420 нм) для всех форм КМХ. Однако анализ данных ПЭМ этих систем позволяет заключить, что для оптимальной матрицы солевой формы КМХ (рН 8.5) при степенях заполнения 0.2 и 0.4 образуются наночастицы серебра размером 1–5 нм сферической формы. При увеличении степени заполнения до 0.6 формируются уже более крупные частицы, достигающие 10–15 нм с появлением частиц овальной формы.

Из полученных коллоидных растворов наночастиц серебра формовали пленочные нанокомпозиты по сухому способу на подложке из оргстекла. В опытах *in vitro* установлено, что созданные коллоидные растворы наночастиц серебра и биodeградируемые пленочные наноматериалы проявляют выраженную концентрационнозависимую бактерицидную активность по отношению к штаммам как грамположительных *Staph. aureus*, так и грамотрицательных *S. typhi* бактерий [1, 2].

Благодарность. Автор выражает признательность научным руководителям в.н.с., к.х.н. Александровой Валентине Андреевне и г.н.с., д.х.н. Бондаренко Галине Николаевне.

Литература

54. Александрова В.А., Широкова Л.Н. Пат. РФ. № 2474471 // Бюл. 2013. № 4.
55. Shirokova L.N., Alexandrova V.A. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 464. Part 2. P. 234.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Щербаков В.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
79851209347@ya.ru

В последние годы наблюдается рост интереса к высокопористым полимерным материалам. Это связано с тем, что такие материалы обладают свойствами, полезными для практического применения, а именно низкая плотность и высокая удельная межфазная поверхность. Высокопористые полимеры могут применяться в микроэлектронике, мембранных процессах, катализе, так же для хроматографии и сорбции некоторых органических жидкостей.

Одним из методов получения высокопористых полимеров является метод полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий. Метод заключается в полимеризации непрерывной фазы обратных эмульсий состоящей из мономера, в результате образуется жесткий полимерный каркас с развитой структурой пор, а внутренняя водная фаза удаляется посредством сублимационной сушки. Данный метод прост в использовании и позволяет получать материалы, состоящие из различных мономеров и их комбинаций, а так же позволяет регулировать пористость материалов.

Особый интерес представляет получение высокопористых материалов на основе полистирола с размерами пор, не превышающими нескольких микрометров, и полимерными прослойками толщиной <100 нм.

В данной работе были исследованы эмульсии, содержащие в качестве дисперсионной среды стирол, дисперсная фаза - водный раствор инициатора полимеризации. Доля дисперсной фазы в эмульсиях варьировалась от 60 до 90 об.%. Для стабилизации эмульсий использовали Span 80. Объемное соотношение стирол - Span 80 составляло 2:1. Для инициирования полимеризации использовали персульфат аммония в количестве 3 мас.% от массы мономера. Обратные эмульсии получали методом высокоэнергетического диспергирования. Процесс полимеризации проводили при 70°C. После полимеризации образцы высушивались в эксикаторе в течение 7-10 сут. Для полного удаления водной фазы образцы подвергались сублимационной сушке в течение 30 ч.

Дисперсность обратных эмульсий исследовались с использованием оптической микроскопии. По микрофотографиям были определены средние размеры капель дисперсной фазы в образцах и построены диаграммы распределения капель по размерам. Образцы высокопористого полистирола были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. По микрофотографиям были определены размеры пор и построены диаграммы распределения пор по размерам. На рис. 1 приведены микрофотография и диаграмма распределения капель дисперсной фазы по размерам в обратной эмульсии с долей внутренней фазы 80 об.%. На рис. 2 приведена микрофотография образца высокопористого полистирола, полученного при полимеризации дисперсионной среды в эмульсии с долей дисперсной фазы 80 об.%, а также диаграмма распределения пор по размерам. В табл. 1 приведены средние размеры капель в образцах обратных эмульсий и средние размеры пор в образцах высокопористого полистирола с разной долей дисперсной фазы.

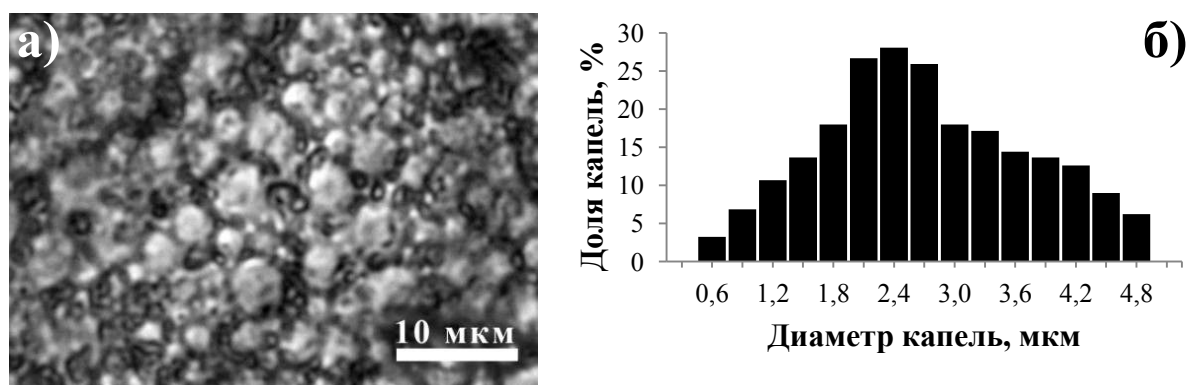


Рис. 1. Микрофотография обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 80 об. % (А); диаграмма распределения капель дисперсной фазы по размерам (Б)

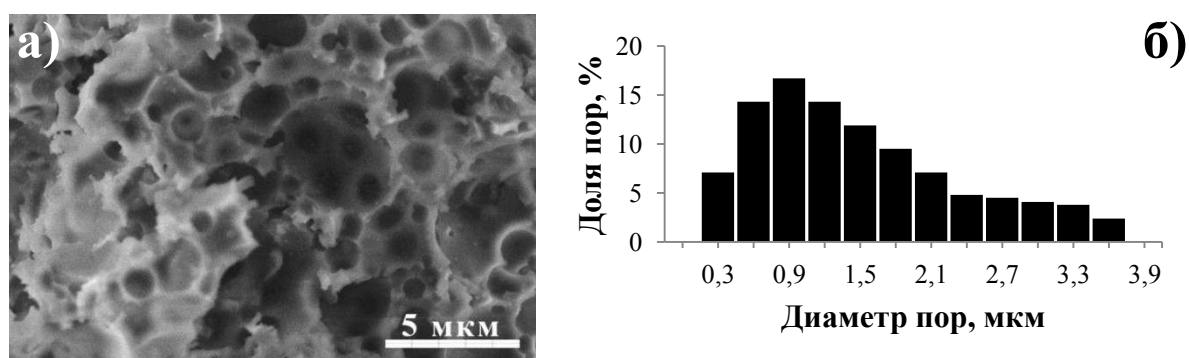


Рис. 2. Микрофотография образца высокопористого полистирола, полученного на основе обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 80 об. % (СЭМ) (А); диаграмма распределения пор по размерам (Б)

Таблица 1. Средние размеры капель дисперсной фазы обратных эмульсий и средние размеры пор в образцах высокопористого полистирола

Доля дисперсной фазы, об. %	Средний диаметр капель, мкм	Средний диаметр пор, мкм
60	$2,1 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$
65	$2,7 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$
70	$2,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$
75	$1,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$
80	$2,3 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$
85	$1,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$
90	$1,7 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,2$

Средний размер пор в образцах пористого полистирола меньше среднего размера капель дисперсной фазы обратных эмульсий, т. к. поры в структуре можно условно разделить на пустоты, образованные каплями дисперсной фазы обратных эмульсий и поры, образованные при частичной коалесценции капель, которые значительно меньше пустот.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания.

ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИИ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Юферов Ю.В.

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
yuferovyv@gmail.com

Применяемые в электромашиностроении неорганические изоляционные покрытия содержат в качестве первичной основы оксид алюминия. Для создания изоляции из оксида алюминия на алюминиевых деталях применяются термохимические или электрохимические технологии. Однако наиболее успешно работают композиционные покрытия, где осуществляется пропитка первичного оксидного слоя специальными составами, чтобы получить беспористое покрытие с требуемыми электроизоляционными качествами.[1].

В настоящей работе рассматривается электрохимический метод получения первичного оксидного покрытия с регулируемыми размерами пор, размер которых позволяет в последующем осуществлять пропитку специальными составами и создавать многослойное изоляционное покрытие требуемого качества.

В литературе имеются сведения о получении оксидного покрытия на особо чистом алюминии. [2]. В настоящей работе использовался технический алюминий марки АЛ-7. При разработке оксидного покрытия с контролируемой пористостью на таком алюминии использовался метод двухступенчатого анодирования в серной кислоте. Предварительно поверхность образца механически шлифуется и полируется, затем проводится процесс анодирования. [3].

Первый этап электрохимического процесса заключается в выращивании оксидного слоя, и дальнейшего его стравливания в смеси хромовой и фосфорной кислот, получении реплики поверхности.

На втором этапе электрохимического процесса происходит выращивание оксидного слоя уже на подготовленной поверхности, полученной в ходе первого анодирования, что позволяет получить более равномерное и упорядоченное распределение пор в оксидном слое.

В работе проведен металлографический анализ, как поверхности, так и среза образца, распределения пор по размерам и выявлены основные закономерности процесса.

Толщина выращиваемого оксидного слоя зависит как от времени анодирования, так и от других параметров: напряжение, плотность тока, температура. Определены оптимальные параметры процесса для получения необходимой толщины слоя оксида с контролируемой пористостью. Размер пор и их количество на единице поверхности оксидного слоя зависит в основном от таких параметров как напряжение и температура процесса. Изменяя эти параметры можно контролировать пористость получаемых покрытий. Повышение температуры ведет к менее упорядоченной структуре пор в оксидном слое, а также уменьшению количества пор на единице поверхности. Процесс желательно вести при температурах близких к нулю градусов по Цельсию. А также установлено, что продолжительность процесса влияет в крайне малой степени на характере пористости покрытия. Металлографический анализ показывает, что поры расположены внутри гексагональных по форме образований оксидного слоя.

Литература

1. Нанооксидные материалы для повышения эксплуатационных характеристик машин переменного тока, Труды Свердловского Научно-исследовательского института химического машиностроения. Вып.20 (84), г Екатеринбург, 2013, с.68-72., М.В. Баранов, А.Р. Бекетов, В.И. Денисенко, А.Т. Пластун, А.Р. Гайфутдинов Д.А. Луконин, Ш.Д. Гудаев

2. Разработка ускоренного режима анодного окисления алюминиевых сплавов в серной кислоте. / Г.В. Акимов, Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина // ЖОХ. 1942, №12, с.11-12.
3. Тезисы докладов II Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015 / отв. за вып. А.В. Ищенко, Екатеринбург : УРФУ, 2015, 380с.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЛЕЙ ИТТРИЯ И ЕВРОПИЯ

Япрынцев А. Д.¹, Трибунская П.А.²

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

²**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия**
yaprynsev@mail.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионообменных неорганических материалов и являются химическими аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы других органических и неорганических кислот. Предполагается, что такие материалы могут найти широкое применение в качестве биоматериалов (сенсоров биологически активных веществ, носителей лекарственных средств, контрастирующих агентов для МРТ), тонкопленочных люминесцентных материалов и др.

Известные к настоящему времени методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксосоединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при температуре 90–100°C. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ щелочами или алкиламинами с их последующей кристаллизацией в условиях гидротермальной обработки. Основным недостатком указанных методов является значительная продолжительность синтеза (до 48 ч.).

Целью настоящей работы являлась разработка новых эффективных методик синтеза твердых растворов слоистых гидроксосолей Y и Eu состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ и $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot xH_2O$, а также изучение люминесцентных свойств полученных соединений.

Синтез слоистых гидроксосолей РЗЭ проводили следующим образом. К смеси водных растворов нитратов/хлоридов Y и Eu добавляли водный раствор $NaNO_3/NaCl$ и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГМТВ обработке при температурах 140°C и в течение 30 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что большинство полученных образцов представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты/гидроксохлориды РЗЭ. В случае гидроксонитратов с высоким содержанием европия формируется две фазы с разным межплоскостным расстоянием вдоль направления [001]. В случае слоистых гидроксохлоридов РЗЭ формируется только одна фаза для которой изменение объема ячейки от доли европия носит линейный характер.

По результатам РЭМ показано, что в условиях ГМТВ обработки слоистые гидроксонитраты РЗЭ образуются в виде структур, представляющих собой пластинчатые кристаллы с латеральным размером от ~1 и толщиной ~10 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером ~5 мкм. Гидроксохлориды РЗЭ с высоким содержанием европия также

формируются в виде агрегированных структур, однако при уменьшении его содержания образуются неагрегированные пластинчатые кристаллы.

Показано, что полученные нами СГ РЗЭ обладают анионообменными свойствами. В частности в их структуру были успешно анионы терефталевой кислоты ($C_8H_4O_4^{2-}$). При этом на рентгенограммах продуктов интеркалирования происходило закономерное изменение положений линий семейства $\{001\}$ в сторону меньших углов. Полученные продукты интеркалирования обладают выраженными люминесцентными свойствами.

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ «TiO₂-C»

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
vitnik68@mail.ru

Карбид титана обладает высокой твёрдостью, жаростойкостью и жаропрочностью, благодаря чему применяется для получения лопаток турбин реактивных авиационных двигателей и защитных покрытий. Также TiC устойчив к влиянию агрессивных сред, действию щелочей и кислот, он обладает высокой температурой плавления ($>3000^\circ C$) и достаточно высокой стойкостью к окислению. Все эти свойства делают возможным применение карбида титана в машиностроении, авиационной и ракетной промышленности, в нефтяном секторе, в качестве конструкционного материала, ионизаторов в ионных двигателях. При этом очень актуальной является задача разработки технологии, позволяющей получать карбид титана как в виде порошка, так и в виде тонких плёнок и матриц объёмных композитов. Одним из наиболее удобных подходов к решению данной проблемы является золь-гель технология с применением в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров $[Ti(C_3H_7O_2)_{4-x}(OR)_x]$.

Таким образом, целью данной работы являлось определение влияния структуры координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана на кинетику их гидролиза при золь-гель синтезе высокодисперсного карбида титана.

Синтез гетеролигандных комплексов $Ti(C_3H_7O_2)_{4-x}(OC_4H_9)_x$ проводился при добавлении ацетилацетона к раствору тетрабутоксититана в бутаноле в присутствии муравьиной кислоты и полимерного источника углерода – фенолформальдегидной смолы. Состав координационной сферы получаемых комплексов варьировался при изменении количества β-дикетона. Последующее добавление к данным растворам воды приводило к инициированию процессов гидролиза и поликонденсации. С помощью ротационной вискозиметрии было показано влияние структуры координационной сферы, количества воды и муравьиной кислоты на процесс изменения реологических свойств растворов. Полученные в результате сушки гелей ксерогели далее подвергались термообработке при пониженном давлении при $600^\circ C$ с образованием высокодисперсных смесей TiO₂-C. Последующее карботермическое восстановление оксида титана привело к синтезу высокодисперсного карбида титана. Фазовый состав продуктов определялся с помощью рентгенофазового анализа, термическое поведение на воздухе до $1200^\circ C$ изучалось методом синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа. Таким образом, было показано влияние структуры прекурсоров $(C_3H_7O_2)_{4-x}(OC_4H_9)_x$ на изменение реологических свойств их растворов в процессе гидролиза в присутствии полимерного источника углерода, а также на свойства получаемых далее высокодисперсных смесей TiO₂-C и нанокристаллического порошка карбида титана.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-00983 А, 15-29-01213 офи_м.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСКАЛАНТОВ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Афонин П.А., Пудова Н.Е.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия
AfoninPA@mail.ru

В мембранных процессах водоподготовки, в частности, системах обратного осмоса, для предотвращения отложений малорастворимых соединений используют антискаланты или ингибиторы солеотложений. Они могут представлять интерес и при получении нанofункциональных материалов. Исторически сложилось так, что наибольшее применение получили эффективные антискаланты зарубежных производителей, которые в последнее время существенно подорожали, в связи с чем все острее встает вопрос об их замене на ингибиторы отечественного производства, не уступающие по эффективности импортным аналогам. Нами оценена эффективность отечественных антискалантов фирмы «АКВА-КЕМИКАЛ», чья продукция недавно появилась на рынке и по заявлению производителей способна заменить лучшие импортные аналоги, а также Акварезалт 1030. Исследование новых отечественных ингибиторов осадкообразования нами проводилось с помощью ранее разработанной микроскопической методики. Было изучено влияние антискалантов на осаждение карбоната кальция – наиболее распространённой примеси в различных видах вод. Эффективность антискалантов оценивалась при дозе 4 мг/л и сравнивалась с импортным ингибитором Genesys LF, который показал себя в предыдущих исследованиях наилучшим образом. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

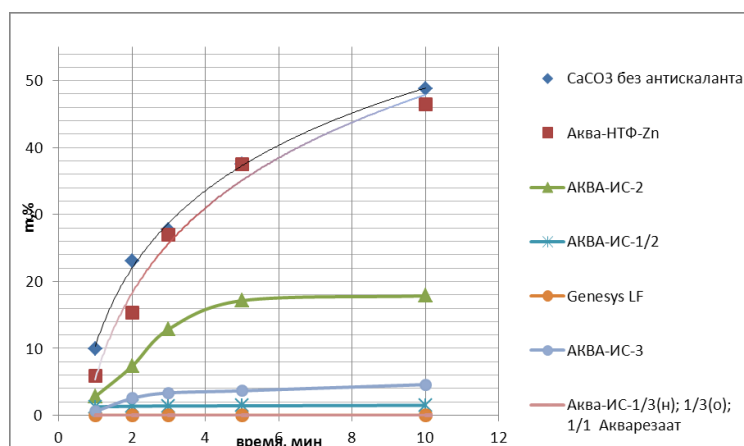


Рис. 1. Результаты по влиянию антискалантов на осаждение карбоната кальция

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности антискалантов АКВА-ИС-1/1, АКВА-ИС-1/3(о), АКВА-ИС-1/3(н), Акварезалт 1030, полностью подавляющих в выбранных условиях осаждение CaCO₃. Практически не наблюдается выпадение осадка при использовании ингибиторов АКВА-ИС-1/2 и АКВА-ИС-2. Ингибитор АКВА-ИС-3 снижает количества осадка карбоната кальция в 8 раз, а при дозе 6 мг/л предотвращает образование осадка карбоната кальция. Таким образом, новые отечественные антискаланты могут быть рекомендованы в качестве замены импортных ингибиторов осадкообразования карбоната кальция.

Формат 60×90¹/₁₆ Тираж 200 экз.