

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

**XIX ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ,
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Посвящённая 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора А.А. Аппена

Сборник тезисов

Санкт-Петербург
1–3 декабря 2020 г.

УДК544.23

ББК 24.4

Ф94

**XIX Всероссийская молодежная научная конференция
«Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»:**
Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г. –
СПб.: ЛЕМА, 2020. – 241 с.

ISBN 978-5-00105-598-3

В сборнике представлены тезисы докладов XIX Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», проведенной 1–3 декабря 2020 г. в г. Санкт-Петербурге.

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, деятельность которых связана с химическим синтезом и исследованием свойств функциональных материалов, стекол, неорганических и органо-неорганических и покрытий.

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

УДК 544.23

ББК 24.4

© Коллектив авторов, 2020

ISBN 978-5-00105-598-3

СОДЕРЖАНИЕ

«... Я входил в самостоятельную жизнь под лозунгом «ТЕХНИКА РЕШАЕТ ВСЕ»... »	11
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	13
НАУЧНАЯ ШКОЛА А.А. АППЕНА	
Д.х.н. Баньковская И.Б.	15
НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ - ТРАНСФОРМИРУЮЩИЕСЯ ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПАССИВНЫХ СИСТЕМ БЕЗОПАСНОСТИ АЭС: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, ПРИМЕНЕНИЕ	
Чл.-корр. РАН Гусаров В.В.	16
КВАРЦ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ ЗЕМЛИ	
Чл.-корр. РАН Кузнецов А.Б.	16
ИМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ: СИЛЬНЫЕ СВЯЗИ ЗА СЧЁТ СЛАБЫХ НЕВАЛЕНТНЫХ КОНТАКТОВ	
Академик РАН Кукушкин В.Ю.	16
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ (ВЭС)	
Академик РАН Ремпель А.А.	17
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	
Чл.-корр. РАН Столярова В.Л.	18
ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИОГЕННОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ	
Чл.-корр. РАН Чубраева Л.И.	19
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	23
3D ПЕЧАТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПРОДУКЦИИ	
Александрова Д.Д., Навроцкая А.Г., Александрова А.А., Кривошапкина Е.Ф.	25
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
Алхимова Ю.А., Мякин С.В., Федоренко Н.Ю., Шилова О.А., Калинина М.В.	26
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $Va_3(Lu_{1-x}Eu_x)_2V_6O_{15}$ ($x = 0-0.375$)	
Бирюков Я.П., Колесников И.Е., Шорец О.Ю., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.	27
АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ НА СОВМЕЩЕННОМ ТОПЛИВЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	
Брюхов Р.Р., Андреева Н.А.	29
ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТА САМАРИЯ	
Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П.	30
ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С ДОБАВКАМИ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Высотин А.Б.	32
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЗАГРАЖДЕНИЙ МОБИЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ	
Дьяченко С.В., Христюк Н.А., Лебедев Л.А., Меренков К.Ф., Нефедова Л.А., Ивков В.И.	35
СИНТЕЗ КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Dy_2O_3$	
Добровольская Е.А., Калинина М.В., Федоренко Н.Ю.	37
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Sm_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ	
Дюскина Д.А., Калинина М.В., Федоренко Н.Ю.	38
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА	
Иванова П.И.	40

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ, КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ И САМОДИФФУЗИИ ПРОТОНА В ПРОТОН ЗАМЕЩЕННОМ β -ГЛИНОЗЕМЕ	
Капланова В.И., Курапова О.Ю.	41
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Vi}_6\text{CrO}_{12}$ И $\text{Vi}_{18}\text{CrO}_{30}$ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SrO}$	
Качанова А.А., Ершов Д.С., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.	42
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТЬ-АЛООН	
Колоколов Д.С., Губина Н.В., Аликарпова Э.Р., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	45
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	
Кошечая Е.Д., Назаровская Д.А., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.	46
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$	
Криворучко Ю.А.	47
ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr(Yb,Ce)O}_2$ ПРИ ДОПИРОВАНИИ КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ	
Кутузова В.Е., Подзорова Л.И., Пенькова О.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А.	49
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$	
Ловцова О.Ю.	51
УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДА $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{10}$ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ	
Малыгина Е.Н., Наумов А.В., Силюков О.И., Зверева И.А.	53
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ СОСТАВА БЕМИТ-МАГНЕТИТ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
Михайлов В.И., Крючкова А.В., Мартаков И.С., Ситников П.А., Кошечая Е.Д.	54
ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Березовский Е.А.	56
МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМ $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{V}_2$	
Мотайло Е.С., Вихман С.В., Несмелов Д.Д., Лисянский Л.А.	58
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДИБОРИДА ВАНАДИЯ	
Новоселов Е.С., Данилович Д.П., Несмелов Д.Д.	60
НАНОЧАСТИЦЫ Co-SnO_2 С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	
Одегова В.С., Подурец А.А., Черкашина К.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Булатов А.В., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	61
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $t\text{-ZrO}_2$ / ГАП ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ	
Пономарева М.А., Федоренко Н.Ю., Хамова Т.В., Калинина М.В., Шилова О.А.	62
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ SiC С ДОБАВКАМИ ЛЕГКОПЛАВКИХ ОКСИДОВ	
Семенова В.В., Томкович М.В.	63
СИНТЕЗ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАХ-ФАЗ СОСТАВА Ti_3SiC_2	
Семенова В.В., Перевислов С.Н.	65
ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ТЬ- SnO_2	
Фомкина А.С., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.	67

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ pH-МЕТРИИ Франк В.М., Федоренко Н.Ю., Мякин С.В., Калинин М.В., Шилова О.А.	69
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТОВ В БОГАТОЙ ВИСМУТОМ ОБЛАСТИ ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	
Шестаков С.А., Ершов Д.С., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.	70
НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	73
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИМА В ОБЛАСТИ $T \rightarrow 0$ ДО 500 К	
Аббарбанель Н.В., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Голодков О.Н.	75
ЛАНТАН-СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ	
Алексеев Р.О., Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н.	76
ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННЫХ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФАТОВ	
Богданов О.А., Колобкова Е.В.	77
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МАГНИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА	
Букина В.С., Дымшиц О.С., Алексеева И.П., Хубецов А.А., Запалова С.С., Центр М.Я., Басырова Л.Р., Волокитина А.А., Лойко П.А., Жилин А.А.	79
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ, НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ	
Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.	81
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Fe:ZnAl}_2\text{O}_4$	
Еремеев К.Н., Дымшиц О.С., Алексеева И.П., Хубецов А.А., Запалова С.С., Басырова Л.Р., Центр М.Я., Жилин А.А., Лойко П.А., Попков В.И.	84
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ АЛЮМО-БОРАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ	
Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Пестовский Н.В., Сигаев В.Н., Турьянский А.Г., Гиза С.С.	86
ОЦЕНКА ПРОПИТКИ ФУТЕРОВОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ	
Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.	87
ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ УДАРЕ	
Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.	89
ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	
Колобов А.Ю., Семенова Е.А., Сычева Г.А.	91
СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Конон М.Ю., Полякова И.Г., Семенова Е.А., Антропова Т.В.	94
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СКЛОННОСТЬ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ	
Крайнова Д.А., Саетова Н.С., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Полякова И.Г., Кузьмин А.В.	95
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА	
Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В.	96

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И КВАРЦОИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЕБРА	
Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Гирсова М.А., Антропова Т.В.	99
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ $K(Ag)NO_3$	
Пшенко О.А., Полякова И.Г., Антропова Т.В.	101
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЛИТИЯ И НАТРИЯ	
Саламатов М.С., Петров А.В., Соколов И.А.	103
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Na_2O - BaO - B_2O_3	
Смирнова О.С., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г.	104
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТТЕРБИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	
Шемчук Д.В., Алексеева И.П., Жилин А.А., Центр М.Я., Лойко П.А., Волокитина А.А., Хубецов А.А., Дымшиц О.С.	106
ФИЗИКОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ	109
ВЛИЯНИЕ УЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА	
Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.	111
ЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНИТНЫМ ЦЕОЛИТОМ	
Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.	112
ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ TiO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Злобин В.В.	114
ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА	
Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.	115
ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
Котова М.Е., Масленникова Т.П.	118
ДОПИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОМ НАНОЧАСТИЦЫ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ КАК ЭКО-КАТАЛИЗАТОР ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И АПРОБАЦИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ	
Садеская А.В., Кузьмин А.А., Вах К.С., Булатов А.В., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	120
СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe_3O_4/SiO_2 /СДГ	
Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.	121
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ	
Телятникова А.С., Тихон И.М., Масленникова Т.П.	124
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА	
Тихон И.М., Телятникова А.С., Масленникова Т.П., Добровольская И.П.	125
НОВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПЕТРОВИТ $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТ $Na_4Ca(SO_4)_3$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
Шаблинский А.П., Филатов С.К., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Москалева С.В., Бубнова Р.С.	127
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $CaBi_2V_2O_7$	
Шорец О.Ю., Волков С.Н., Бубнова Р.С.	128
НОВЫЙ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЙ ФОТОЛЮМИНОФОР $CaBi_2V_4O_{10}:Eu^{3+}$	
Юрьев А.А., Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Бубнова Р.С., Колесников И.Е., Филатов С.К.	130

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ CaO-V ₂ O ₅ -SiO ₂	
Южно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.	131
ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	133
⁶⁸ GA-РАДИОМЕЧЕНИЕ ПЕПТИДОВ В СРЕДЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
Антуганов Д.О., Надпорожский М.А., Шатик С.В., Кондратенко Ю.А.	135
МЕХАНИЧЕСКИЕ И СКЕЛЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С	
ГЕОМЕТРИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ТПМЭ)	
Балабанов С.В., Сычев М.М.	136
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ (Sm _{1-x} Ho _x) ₂ Fe ₁₇ (x = 0.2; 0.4) И ИХ	
НИТРИДОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ	
Веселова С.В.	138
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ГАЛОГЕН-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ	
Волков С.Н., Бубнова Р.С.	140
ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ С РАСПЛАВАМИ LiCl-InCl ₃ (Ln	
= Ce, Gd, Yb)	
Вьюгин Н.А., Хохлов В.А., Докутович В.Н.	141
НОВЫЙ ПУТЬ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГЕРМАТРАНОЛ-ГИДРАТА И ЕГО АНАЛОГОВ С L-	
ГЛИЦИНОМ	
Гапанёнок Д.А., Лёзов Д.В., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	144
БОРАТЫ Ва ₃ Y ₂ (Vo ₃) ₄ :Er ³⁺ и Ва ₃ Eu ₂ (Vo ₃) ₄ : ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ,	
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ	
Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Бирюков Я.П., Поволоцкий А.В. , Колесников И.Я. ,	
Филатов С.К.	146
3D-ПЕЧАТЬ КОРУНДОВЫМИ ПАСТАМИ	
Долгин А.С., Богданов С.П., Макогон А.И.	147
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Al ₂ O ₃ МЕТОДАМИ	
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ	
Ерофеев М.Е., Чукин А.В.	148
РАЗРАБОТКА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ	
АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА И	
ТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ	
Ершов В.А., Арбенин А.Ю., Данилов С.Е., Петров А.А.	150
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ MeO-Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ (Me = Sr; Pb) МЕТОДОМ	
СЖИГАНИЯ	
Ершов Д.С., Погодина К.С., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.	151
КОМПЛЕКСЫ ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ С ПИРОМЕЛЛИТАТАМИ БИОМЕТАЛЛОВ	
Завьялова Д.А., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	153
ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Кондратенко Ю.А.	156
ПОЛУЧЕНИЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО	
СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ	
Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Абиев Р.Ш.	157
УТОЧНЕНИЕ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В	
СИСТЕМЕ Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -WO ₃	
Ломакин М.С., Проскурина О.В.	159
ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАММОНИЕВЫЕ СОЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ	
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
Маковская О.Н., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	161

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛЛАТА КАЛЬЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Tm^{3+}	
Марьин А.П., Марьина У.А., Воробьев В.А.	163
ИССЛЕДОВАНИЕ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ РАДИОМЕЧЕНИЯ ПЕПТИДА ПСМА-11 ИЗОТОПОМ ^{18}F	
Антуганов Д.О., Надпорожский М.А., Шатик С.В., Кондратенко Ю.А.	165
ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ	
Павлушков П.И., Масленникова Т.П.	166
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН TiO_2/Gd_2O_3 И $TiO_2/Gd_2O_3/Ag$	
Паромова А.А., Синицына А.А.	167
ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ПРОВОДИМОСТЬ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ «ИОННАЯ СОЛЬ – КЛИНОПТИЛОЛИТ»	
Патенюк Т.П., Дабижка О.Н.	169
ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРА ТРЕНИЯ	
Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.	171
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МИКРОСМЕШЕНИЯ В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ	
Сироткин А.А., Абиев Р.Ш.	173
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВУХЪЯДЕРНЫХ АЗОЛОВ	
Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Жилинская М.А.	175
ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ И ГИДРОКСИДОВ ИТТРИЯ (III), ГАДОЛИНИЯ (III) И ГОЛЬМИЯ (III)	
Титова М.Е., Кашурин Р.Р., Свахина Я.А., Жадовский И.Т.	177
РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИЙ КОНФОРМАЦИЙ ОЛИГОМЕРОВ ОРТОКРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	
Чапланов В.В., Петрова А.А., Рудакова М.А., Изотова Е.Д.	180
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	181
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ	
Аверкина А.С., Целищев Ю.Г.	183
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА	
Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Мельников А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Сушкова К.А.	184
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С $VOIPY$	
Бобров А.В., Кишалова М.В., Марфин Ю.С.	185
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И КОМПОЗИТАХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ (ИТТРИЯ) И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА	
Бульга Д.В., Евстропьев С.К.	186
НОВАЯ ЯРКАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СИСТЕМЕ $EuHal_2-^1Bu_2AlN-O_2-TTF$ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ	
Васильюк К.С., Якупова С.М., Газеева Д.Р., Галимов Д.И.	187
СПИРТОВЫЕ ГИБРИДЫ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $HCa_2Nb_3O_{10}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА	
Войтович В.В., Курносенко С.А., Силюков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.	190
ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПФССО ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В МОРСКОЙ СРЕДЕ	
Вошчиков В.И., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хоршавина Ю.В., Шилова О.А.	191

РЕАКЦИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ГРАФТИНГА В $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ	
Гак В.В., Минич Я.А., Силуков О.И.	192
ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ И АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ	
Голубева Н.К., Кондратенко Ю.А.	193
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ	
Иванова А.С., Полоцкий А.А.	196
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА	
Курносенко С.А., Войтович В.В., Силуков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.	197
СОЗДАНИЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) И КОМПОНЕНТОВ ЯНТАРЯ НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА	
Ларина В.В., Чупахин Е.Г., Козенков И.И.	200
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АНАЛОГОВ 1-ГЕРМАТРАННОЛ-ГИДРАТА	
Лёзов Д.В., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	201
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	
Лёзова О.С., Мясников Д.В., Селиванов С.И., Шилова О.А., Иванова А.Г.	203
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ЧАСТИЦ АЛООН/НКЦ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА	
Михайлов В.И., Торлопов М.А., Мартаков И.С., Ситников П.А., Васенева И.Н.	204
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ β -ПОЛОЖЕНИЙ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ Zn(II) -ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ	
Русанов А.И., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.	205
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИЛИКОНОВОГО КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	
Семенуха О.В., Шалыгина Т.А., Воронина С.Ю.	206
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ЧЕТВЕРТОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	
Сологубов С.С., Абарбанель Н.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.	209
3D НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АГАРОЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ НАР: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА НАБУХАНИЕ И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА	
Сюккалова Е.А., Киптилая И.И., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М.	210
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА	
Тимошенко М.В., Балабанов С.В., Сычев М.М., Никифоров Д.И.	211
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{HSc}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ	
Храмова А.Д., Силуков О.И., Зверева И.А.	212
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ	215
СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	
Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р.	217
СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МРТ-СИГНАЛ	
Желтова В.В., Власова А.А., Бобрышева Н.П., Абдуллин И.Р., Семёнов В.Г., Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.	219

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ SbN_x СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ	
Жидель К.М., Павленко А.В.	220
ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ Cu_2O НА ФОТОИНДУЦИРОВАННУЮ ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiO_2 И ZnO	
Маевская М.В., Рудакова А.В., Емелин А.В.	221
ВЛИЯНИЕ ПЛАНАРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ 3D СФЕРОИДОВ	
Нуриева Ч.К., Рожина Э.В., Фахруллин Р.Ф.	223
ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРСТОЙКОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $Si-V_4C-ZrV_2$ И $Si-V-ZrV_2$ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ	
Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Перевислов С.Н., Коловертнов Д.В.	224
ПОХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ SnO_2 ; ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ТОЛЩИНЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ	
Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Бахманн Ж., Осмоловская О.М.	225
ВАРЬИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБОЛОЧКИ КАК ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ СОСТАВА $Fe_3O_4@Ag$	
Рашитова К.И., Абдуллин И.Р., Семёнов В.Г., Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С., Осмоловская О.М.	226
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ РОСТА БИОПЛЕНОК <i>ESCHERICHIA COLI</i>	
Рожин А.О., Нигаматзянова Л.Р., Чердниченко Ю.В., Фахруллин Р.Ф.	227
ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ	
Саратовский А.С., Евстропьев С.К.	230
ТОНКОПЛЕНОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ С МАГНИТООПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, СОЗДАННОЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
Снежная Ж.Г., Сокура Л.А., Панов Д.Ю., Спиридонов В.А., Апанасевич А.В., Латыпова К.М., Романов А.Е.	231
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ПЛЕНОК Ag_2Se , ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ	
Фазлетдинов Т.Р., Тверьянович Ю.С., Борисов Е.Н.	232
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТА И ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III)	
Черепанова Н.Д., Ерёмина А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Кинжалов М.А., Осмоловская О.М.	233
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, СФОРМИРОВАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ИОННЫМ ОБМЕНОМ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПАСТЫ	
Юрченко Д.А., Евстропьев С.К.	235
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	237

**«... Я входил в самостоятельную жизнь под лозунгом
«ТЕХНИКА РЕШАЕТ ВСЕ»...»**



Александр Алексеевич Аппен

22.04.1910 – 20.12.1979

В этом году 22 апреля исполняется 110 лет со дня рождения заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора химических наук, профессора Александра Алексеевича Аппена.

В 1929 г. Александр Алексеевич был принят в Ленинградский государственный университет. Затем был переведен в Ленинградский химико-технологический институт имени Ленсовета, который окончил в 1934 г. В 1937 г. молодой ученый защитил диссертацию на степень кандидата химических наук.

С 1946 году Александр Алексеевич трудился старшим научным сотрудником в Лаборатории химии силикатов Института общей и неорганической химии Академии наук СССР. На базе этой лаборатории в 1948 году был создан Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, в организации которого А.А. Аппен принимал активное участие, а затем проработал более 30 лет.

С 1957 г. заведовал организованной им лабораторией физико-химии высокотемпературных покрытий. Александр Алексеевич внес большой вклад в советскую науку и технику. Им был разработан научно обоснованный метод расчета многих свойств стекол, который получил признание в СССР и за рубежом. Под его руководством на основе гетерогенных систем разработаны высокотемпературные покрытия новых типов для металлов и неметаллических покрытий. Основные итоги этих исследований обобщены им в монографии “температууроустойчивые покрытия”.

Архивные фонды. Псковские архивы. 2015. № 3. С. 322–334.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Пленарные доклады
НАУЧНАЯ ШКОЛА А.А. АППЕНА

Д.х.н. Баньковская И.Б.

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

Многолетняя научная деятельность А.А. Аппена развивалась в трёх основных направлениях.

1. Физикохимия и технология стекла. А.А. Аппен выполнил обширные экспериментальные исследования свойств (плотность, КЛТР, модули упругости и сдвига, показатель преломления, дисперсия и др.) нескольких сотен силикатных стёкол закономерно меняющегося состава, синтезированных в строгих лабораторных условиях.

2. Физико-химические свойства силикатных расплавов и смачивание ими твёрдых тел. А.А. Аппен – один из первых исследователей поверхностного натяжения силикатных расплавов. Им дана классификация компонентов (оксидов) по их влиянию на поверхностное натяжение силикатных расплавов, которая в настоящее время принята в науке.

3. Физико-химические основы синтеза температуроустойчивых покрытий. Коллектив лаборатории наряду с физико-химическими исследованиями постоянно решал задачи по созданию новых покрытий с комплексом заданных свойств. Решение практических задач основывалось на результатах обширных физико-химических исследований процессов взаимодействия расплавов с тонкодисперсными частицами и субстратом.

Под руководством А.А. Аппена выполнен большой объём систематических исследований по изучению процессов взаимодействия стеклообразующих и металлидных расплавов с элементами (Ni, Cr, Fe, Co, Cu, B, Si, C и др.) и соединениями разных классов (оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды) в разных газовых средах при высоких температурах, как между собой, так и в контакте с разными субстратами (обычные и легированные стали, хромоникелевые и титановые сплавы, графит, высокопористые оксидные материалы и др.). Был получен ряд новых покрытий – ситалловых эмалей и спаев, стеклопокрытий технологического назначения, стеклокерамических, стеклометаллических и керамоподобных.

Разработанные в Лаборатории покрытия и спаи до сих пор успешно применяются в таких областях, как металлургия, аэрокосмическая техника, химическая и электрохимическая промышленность, энергетика, машиностроение и др. Например, практическое воплощение нашли покрытия для защиты углеродных материалов при температурах до 1650 °С, реакционно-формирующиеся в воздушной среде; покрытия для высокопористых материалов; металлокерамические реакционные покрытия с исключительно высокими прочностными и защитными свойствами для сталей и сплавов; стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия для титановых сплавов, легированных сталей и сплавов.

По мнению Александра Алексеевича, «чтобы интенсифицировать и упорядочить постановку указанных исследований в нашей стране, ускорить внедрение имеющихся достижений в практику, необходима консолидация деятельности научных и инженерно-технических работников разного профиля. Наиболее эффективной формой объединения сил была бы организация научного центра...». По существу, А.А. Аппен создал новое научное направление «Физическая химия высокотемпературных

Пленарные доклады

гетерогенных покрытий». Научную работу Александр Алексеевич плодотворно сочетал с педагогической. Он возглавлял школу физикохимиков, технологов по стеклу и покрытиям. Под его руководством подготовлены кадры высокой квалификации, защищено более 20 докторских и кандидатских диссертаций.

НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ - ТРАНСФОРМИРУЮЩИЕСЯ ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПАССИВНЫХ СИСТЕМ БЕЗОПАСНОСТИ АЭС: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, ПРИМЕНЕНИЕ

Чл.-корр. РАН Гусаров В.В.^{1,2}

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
victor.v.gusarov@gmail.com

На примере создания трансформирующихся защитных материалов для пассивных систем безопасности АЭС рассмотрены принципы физико-химического конструирования новых, не имеющих аналогов, функциональных материалов. Проанализирована иерархическая структура алгоритма физико-химического конструирования новых материалов. На примере создания материалов для пассивных систем безопасности АЭС продемонстрирована роль различных уровней структурной иерархии в процессах конструирования материалов. Показано влияние ограничений, связанных с функциональными, технологическими, экономическими, экологическими требованиями к создаваемым материалам, на выбор конкретных инженерных решений.

КВАРЦ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ ЗЕМЛИ

Чл.-корр. РАН Кузнецов А.Б.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

Кварц – один из самых известных и узнаваемых минералов на Земле. Мы знаем его как поделочный камень, компонент многих горных пород и промышленное сырье. Согласно химическому содержанию это оксид кремния, а по сути – это вода в геологической оболочке Земли. Однако много ли планет, на которых есть вода? Так же и кварц, в масштабе Вселенной – это редкий минерал, появление которого стало возможно только в условиях Земли. Особенности геологического развития каменной оболочки привело к дифференциации вещества, локализации обогащенной кремнием коры в раннем докембрии и появлению этого уникального минерала.

ИМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ: СИЛЬНЫЕ СВЯЗИ ЗА СЧЁТ СЛАБЫХ НЕВАЛЕНТНЫХ КОНТАКТОВ

Академик РАН Кукушкин В.Ю.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
v.kukushkin@spbu.ru

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на

невысокую энергию невалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ.

Исходя из конкретных химических элементов или строительных блоков на основе этих элементов, невалентные взаимодействия классифицируются на водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные, металлофильные, Ir–π взаимодействия, π-стекинг и ряд других; эта классификация постоянно расширяется и уточняется. На явлении образования множественных слабых невалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов.

Неметаллические центры, несущие на себе неподелённые пары, такие как, например, O, N, S, галогены и т.д., обычно применяются в качестве акцепторов в тех вариантах кристаллохимического дизайна, где эксплуатируются взаимодействия с донорами σ- или π-дырок. Недавно в научной группе докладчика было установлено, что даже положительно заряженные металлоцентры могут служить эффективными акцепторами σ-дырок, и, в частности, NiII, RhI, PdII, PtII и AuI с определённым лигандным окружением ведут себя как нуклеофилы. В докладе все эти примеры будут рассмотрены и соответствующие данные систематизированы.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ (ВЭС)

Академик РАН Ремпель А.А.

Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия
rempel.imet@mail.ru

Актуальность получения высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) связана с востребованностью этих затратных и наукоемких материалов в технике и ориентированность на прямое и разнообразное инновационное применение их необычных свойств. С начала 21 века разработка фундаментальных основ получения ВЭС проводится интенсивно в ведущих странах мира (США, ЕС, Китай, Япония). Активная разработка ведется и в РФ [1].

Цель работ по высокоэнтропийным сплавам в ИМЕТ УрО РАН это разработка и создание новых конструкционных и полифункциональных материалов для нужд авиакосмической, нефтегазовой, атомной, металлургической промышленности. Задачи: разработка научных основ создания новых металлических, оксидных, композитных материалов; создание специальных покрытий, способных работать в экстремальных условиях; создание ВЭС сочетанием улучшенных механических, физических и эксплуатационных свойств, для практического использования.

В пленарном докладе будут представлены результаты исследования высокоэнтропийных сплавов на базе переходных металлов, которые выполнены в ИМЕТ УрО РАН. В частности, экспериментально изучены структура и комплекс свойств, а также установлены температуры и тип фазовых переходов для эквиатомных сплавов AlCoCrFeNi и AlCoCrMnFeNi и CoCrMnFeNi, подвергнутых различной термовременной обработке. Установлено, что способ синтеза критическим образом влияет на структуру и свойства ВЭС. Проведены исследование нового класса ВЭС,

Пленарные доклады

представляющих собой твердые растворы компонентов, распределенных по подрешеткам какого-либо интерметаллида. Такие системы сочетают в себе уникальные свойства исходного соединения и энтропийные эффекты ВЭС, что позволит разрабатывать новые материалы с уникальными эксплуатационными свойствами. Синтезированы новые высокоэнтропийные объемноаморфные сплавы с перспективными свойствами.

1. Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. №. 3-4. С.248-253.

Работа выполнена в рамках госзадания Института металлургии УрО РАН.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Чл.-корр. РАН Столярова В.Л.

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

Развитие современных высокотемпературных технологий, разработка методов синтеза и эксплуатации перспективных материалов при высоких температурах предъявляют новые требования к информации о физико-химических свойствах оксидных систем – основы стекол, керамики, покрытий.

Среди значительного числа монографий, опубликованных коллективом Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по этой проблеме, наиболее яркими являются монографии А.А. Аппена [1, 2], в которых наряду с другими достоинствами необходимо особенно отметить методологию высокотемпературных исследований стеклообразного состояния и температуроустойчивых неорганических покрытий.

Несмотря на значительное сокращение экспериментальных исследований термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах в последнее десятилетие, термодинамический подход остается по-прежнему наиболее востребованным и актуальным для прогнозирования физико-химических свойств новых материалов [3-5]. Модификация традиционных методов калориметрии, ЭДС и высокотемпературной масс-спектрометрии для получения новых экспериментальных данных в оксидных системах требуют новых методических подходов и значительного расширения температурных интервалов исследований, например, с привлечением лазерного нагрева [3-5].

В настоящее время при разработке высокотемпературных материалов нового поколения находит широкое применение прогнозирование свойств с использованием современных баз термодинамических данных и моделей. Начиная с семидесятых годов этот подход был реализован при создании национальных, а затем и международных баз термодинамических данных для описания и оптимизации фазовых равновесий при высоких температурах. К наиболее значимым из них следует отнести базы данных THERMOCALC, FACTSage, NUCLEA, TAF-ID. Имеющийся и накопленный в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова значительный экспериментальный опыт изучения фазовых диаграмм оксидных систем, синтеза и

Пленарные доклады

исследования условий эксплуатации оксидных материалов (стекло, керамики, покрытий) с привлечением уникального термодинамического описания оксидных материалов, выполненного коллективом Института, представляют собой значительный задел и перспективную основу для создания аналогичной российской базы данных. Наличие отечественной базы данных открывает новые перспективы для прогнозирования фазовых равновесий в оксидных системах при высоких температурах с целью получения материалов с заданными свойствами, определяющими дальнейшее развитие космической и авиационной техники, энергетики, приборостроения, техники связи, электроники, металлургии, энергосбережения и экологической безопасности в нашей стране.

1. Аппен А.А. Химия стекла. 2-е изд., испр. Ленинград. Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. 351 с.
2. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А.А.Аппен. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1976. 295 с.
3. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Chichester. Wiley and Sons. 1994. 434 p.
4. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. N 1. P. 60-80.
5. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. V. 64. P. 258-266.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-21-00056).

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИОГЕННОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ

Чл.-корр. РАН Чубраева Л.И.^{1,2}

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

²Институт электрофизики и электроэнергетики, РАН, Санкт-Петербург, Россия

lidiach@mail.ru

Основными функциональными материалами, применяемыми при создании опытных и опытно-промышленных образцов криогенных электротехнических устройств, являются следующие: низкотемпературные (НТСП) и высокотемпературные (ВТСП) сверхпроводники, высококачественные металлы, металлические стекла и редкоземельные магниты. Ожидаемые направления практического применения ВТСП за последние годы резко сократились по разным причинам. Одной из них является отсутствие в нашей стране ориентированной на внедрение программы, как это было с программой ГК «Росатом» «Сверхпроводниковая индустрия» проекта «Инновационная энергетика» Совета при Президенте Российской Федерации по модернизации экономики и инновационному развитию, существовавшей до 2016 г. Она позволила изготовить и испытать широкий спектр опытных устройств. Кроме того, была разработана согласованная с промышленностью программа создания ряда опытно-промышленных образцов на последующие годы.

В настоящее время основные работы по криогенной электротехнике в РФ ведутся по следующим направлениям:

- возобновляемая энергетика,

- полностью электрические самолеты,
- высоковольтные кабели.

Сверхпроводники применяются для создания обмоток электрофизических и электротехнических устройств и как токоведущие элементы электрических кабелей. В настоящее время НТСП используются в различных типах экспериментальных термоядерных реакторов (токамак ИТЕР, стелларатор Wendelstein 7-X др.), в ускорителях элементарных частиц (в частности, Большой адронный коллайдер), медицинских томографах, уникальных электрофизических установках. Основными используемыми материалами являются сплав ниобий-титан и интерметаллическое соединение ниобий-олово.

ВТСП в виде массивов и ленточных проводов применяются при создании опытных и опытно-промышленных образцов электрических машин различного назначения, трансформаторов, ограничителей токов КЗ, электрических кабелей, накопителей энергии. Применяются керамические материалы на основе висмута и иттрия и соединения диборид магния. Критическими параметрами, определяющими СП состояние, являются температура, индукция магнитного поля и плотность тока. НТСП материалы работают при температуре жидкого гелия (4,2 К). Для ВТСП материалов в настоящее время используются различные хладагенты: жидкие водород и неон (на уровне 20 К) и жидкий азот (77,3 К).

Другими интересными материалами для криогенных обмоток и кабелей являются высокочистые металлы, к которым относятся преимущественно алюминий и бериллий. В отличие от СП они при достижении определенной криогенной температуры становятся не сверхпроводящими, а высокопроводящими материалами с малым удельным электрическим сопротивлением (10^{-10} - 10^{-11} Ом·м). Уровень омических потерь у этих материалов превышает уровень потерь в СП на переменном токе, однако с учетом малой удельной массы и высокой плотности тока они представляют большой интерес для авиационной и космической техники. Высокочистый алюминий интересен для изготовления обмоток переменного тока, а высокочистый бериллий – для различных типов кабелей. Основные трудности в применении связаны с необходимостью надежного охлаждения, поскольку при превышении температуры наблюдается изменение теплопроводности и лавинообразный рост сопротивления.

Поведение магнитотвердых материалов на основе неодим-железо-бора и самарий-кобальта при криогенных температурах имеет ряд особенностей. Основное применение находят магниты на основе неодим-железо-бора. Для них характерны оригинальные зависимости индукции магнитного поля и коэрцитивной силы от температуры в криогенной области (ниже 150 К). Существует зона, в которой индукция магнитного поля превышает индукцию при комнатной температуре, и зона, в которой она резко уменьшается, причем все процессы являются обратимыми, в отличие от области выше 273 К. Самарий-кобальт интересен для устройств, работающих при температурах жидкого водорода (20,4 К). В криогенных устройствах такие магниты применяются для индукторов электрических машин и систем магнитного подвеса.

Применение магнитомягких металлических стекол связано с необходимостью размещения магнитопроводов в криогенной зоне. В ряде случаев с этими материалами

Пленарные доклады

работать проще, чем с электротехническими сталями и при обычных температурах. Исследования магнитопроводов из металлических стекол отечественного производства при криогенных температурах для электротехнических устройств показало, что предпочтительным с точки зрения уровня потерь и механических характеристик является не прошедший термообработку нанокристаллический сплав АМАГ 225. Использование ленточных аморфных и нанокристаллических сплавов в криогенных электротехнических устройствах позволяет выйти на качественно новый технический и технологический уровень и повысить тем самым привлекательность нового класса устройств для потенциальных потребителей.

В настоящее время в нашей стране созданы и испытаны опытные электрические генераторы и двигатели с ВТСП обмотками постоянного и переменного тока, ВТСП-массивами, постоянными магнитами и магнитопроводами из аморфных и нанокристаллических сталей мощностью до 1 МВт. Эти электромеханические преобразователи энергии ориентированы для использования в ветроэнергетических при криогенных температурах установках и для применения в специальной энергетике. Гребные ВТСП двигатели показали свои преимущества для применения в судовых системах. В настоящее время в нашей стране и в Германии испытаны модельные двигатели для полностью электрических самолетов, в т.ч. для работы в сочетании с топливными элементами. В РФ это ВТСП электродвигатели мощностью 50 и 500 кВт, в Германии – электродвигатель мощностью 1 МВт с ротором из ВТСП массивов и статором из ленточных ВТСП. Охлаждение этой машины смешанное – жидкий азот и газообразный гелий.

Большое внимание уделяется различным типам накопителей энергии с ВТСП элементами. Такие накопители разрабатываются и исследуются как для возобновляемой энергетики, так и для повышения надежности энергосистем. В РФ созданы и испытаны индуктивные накопители энергии с СП обмотками различной конфигурации мощностью до 4 МДж. Ведутся работы над кинетическими накопителями энергии. ВТСП элементы входят в состав магнитных подшипников для маховиков. Рассматриваются оригинальные магнитные подвесы из сочетания ВТСП массивов и постоянных магнитов и высокоэффективные подвесы, состоящие из ВТСП обмоток и ВТСП массивов. В конце 90-х г.г. оценивалась целесообразность создания интегрированных преобразовательно-накопительных комплексов, в которых ротор электрической машины одновременно является кинетическим накопителем энергии. Полученные в последние годы результаты разработки и исследований новых магнитомягких, магнитотвердых и ВТСП материалов показали возможность создания компактных устройств с высоким коэффициентом использования активного объема и пониженными потерями в процессе хранения энергии.

Работы по ВТСП кабелям активно ведутся в нашей стране и за рубежом. В РФ создана экспериментальная установка с ВТСП кабелем переменного тока (200 м) и находится в стадии изготовления установка с кабелем постоянного тока (2,5 км).

При подготовке материала использованы Интернет-ресурсы открытого доступа.

Работа выполнена с использованием базового финансирования РАН.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Перспективные керамические материалы
3D ПЕЧАТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПРОДУКЦИИ

Александрова Д.Д.¹, Навроцкая А.Г.¹, Александрова А.А.², Кривошапкина Е.Ф.¹

¹*Национальный исследовательский университет ИТМО, Химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия*

²*Университет экономики и управления, кафедра «Финансы и кредит», Симферополь, Россия*
aleksandrova@scamt-itmo.ru

Разнообразие пищевых продуктов и высокий уровень конкуренции среди производителей создают спрос на контроль и защиту товаров от нарушения сроков хранения или от ненадлежащего качества. Наиболее комфортными для наблюдения человеком данных изменений являются оптические сенсоры с сигналами в видимом диапазоне излучения.

В качестве оптических сенсоров можно использовать сравнительно недавно созданный материал – углеродные квантовые точки. Вышеуказанная структура способна флуоресцировать в широком диапазоне длин волн в зависимости от размера частиц, наличия поверхностных функциональных групп и/или внутренних структурных дефектов, а также полярности используемого растворителя [1]. На свойства квантовых точек влияет широкий диапазон параметров, и спрогнозировать оптический сигнал бывает достаточно непросто.

Технологии 3D печати в последние года стали особенно востребованными, поскольку данный подход реализует возможность точно моделировать 3D объект и получать результат в кратчайшие сроки [2], [3]. Создание структур в 3D формате накладывает определенные ограничения на используемые чернила - гелеобразная структура при печати и застывание впоследствии, для поддержки следующих слоев. Нанокристаллическая целлюлоза способна образовывать гели под действием различных факторов [4], [5]. Поскольку данный материал является биосовместимым, биоразлагаемым и его получают из широкого диапазона возобновляемых источников, применение его в медицине, промышленности и других областях является закономерным итогом. С этой точки зрения нанокристаллическая целлюлоза подходит для использования в качестве чернил для 3D печати.



Рис. 1. Напечатанная 3D модель с использованием гелей на основе углеродных квантовых точек и модифицированной нанокристаллической целлюлозы с использованием растворителей разной полярности под УФ возбуждением с наблюдаемой эмиссией в разных областях спектра.

На рисунке 1 представлены напечатанные 3D модели с использованием в качестве чернил гелей на основе углеродных квантовых точек и модифицированной нанокристаллической целлюлозы с использованием растворителей разной полярности. Гели для печати объектов №1 и №2 содержат разные растворители: вода (1) и диметилсульфоксид (2). Объект №1 проявляет флуоресценцию в голубой части спектра под УФ ($\lambda = 395$ нм) возбуждением. Объект №2 – в зеленой части спектра под УФ ($\lambda = 395$ нм) возбуждением.

Полученные в данной работе материалы проявляют оптические свойства в различных диапазонах спектра. Это дает возможность использовать световые сигналы 3D напечатанных структур на основе модифицированной нанокристаллической целлюлозы и углеродных квантовых точек для защиты продукции, а также для создания сенсоров.

1. S. Jovanović, Photoluminescence of carbon-based nanomaterials: Fullerenes, carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, graphene and carbon quantum dots. Nova Science Publishers, Inc., 2018.
2. J. Horvath and R. Cameron, Mastering 3D printing, 2014.
3. P. Holzmann, R. J. Breiteneker, A. A. Soomro, and E. J. Schwarz, “User entrepreneur business models in 3D printing,” Journal of Manufacturing Technology Management, vol. 28, no. 1. Emerald Group Publishing Ltd., pp. 75–94, 2017, doi: 10.1108/JMTM-12-2015-0115.
4. M. Chekini et al., “Chiral Carbon Dots Synthesized on Cellulose Nanocrystals,” Advanced Optical Materials, vol. 1901911, no. 4, p. 1901911, Dec. 2019, doi: 10.1002/adom.201901911.
5. R. M. A. Domingues, M. E. Gomes, and R. L. Reis, “The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies,” Biomacromolecules, vol. 15, no. 7. American Chemical Society, pp. 2327–2346, Jul. 14, 2014, doi: 10.1021/bm500524s.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект №075-15-2019-1896).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Алхимова Ю.А.¹, Мякин С.В.¹, Федоренко Н.Ю.², Шилова О.А.^{1,2}, Калинина М.В.²

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

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

Нанокерамика на основе диоксида циркония имеет широкий спектр применения благодаря комплексу уникальных свойств. На свойства порошков-прекурсоров и, как следствие, керамики, изготовленной из них, влияет множество факторов. Одним из ключевых является выбор стабилизирующей добавки, позволяющей прогнозировать свойства конечного материала.

Цель данной работы заключается в синтезе и исследовании свойств порошков и керамики на основе систем ZrO_2-CeO_2 , $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Yb_2O_3$.

Кислотно-основные характеристики поверхности полученных порошков исследовали методом измерения кинетики pH суспензии, получаемой при введении навесок исследуемых образцов массой около 20 мг в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой.

Полученные результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что для всех

Перспективные керамические материалы

исследуемых образцов характерно заметное снижение рН в первые 10-30 с после погружения в воду, что указывает на присутствие на поверхности кислотных центров Льюиса, образованных катионами металлов, сменяющееся более плавным изменением, характерным для центров Бренстеда, образованных различными гидроксильными группами. Указанные эффекты в наибольшей степени выражены для системы $ZrO_2-Y_2O_3$, для которой снижение рН более чем на 1.5 сменяется некоторым ростом, а в наименьшей степени – для системы ZrO_2-CeO_2 , в случае которой снижение рН не превышает 0.5. По-видимому, введение оксида иттрия приводит к значительному разупорядочению системы связей в поверхностном слое материала с образованием большого количества активных центров, включая льюисовские кислотные и бренстедовские основные.

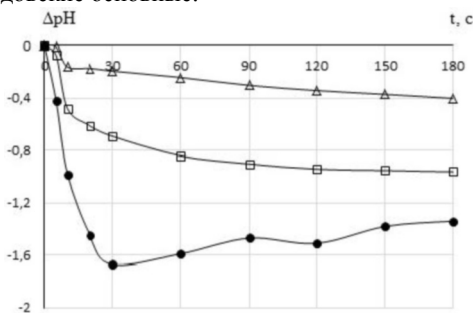


Рис. 1. Кинетика изменения рН водных суспензий образцов в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ (●), ZrO_2-CeO_2 (△) и $ZrO_2-Yb_2O_3$ (□).

Полученные результаты показывают возможность регулирования кислотно-основных свойств рассматриваемых керамических материалов в зависимости от их состава и условий обработки.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации (ЦИТус): АААА-А19-119022290091-8) и при поддержке Российского научного фонда в части разработки методики исследования кинетики изменения водородного показателя рН водных суспензий наночастиц (проект РНФ №19-13-00442).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $Va_3(Lu_{1-x}Eu_x)_2B_6O_{15}$ ($x = 0-0.375$)

Бирюков Я.П.¹, Колесников И.Е.², Шорец О.Ю.^{1,3}, Бубнова Р.С.¹, Поволоцкий А.В.⁴,
Филатов С.К.³

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

²Ресурсный центр СПбГУ «ОЛМИВ», Санкт-Петербург, Россия

³Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

biryukov.yr@iscras.ru

Бораты щелочноземельных (Va) и редкоземельных (Lu^{3+}) металлов, такие как $LuBa_3V_3O_9$, $LuBa_3V_9O_{18}$, $Lu_5Ba_2V_5O_{17}$ и $Lu_2Ba_3V_6O_{15}$, допированные Ce^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как RGB-люминофоры

Перспективные керамические материалы

в светодиодах белого свечения (wLED). Таким образом обусловлен интерес к поиску новых оптических материалов, в частности, матриц люминофоров, в системе BaO–Lu₂O₃–B₂O₃.

Согласно данным рентгенофазового анализа, все образцы в случае допирования Eu³⁺ $x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$, полученные методом твердофазного синтеза, оказались практически гомогенными.

В структуре Lu₂Ba₃B₆O₁₅ два треугольника [BO₃]³⁻, связываясь через общую вершину, образуют группы [B₂O₅]⁴⁻, треугольники развёрнуты относительно друг друга примерно на 80°. Атомы Lu образуют с атомами кислорода правильные октаэдры, а атомы бария – полиэдры [BaO₉]¹⁶⁻, образующие каркас структуры, сквозные каналы в котором заполнены атомами лютеция [2].

С увеличением содержания $x\text{Eu}^{3+}$, параметр a предсказуемо возрастает, однако примерно при $x = 0.2$ обнаруживается излом на зависимости параметра ячейки от концентрации. Методом Ритвельда была уточнена структура составов с $x = 0.15$ и 0.25 . Показано, что в первую очередь атомы Eu³⁺ заселяют большую позицию Lu1, а после заполнения её до $x = 0.18$ – происходит заполнение меньшей позиции Lu2.

Увеличение концентрации Eu³⁺ приводит к увеличению интенсивности люминесценции, тушение которой наблюдается для образцов с концентрацией больше 0.18 (Рисунок 1а), а наибольший квантовый выход (17%) – для образцов с $x = 0.18$. Матрица Lu₂Ba₃B₆O₁₅ демонстрирует фиолетовую полосу излучения, а увеличение концентрации допанта в её структуре приводит к монотонному сдвигу в сторону красного цвета (Рисунок 1б).

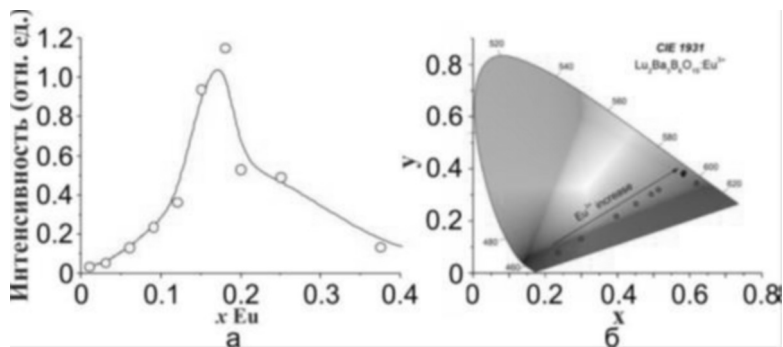


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции от $x\text{Eu}^{3+}$ (а) и координаты цветности образцов (б)

1. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate Lu₂Ba₃B₆O₁₅// Mat. Chem. Phys. 2019. Т. 229. P. 355–361.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12106-мк).

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ НА СОВМЕЩЕННОМ ТОПЛИВЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Брюхов Р.Р., Андреева Н.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

b2roman@yandex.ru

Ферриты широко распространены в производстве электротехнических устройств. Учитывая большой объем выпускаемой продукции, очень важным становится вопрос оптимизации производства в том числе и ферритных порошков. Существует несколько способов производства магнитных материалов, но все они подразумевают большие энерго- и трудозатраты. Технология, описанная в данной работе, позволяет получать не уступающие по качеству ферриты с меньшими тратами энергии и за более короткое время.

Таблица 1 – Весовой состав, % масс.

Fe_2O_3	ZnO	Li_2CO_3	Bi_2O_3	$MnCO_3$
87,39	6,13	7,29	0,15	1,8

Таблица 2 – Навески солей на 10 г продукта, г

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Li_2CO_3	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$MnCO_3$
44,6	2,3	0,73	0,025	0,18

Таблица 1 отражает весовой состав готового ферритного материала. Математически обработав эти данные, можно получить навески солей, которые представлены в таблице 2. К раствору солей добавляются глицин и карбамид, каждый в количестве 10 г на каждые 10 г приготавливаемого феррита. К полученной смеси добавляется 25% водный раствор аммиака в количестве 10 мл на 10 г феррита. Добавление аммиака необходимо для увеличения pH раствора, при котором лучше проходит реакция комплексообразования глицина и карбамида с ионами металлов. Полученная смесь подвергается нагреву до самовоспламенения. По завершении процесса горения в реакционной емкости останется готовый ферритный порошок, магнитные свойства которого можно дополнительно улучшить термообработкой.

Использование в качестве топлива смеси веществ позволяет извлечь энергетическую выгоду. Топливная смесь, состоящая полностью из глицина, воспламеняется при температуре ~150 °С и горит при ~300 °С, смесь, состоящая полностью из карбамида воспламеняется при температуре ~210 °С и горит при ~500 °С. Комплексы глицина самовоспламеняются и горят при меньших температурах чем комплексы карбамида. Таким образом, их смесь будет иметь более высокую температуру горения при меньшей температуре воспламенения, что позволяет более полно провести синтез, затратив меньше энергии на нагрев.

Количества добавляемых глицина и карбамида подобраны эмпирически. Однако эти величины подлежат расчету. Разработка методики этого расчета является основным направлением данного исследования.

Добавление водного раствора аммиака к солям азотной кислоты ведет к образованию побочного продукта нитрата аммония. В малых концентрациях это вещество приводит к более раннему воспламенению смеси при температуре ~140 °С,

Перспективные керамические материалы

однако в больших концентрациях оно может привести к взрыву в ходе синтеза. Поэтому количество добавляемого аммиака должно быть уменьшено в зависимости от количества приготавливаемого феррита.

Полученные образцы обладают ярко выраженными магнитными свойствами. Результат РФА приведен ниже.

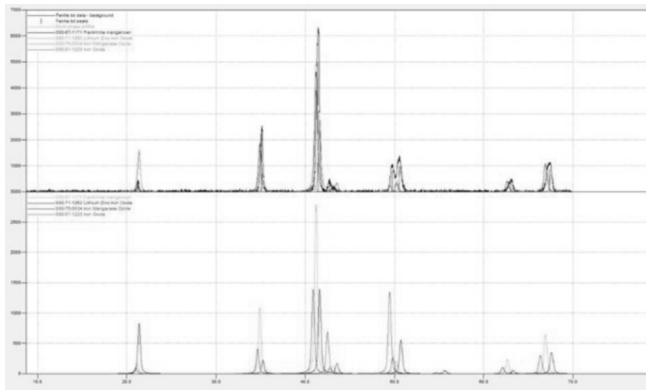


Рис. 1. Результат РФА полученного образца

Рентгенофазовый анализ показывает наличие в образцах фаз Zn-Mn, Zn-Li, Mn ферритов, а также фазу FeO. Совокупность фаз и структура соответствуют заданному составу.

Как видно из результатов РФА образец получился неоднородным. Дополнительная термообработка в виде обжига при 800 °С в течении 2-х часов приближает образец к монофазному.

В результате был получен материал, соответствующий заданному составу и обладающий необходимыми свойствами, при этом было затрачено меньше энергии, чем при использовании промышленной технологии. Таким образом данный метод является перспективным аналогом современному технологическому процессу производства ферритов.

ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТА САМАРИЯ

Ворожцов В.А.^{1,2}, Столярова В.Л.^{1,2}, Лопатин С.И.^{1,2},

Симоненко Е.П.³, Симоненко Н.П.³

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

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

³Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, РАН, Москва, Россия
vorozhtsov.va@iscras.ru

Керамика на основе оксидов циркония и самария перспективна для разработки широкого спектра материалов высшей огнеупорности, таких как формы для литья деталей газотурбинных двигателей и термобарьерные покрытия с низкой

Перспективные керамические материалы

теплопроводностью [1]. Показано [2], что механические и физические характеристики керамики на основе цирконата самария аналогичны или превосходят соответствующие свойства стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония, традиционно применяемого для получения высокотемпературных материалов. Однако следует отметить, что при высоких температурах синтеза и эксплуатации керамики высшей огнеупорности возможно избирательное испарение её компонентов, что приводит к изменению физико-химических свойств и потере эксплуатационных характеристик. По этой причине актуально изучение процессов испарения и термодинамических свойств цирконата самария, что является целью настоящей работы.

Синтез цирконата самария выполнен гликоль-цитратным методом, детально описанным ранее [3], на основе растворов нитратов цирконила и самария в эквимольном соотношении ионов циркония и самария. В раствор были добавлены лимонная кислота и этандиол, которые обеспечивали равномерное распределение ионов металлов в растворе и препятствовали последующей раздельной кристаллизации компонентов системы. После упаривания раствора образовался гель, нагревание которого до температуры 600 К инициировало реакцию горения. Полученный порошкообразный образец прокаливали для удаления остаточного углерода и формирования термодинамически стабильной фазы пирохлора. Как показано методом рентгеновского фазового анализа прокалённого образца, рис. 1, только выдержка при температуре 1673 К в течение двух часов была достаточной для синтеза цирконата самария со структурой пирохлора.

Процессы испарения и термодинамические свойства цирконата самария, а также системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием двоянной вольфрамовой камеры Кнудсена на масс-спектрометре МС-1301 [5].

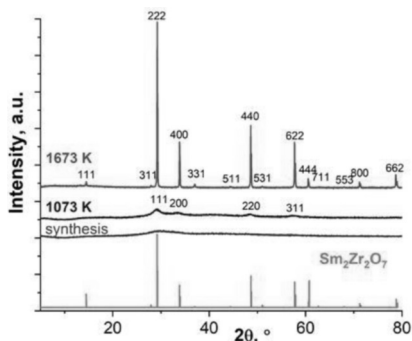


Рис. 1. Порошковые диаграммы образца $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученные непосредственно после синтеза (*synthesis*), после прокаливания при температурах 1073 К и 1673 К, при сопоставлении с литературными данными для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора [4].

Показано, что SmO , Sm и O являлись основными молекулярными формами пара над $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в при температуре 2500 К. Переход в газовую фазу ZrO_2 в виде ZrO и ZrO_2 наблюдался при температурах выше 2500 К. Определены температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в интервале температур 2300-2500 К.

Перспективные керамические материалы

Методом полного изотермического испарения, как и в работе [3], изучены тенденции изменения содержаний компонентов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при изотермической выдержке образца $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при температуре 2500 К. Это позволило определить концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара SmO , Sm и O и активностей Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в диапазоне содержаний компонентов от $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ до индивидуального ZrO_2 . В предположении о существовании в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ гипотетического непрерывного твёрдого раствора активности второго компонента ZrO_2 были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема, что дало возможность определения величин избыточной энергии Гиббса и энергии Гиббса образования из оксидов в изучаемой системе при указанной температуре. Следует отметить, что значения активностей компонентов и избыточной энергии Гиббса свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при указанной температуре. Концентрационные зависимости величин избыточной энергии Гиббса были аппроксимированы согласно полуэмпирическим методам Редлиха-Кистера и Вильсона. Энергии Гиббса образования цирконата самария из оксидов использованы для определения энергии Гиббса образования этого соединения из простых веществ. С привлечением литературных данных о теплоёмкостях энергия Гиббса образования $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ была оценена при температуре 298 К.

1. Zhao H., Levi C.G., Wadley H.N. Vapor deposited samarium zirconate thermal barrier coatings // Surface and Coatings Technology. 2009. Т. 203. №. 20-21. С. 3157-3167.

2. Mikuškiewicz M., Migas D., Moskal G. Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium // Surface and Coatings Technology. 2018. Т. 354. С.66-75.

3. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov, N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Т. 735. С.2348-2355.

4. Yang M., Rodgers J.A., Middler L.C., Oró-Solé J., Jorge A.B., Fuertes A., Attfield J.P. Direct solid-state synthesis at high pressures of new mixed-metal oxynitrides: RZrO_2N ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$) // Inorganic chemistry. 2009. Т. 48. №. 24. С.11498-11500.

5. Семёнов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1976. 151 с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-03-00721).

ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С ДОБАВКАМИ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Высотин А.Б.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
artom24g@gmail.com*

Целью работы является получение жаростойких композиционных материалов на основе Алмаз-SiC, включающих тугоплавкие компоненты (карбиды или бориды тугоплавких металлов).

Перспективные керамические материалы

Выбор алмаза для создания композита со свойствами, позволяющими использовать его в условиях экстремальных нагрузок, определен тем, что алмаз является лучшим материалом среди многих других и выделяется наивысшими механическими свойствами. Для него характерна высокая твердость, за счет того, что каждый атом углерода соединен с другими атомами сильными ковалентными связями, образующими жесткий каркас. Однако технологическим недостатком алмаза является его фазовый переход в графит, протекающий при температуре около 800 °С и затрудняющий спекание чистых алмазных частиц. Этот недостаток устраняется созданием градиентной реакции на поверхности алмазных частиц при взаимодействии с кремнием с образованием кристаллического карбида кремния.

Все частицы алмаза, используемые для получения композиционных материалов, должны иметь высокую степень огранки, что облегчает плотную упаковку частиц и формирование высокопрочного каркаса. При пропитке данных заготовок расплавом кремния формируется материал, обладающий повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик (табл. 1).

Для получения высокоплотных материалов Алмаз-карбид кремния использовали двухфракционную шихтовую смесь алмазных порошков и технический углерод. Формование заготовок осуществлялось прессованием шихты в металлической пресс-форме с последующей (при необходимости) механической обработкой. Полученные пористые заготовки направляли на синтез (силицирование), осуществляемое путем пропитки жидким кремнием заготовок, при температуре 1600 °С. На этой стадии происходит связывание зерен алмаза синтезируемым карбидом кремния и формирование структуры беспористого композиционного материала. После синтеза карбидокремниевой матрицы поверхность материалов подвергали очистке от технологических загрязнений пескоструйной обработкой.

Таблица 1. Физико-механические свойства алмазосодержащих материалов

Состав материала	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Коэфф-т трещ-ти, МПа*м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу, ГПа
Материал Алмаз-карбид кремния	3,35-3,40	740-750	420-450	4,8-5,0	60-65
Реакционно-спеченный SiC	3,10	280	400	3,5	21,0
Горячепрессованный В ₄ С	2,60	320	450	4,5	34,0
Спеченный корунд	3,80	250	350	3,5	18,0

Для повышения жаростойкости материалов на основе алмазных частиц (50-80 об. %) в материал вводили до 30 об. % боридов (TiB₂, ZrB₂, HfB₂) или карбидов (TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC) переходных металлов, имеющих высокие температуры плавления. При высокотемпературном окислении фаза твердого раствора будет способствовать формированию на поверхности композиционного материала на основе Алмазных частиц защитного силикатным или боросиликатного стеклом, тормозящего диффузию кислорода в объем материала и, соответственно, окисление композита. Повышается стойкость материалов до температур 1600–1800 °С, как в воздушной атмосфере, так и в среде непрерывного потока агрессивных газов. Окисляемость разливных карбидов

Перспективные керамические материалы

тугоплавких металлов в общем уменьшается от карбидов металлов VI группы к карбидам металлов V и IV групп. Карбид титана по жаростойкости превосходит все другие тугоплавкие карбиды. Среди причин, объясняющих высокую жаростойкость карбида титана, надо указать две основные: а) высокую химическую стойкость TiC (свободная энергия образования $\Delta F_{298} = -56,511$ ккал, температура плавления 3054 °C); б) плотное строение оксидной пленки, прочно связанной с основой карбида титана. В формировании оксидной пленки принимает участие первичный слой TiO, образуя непрерывный ряд твердых растворов с TiC, кристаллизуясь в одинаковую с ним кристаллическую решетку. Тугоплавкость и высокая твердость карбида титана обуславливают высокие сопротивления его кристаллов ползучести и деформации при высоких температурах. Важным свойством с точки зрения требований, предъявляемых к жаропрочным и жаростойким материалам (в частности, для деталей реактивных двигателей), служит и то, что карбид титана является одним из наиболее устойчивых к резким сменам температуры материалом. Однако, несмотря на указанные преимущества, использовать карбид титана для изготовления деталей машин, работающих с механической нагрузкой при высоких температурах, затруднительно из-за его высокой хрупкости. Поэтому целесообразно использовать его, в качестве жаростойкой добавки, для композиционных материалов.

Высокой жаростойкостью обладают также некоторые бориды тугоплавких металлов. Их жаростойкость объясняется, с одной стороны, их высокой химической прочностью, а с другой – тем, что на поверхности их частиц при окислении образуются прочные и плотные защитные соединения оксиды бора и тугоплавкого металла. Высокая температура плавления боридов (TiB₂ – 3123 °C, ZrB₂ – 3473 °C) и весьма высокая твердость обуславливают, помимо их жаростойкости, также и жаропрочность, и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах. Поэтому введение тугоплавких добавок повысит жаростойкость композиционных материалов Алмаз-SiC при работе в экстремальных условиях эксплуатации (рабочая температура до 1600 °C), что в сочетании с высокими механическими свойствами, сопротивлением ползучести при повышенных температурах, сопротивлением термическим ударам, а также повышенной ударной вязкостью, в том числе и при обычной температуре, даст возможность широкого промышленного применения этих жаростойких спеченных материалов.

Подобные жаростойкие композиционные материалы, могут использоваться в условиях, где необходимы их уникальные свойства, например, для армирования буровых коронок, где при высокой скорости бурения, обычный алмаз из-за высокой температуры, переходит в графит и выходит из строя или для изготовления лопаток газотурбинных деталей, реактивных двигателей, в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания и др.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЗАГРАЖДЕНИЙ МОБИЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Дьяченко С.В.^{1,2}, Христюк Н.А.^{1,2}, Лебедев Л.А.^{1,3}, Меренков К.Ф.¹, Нефедова Л.А.¹,
Ивков В.И.⁴

¹ООО «СЗРЦ Концерна ВКО «Алмаз-Антей», Санкт-Петербург, Россия

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

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴АО «Завод радиотехнического оборудования», Санкт-Петербург, Россия
9001484@gmail.com

В настоящее время в качестве защитного барьера для сохранения жизнедеятельности людей и техники активно используются изделия, изготовленные на основе керамических материалов. Апробированные и положительно зарекомендовавшие себя еще с 80-х годов прошлого столетия подобного рода изделия постоянно модернизируются с целью улучшения основных характеристик: прочность, модуль упругости, износостойкость, массогабаритные параметры и пр.

В качестве элемента защиты предлагается рассмотреть модельный образец, изготовленный из оксида алюминия (Al_2O_3), в виде трижды периодических поверхностей минимальной энергии типа – «поверхность Q+» (рисунок 1а). Математическое уравнение ТППМЭ имеет вид:

$$(\cos x - 2\cos y) \cdot \cos z - \sqrt{3} \cdot \sin z \cdot (\cos(x-y) - \cos x) + \cos(x-y) \cdot \cos z = 0$$

Образец изготавливался из шликера на основе фотополимерной смолы и оксида алюминия методом 3D-печати по технологии DLP на аддитивной установке Admatec (Стоит отметить, что методика, используемая на данном 3D-принтере [1], имеет существенные отличия от классической стереолитографии.) Изготовленный образец имеет форму куба с размером ребра $r \approx 30$ мм и массой $m = 34,2$ г. По данным гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–95) для образца определена открытая пористость $P_{откр} = 8,5\%$, кажущаяся плотность $\rho_k = 3,6$ г/см³, водопоглощение $W = 2,4\%$.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1б,в,г) была проанализирована структура образца на различном уровне, в частности, определен размер одновременно отверждаемого слоя (трека) при построении изделия в 3D-принтере, который после спекания составил $l \approx 20$ мкм, что соответствует 50 мкм вовремя 3D-печати. Микроструктура треков характеризуется спеченными зернами (с оценочным размером около 5 мкм) с невысокой межзеренной пористостью. Зерна стремятся к изометричности, хотя в отдельных случаях, обращает на себя внимание большой разброс размеров зерен от 2 мкм до 12 мкм. Это может объясняться отсутствием спекающих добавок или малым содержанием спекающей добавки, не влияющей на скорость роста зерна. На основании микрорентгеноспектрального анализа (выделенная зона на рис.1б) можно заключить, что это практически чистый оксид алюминия, примеси Fe, Si указывают на загрязнения поверхности, наличие Na – характерный признак оксида алюминия, полученного по щелочному методу Байера. По данным РФА образец состоит из чистого корунда, других примесных фаз не выявлено, поэтому определить спекающую добавку не представляется возможным. Из анализа микрофотографий следует, что образец не имеет макрокопических дефектов

Перспективные керамические материалы

построения и обладает треками равномерной толщины, мелкие дефекты – сколы, выкрашивания, дефекты спекания не выявлены, что в совокупности косвенно указывает на высокие механические свойства напечатанного изделия.

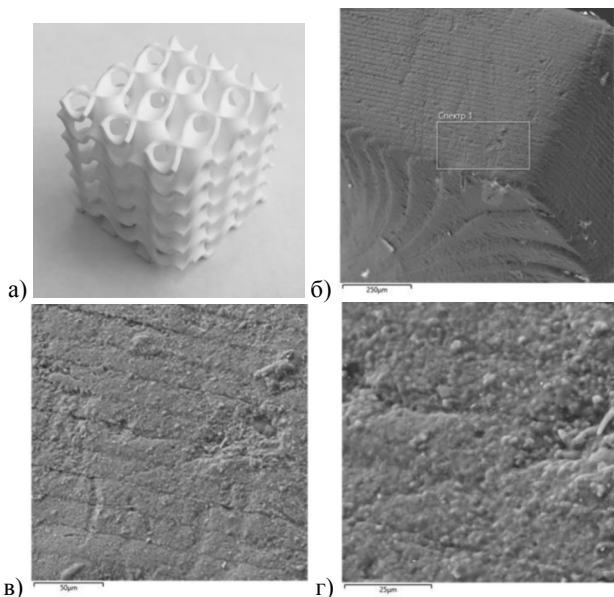


Рис. 1. Фотографии образца ТППМЭ: а – общий вид ТППМЭ; б, в, г – микрофотография СЭМ (SE) боковой поверхности ТППМЭ при различном увеличении

Для определения механических свойств, резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний измерена скорость звука $V_{зв}=10600$ м/с в образце, на основании которой при определенном допущении вычислялся модуль Юнга $E= 405$ ГПа. Микротвердость (H_{μ}) образца измеряли в соответствии с ГОСТ 9450-76, которая составила 15,3 ГПа.

В аналогичной работе [2] проводилось схожее исследование ТППМЭ, но с другой топологией - «примитив Шварца». При анализе работы можно заключить, что исследуемый ТППМЭ «поверхность Q+» обладает сравнительно большой микротвердостью и скоростью распространения звука (модулем упругости) при меньших величинах плотности и размере трека, но большей пористости керамики. Стоит учесть, что топология «примитив Шварца» более массивная и толстостенная, чем представленный в данной работе образец.

На основании проведенного исследования можно заключить, что ТППМЭ с топологией «поверхность Q+», пригодна для использования в качестве защитного барьера и может быть конкурентоспособна среди топологий ТППМЭ.

1. <https://admateceurope.com/admaflex-technology>.

2. Долгин А.С. [и др.] Сравнительный анализ корундовых изделий с геометрией ТППМЭ, полученных методами 3D-печати // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. №. 6. С.545-550.

СИНТЕЗ КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Добровольская Е.А.¹, Калинина М.В.², Федоренко Н.Ю.²

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия
katya_13.12.1997@mail.ru

В настоящее время все больше возрастает спрос на надежные, экологичные, дешевые и компактные химические источники тока для различных электрических устройств и приборов. Большое внимание обращают на топливные элементы (ТЭ), поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими устройствами для выработки электрического тока. Основными из них является энергетическая эффективность – коэффициент полезного действия (КПД) ТЭ составляет не менее 50%, и экологичность, поскольку выбросы в атмосферу загрязняющих веществ крайне малы. ТЭ на основе твердооксидных электролитов (ТОТЭ) вызывают наибольший интерес, поскольку выделяются большей устойчивостью к загрязнениям топлива и универсальностью по отношению к типам используемых горючих газов по сравнению с другими типами ТЭ [1].

Одним из основных компонентов ТОТЭ является электролит. Он должен обладать уникальным комплексом физико-химических и механических свойств: высокой величиной удельной электропроводности, оптимальной долей ионной проводимости, хорошей прочностью и невысокой пористостью.

На данный момент при создании твердых электролитов для ТОТЭ, работающих в среднетемпературном диапазоне (400°C – 800°C), часто используется диоксид церия, допированный оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ). Наиболее хорошо изучены электролитные материалы в системах $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Согласно данным, приведенным в работе [2], в качестве допанта может быть использован оксид диспрозия.

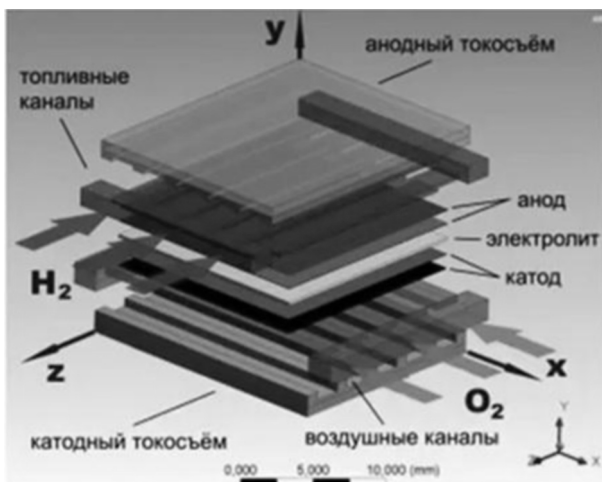


Рис. 1. Ячейка топливного элемента.

Перспективные керамические материалы

Синтез ксерогелей, порошков и керамических материалов состава $(\text{CeO}_2)_{(1-x)}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$ и 0.20) осуществлялся методом совместного осаждения гидроксидов с последующей заморозкой. Раствором гидрата аммония (~ 1 М) осаждали гидроксиды из разбавленных растворов (~ 0.1 М) азотнокислых солей церия и диспрозия при поддержании $\text{pH}=10$, подобранного методом pH -метрического титрования с учетом pH осаждения каждого из гидроксидов ($\text{pH} = 8.3-9.8$ для $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{pH}=6.8-8.8$ для $\text{Dy}(\text{OH})_3$). Осаждение проводили при тщательном перемешивании с минимальной скоростью.

1. Твёрдооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы и коммерциализация: аналит. обзор. // М.: ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ. 2015. 21 с.

2. Toshiyuki Mori, John Drennan Influence of microstructure on oxide ionic conductivity in doped CeO_2 electrolytes // Journal of Electroceramics 2006. V. 17. №. 2. P. 749–757.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119022290091-8).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Дюскина Д.А.^{1,2}, Калинина М.В.¹, Федоренко Н.Ю.¹

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

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

В настоящее время проблема ухудшения экологической обстановки в мире становится все острее, при этом спрос на энергетические ресурсы продолжает увеличиваться. В связи с этим актуальными являются задачи по развитию альтернативной, водородной энергетики. Решение данных задач открывает путь к получению «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат и обеспечивает повышение эффективности использования энергии. Для дальнейшей разработки водородной энергетики необходим поиск и создание современных материалов для электрохимических генераторов энергии, среди которых одними из наиболее перспективных являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

Одной из основных частей ячейки топливного элемента является электролит. В качестве среднетемпературных электролитов все больший интерес привлекают наноматериалы с кислород-ионной проводимостью на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на $300-400$ °С, но при этом не уступающие по своим электрофизическим характеристикам традиционно используемым материалам на основе диоксида циркония YSZ. Особый интерес в качестве твердооксидного электролита для ТОТЭ представляют материалы, имеющие высокие значения электропроводности и оптимальный уровень ионной проводимости, например, керамика в системе $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Таким образом, актуальной задачей современного материаловедения является разработка новых электролитных материалов на основе диоксида церия, например, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, имеющих высокие значения электропроводности и оптимальный уровень ионной проводимости.

Перспективные керамические материалы

Жидкофазный синтез ксерогелей, нанодispersных порошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.02; 0.05; 0.10$ и 0.20) был осуществлен методами соосаждения гидроксидов церия и самария из растворов азотнокислых солей и совместной кристаллизацией солей с использованием низкотемпературной и ультразвуковой обработок.

Совместное осаждение гидроксидов из разбавленных растворов (~ 0.1 М) азотнокислых солей церия и самария осуществляли раствором гидрата аммония (~ 1 М) при $\text{pH}=10$, подобранного методом pH -метрического титрования с учетом pH осаждения каждого из гидроксидов ($\text{pH}= 8.3\text{--}9.8$ для $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{pH}=7.0$ для $\text{Sm}(\text{OH})_3$). Осаждение проводили при тщательном перемешивании с минимальной скоростью.

Консолидация керамических образцов осуществлена методом холодного одноосного прессования и спеканием – 1300°C .

Синтезированные порошки имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале $1,5\text{--}11$ нм, общий объем пор в интервале $0,075\text{--}0,092$ $\text{см}^3/\text{г}$, площадь удельной поверхности $40\text{--}83$ $\text{м}^2/\text{г}$.

Оптимальные значения плотности, пористости и микротвердости полученных материалов являются необходимым условием функциональности электролитов твердооксидных топливных элементов (таблица 1). Важность этих характеристик обусловлена тем, что электролиты должны быть газонепроницаемыми.

Таблица 1. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$), синтезированных методами совместного осаждения и совместной кристаллизации.

Состав	$\rho_{\text{теор}}^3$, г/см ³	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{эсп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	ОКР, нм (1300°C)	P, %	$\sigma_i \cdot 10^{-2}$, См·см ⁻¹ (700°C)	E_a , эВ
Совместное осаждение							
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$	7,23	6,55	91	69	2,0	1,2	1,19
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$	6,98	6,33	91	68	3,8	2,7	1,15
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,20}$	6,90	6,25	91	65	6,2	3,3	1,04
Совместная кристаллизация							
$(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$	7,15	6,35	89	81	4,7	0,4	1,11
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$	6,92	6,21	90	70	2,3	0,7	1,09
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$	6,83	6,01	88	68	6,0	1,3	0,98

* $\rho_{\text{эсп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; σ_i – величина ионной проводимости; E_a – энергия активации; P – открытая пористость.

Образцы, синтезированные методом соосаждения гидроксидов и содержащие 20 мол.% Sm_2O_3 , обладают наибольшей ионной проводимостью в диапазоне температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$: $\sigma_{700^\circ\text{C}}=3.3 \cdot 10^{-2}$ См/см (рисунок 1), числа ионного переноса $t_i=0.85\text{--}0.73$ в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$.

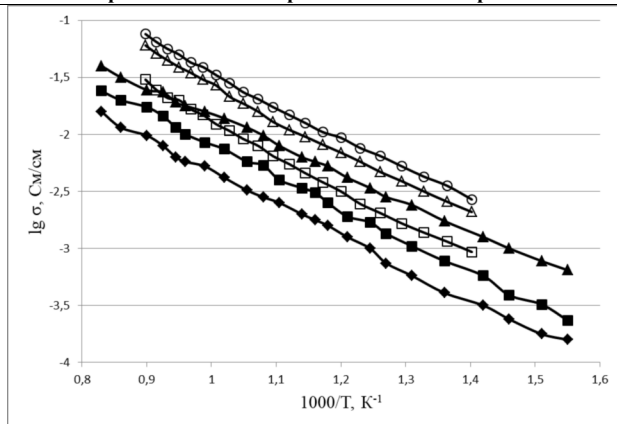


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: метод совместной кристаллизации $(\text{CeO}_2)_{0.98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (◆); $(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$ (■); $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$ (▲), метод совместного осаждения $(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$ (□); $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$ (Δ); $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (○).

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что метод совместного осаждения гидроксидов позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки и более плотную, малопористую керамику на их основе, обладающую электропроводностью в 2 раза выше, чем при использовании метода совместной кристаллизации.

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

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119022290091-8).

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

Иванова П.И.

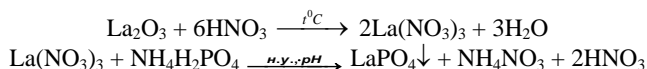
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
ivanova_pi@mail.ru*

В данной работе отработана методика синтеза нанопорошков-прекурсоров $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения для дальнейшего получения керамических композитов на основе наноразмерных ортофосфата лантана и ZrSiO_4 .

Исходными веществами служили La_2O_3 , ТЭОС и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, HNO_3 , все марки «осч». Синтез проводили следующим образом: нитрат лантана, полученный растворением в азотной кислоте оксида лантана, медленно приливали к раствору осадителя – однозамещенного фосфата аммония – при комнатной температуре и pH около 7.

Перспективные керамические материалы

Реакционная схема синтеза:



Синтез порошков-прекурсоров $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2$ проводили следующим образом: ТЭОС ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) растворяли в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) или в ацетоне ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). К полученным растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и тщательно перемешивали. Далее приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получаем смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ в виде геля.

Затем сливали вместе осажденные растворы LaPO_4 и смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Полученный продукт сначала выдерживали до испарения воды при комнатной температуре, а после выпаривали в сушильном шкафу при 100°C в течение 12 ч. Далее их измельчали для разбивания агломератов в вибромельнице в течение часа.

Высушенные и измельченные осадки композиций состава $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrSiO}_4$, где $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 1.0$ помещали в корундовые тигли и проводили обжиг в течение двух часов при температуре 850°C в высокотемпературной муфельной печи для дальнейшего обезвоживания с образованием моноклинного LaPO_4 и смесь оксидов ZrO_2 и SiO_2 .

Порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$ порциями по 0.3 г запрессовывали ручным гидравлическим прессом под давлением 8–10 МПа в таблетки цилиндрической формы высотой 3–4 мм, диаметром 5 мм. Далее полученные образцы обжигали при температурах 1000, 1100, 1200, 1300°C в течение 24 ч.

Анализ продуктов синтеза проводили методом РФА; изучение термического поведения порошков методом ДСК/ТГ; спеченных образцов – методом dilatометрии. Микротвердость керамических композитов измеряли по методу Виккерса. В работе приведены концентрационные и температурные зависимости значений микротвердости для полученных керамических композитов.

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

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ, КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ И САМОДИФФУЗИИ ПРОТОНА В ПРОТОН ЗАМЕЩЕННОМ β -ГЛИНОЗЕМЕ

Капланова В.И., Курапова О.Ю.

Институт Химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st064811@student.spbu.ru

В настоящее время задачи, связанные с разработкой и внедрением экологически чистых источников энергии, приобретают все большую значимость. В этой области стоит выделить низкотемпературные топливные элементы с протон проводящими мембранами, обладающие высокой экологической безопасностью и значительным коэффициентом полезного действия (КПД). Структура и проводимость твердого электролита (ТЭ), используемого в качестве мембраны, во многом предопределяет характеристики работы таких топливных элементов. Однако существующие на данный момент протон проводящие мембраны характеризуются низкой

устойчивостью, что приводит к необходимости поиска новых материалов. Протон замещенный β -глинозем рассматривается как привлекательный материал для протон проводящего ТЭ. Поэтому, целью данного исследования стало изучение фазового состава, структуры и транспортных свойств керамики на основе $\text{H-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Порошок-прекурсор Na^+ -глинозема состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6.5\text{Al}_2\text{O}_3$ был получен методом пиролиза раствора солей (нитрата алюминия и формиата натрия) затем запрессовали в таблетки (диаметр 30 мм, толщина 5 мм) и прокалили на воздухе при 1520°C в течение 2 часов. $\text{H-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получили методом ионного обмена $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ в растворе HNO_3 , а также H_2O . Полноту ионного обмена контролировали методом кондуктометрии (inoLab Cond7110) и атомно-эмиссионной спектроскопии АЭС (ICPE-9000). Структуру $\text{H-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали методами рентгенофазового анализа РФА (SHIMADZU XRD-6000), сканирующей электронной микроскопии СЭМ (Hitachi S-3400N) и энергодисперсионной спектроскопии EDX (Hitachi S-3400N). Транспортные свойства ТЭ были исследованы методом ЭДС в 0.1, 0.4 и 1 н соляной кислоте. Методом РФА было показано, что обмен Na^+ на H^+ вызывает увеличение интенсивности пиков на дифрактограмме без изменения их положения, что соответствует протонированной форме $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. С помощью СЭМ и EDX было обнаружено, что в структуре ТЭ присутствуют фазы β - и β'' - Al_2O_3 , ион натрия заменяется на протон только в фазе β -глинозема, а в натриевой фазе β'' -глинозема замещения не происходит. Также методом EDX было обнаружено, что хлорид-ионы присутствуют, после обмена, только в фазе β'' -глинозема. Коэффициенты диффузии и самодиффузии, рассчитанные по данным ЭДС, хорошо коррелируют с литературой [1]. На основании полученных данных было выдвинуто предположение, что протонный транспорт происходит через $\text{H-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а транспорт хлорид ионов осуществляется по структуре $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Данные СЭМ и EDX были получены в ресурсном центре «GEOMODEL», а измерение АЭС было выполнено в «Центре химического анализа и материаловедения» научного парка СПбГУ.

1. Yao Y. F. Y., Kummer J. T. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1967. Т. 29. №. 9. С. 2453-2475.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $\text{V}_6\text{CrO}_{12}$ И $\text{V}_{18}\text{CrO}_{30}$ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

Качанова А.А.^{1,2}, Ершов Д.С.², Синельщикова О.Ю.², Беспрозванных Н.В.²

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

² Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
naka@inbox.ru

Сложные оксиды висмута проявляют, в зависимости от состава, высокую кислород-ионную либо смешанную проводимость [1], сегнетоэлектрические свойства [2], фотокаталитическую активность в практически важных реакциях при активации

светом видимого диапазона [3], делает изучение фазообразования и свойств новых твердых растворов на их основе интересным не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Несмотря на достаточно подробное изучение двойных фазовых диаграмм $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ [4] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ [5] тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ является малоизученной, поэтому изучение возможного изоморфного замещения висмута на стронций в хроматах висмута $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ представляется нам актуальной задачей. В перспективе получающиеся твердые растворы могут обладать фотокаталитическими и электропроводящими свойствами.

Целью представленной работы являлся синтез образцов на основе указанных хроматов висмута, твердофазным методом, а также с использованием методики сжигания органо-солевых композиций и изучение влияния способа получения на фазообразование в рассмотренном концентрационном диапазоне.

Для исследования были выбраны два состава системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, в которых оксиды находятся в соотношении $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.14}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}$ (соответствующие формированию соединений $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$). Так же были сделаны образцы с соотношением $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.25}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.1}$, так как в ряде источников [6] именно данные соотношения были указаны как соответствующие формированию однофазных продуктов. Для изучения возможного замещения висмута на стронций синтезировались образцы составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95-x}(\text{SrO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}$, (где $x=0.05, 0.10$) и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86-x}(\text{SrO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.14}$, (где $x=0.05, 0.10$).

Для твердофазного синтеза использовалась измельченная смесь исходных оксидов висмута и хрома, а также нитрат стронция. Реактивы, взятые в соотношениях, соответствующих получаемой стехиометрии, помещались в планетарную мельницу и подвергались измельчению и смешиванию при 350 об/мин в течении 15 мин. Полученный таким образом порошок прессовался в таблетки. Обжиг проводится в несколько ступеней. первая при 700 °С в течение 6 часов, а вторая при 750 °С в течение 24 - 50 часов, после которого следовала закалка на лед. Для двух образцов температурный режим нагрева был изменен. Предварительный обжиг проводили при 750 °С, а окончательный, завершавшийся закалкой при 820 °С. На всех стадиях термообработки фазовый состав образцов контролировали с помощью РФА. Повышение температуры обжига не привело к улучшению результатов синтеза, поэтому основной синтез завершали обжигом при 750 °С, варьируя длительность термообработки.

Второй способ синтеза цитратно-нитратный. Соотношение компонентов и лимонной кислоты было выбрано так, чтобы при сжигании происходило воспламенение в режиме объемного горения. Исходными веществами являлись нитраты металлов, раствор лимонной кислоты и водный раствор аммиака. Растворы нитратов, также взятые в стехиометрических соотношениях, смешивали, после чего к ним добавляли лимонную кислоту и добавлением NH_4OH доводили pH смеси до 6.5. Получившиеся растворы помещали в термостат при 60 °С до полного испарения воды, после чего сжигали в печи при 550 °С в течении 5 часов. Пористый, объемный порошок, образовавшийся при сжигании по результатам РФА не отвечал искомому фазовому составу, поэтому его прессовали и подвергали дополнительной термообработке при 750 °С в течении 9 часов.

Перспективные керамические материалы

Третьим методом был синтез с использованием в качестве органического топлива маннита. Как и при цитратно-нитратном синтезе источником оксидов металлов являлись нитраты, а их соотношения соответствовали синтезированным составам. Смешение компонентов проводилось в следующем порядке в 10мл дистиллированной воды растворялся маннит, после чего к полученному раствору последовательно добавляли нитрат висмута, нитрат хрома, нитрат стронция, дожидаясь их полного растворения. После введения всех компонентов полученные смеси помещали в термостат с температурой 60 °С и оставляли до полного испарения воды. Ксерогели, сформированные данным способом сжигали при 550 °С в течение 3 часов. Получившиеся порошки, согласно РФА, также как и при использовании цитратно-нитратных композиций, не являлись однофазными, поэтому их прессовали и подвергали дополнительной термообработке при 650 °С в течении 9 ч. и 700 °С в течении 18 ч.

В ходе синтеза удалось получить чистые соединения $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$, а также твердые растворы на их основе с замещением части висмута на стронций. Однако, при использовании органо-солевых композиций в большинстве образцов наблюдалось присутствие на рентгенограммах различных составов рефлексов малой интенсивности, которые можно отнести к моноклинному оксиду висмута [41-1449], висмутату стронция $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$ [45-609] или хромсодержащему силлентиту [36-1238]. Однофазные образцы были получены с использованием твердофазного синтеза. Перспективным также представляется синтез с маннитом, т.к. позволяет значительно снизить необходимую длительность термообработки, однако его использование требует дополнительной оптимизации, для уменьшения содержания примесных фаз. Цитратно-нитратный метод для всех рассмотренных составов приводил к формированию многофазной керамики.

1. Беспрозванных, Н. В. Композиты на основе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: синтез и электрофизические свойства / Н. В. Беспрозванных, Д. С. Ершов, О. Ю. Синельщикова // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89. – №. 12. – С. 1955-1960.
2. Твердый электролит на основе сложных оксидов висмута в системе $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и способ их получения // Патент России № 2 619 907 С1
3. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочноземельного металла и способ очистки воды от органических загрязнителей фотокатализатором // Патент РФ № 2595343 С2
4. Liu, Y.H. Phase diagram of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system / Y. H. Liu, J. B. Li, J. K. Liang, J. Luo [etc] // Materials Chemistry and Physics. –2008. –V.112 – P.239-243.
5. Vstavskaya, E. Y. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ Phase Diagram / E. Y Vstavskaya, A.Yu. Zuev, V.A. Cherepanov, S.D. Sutton, J.S. Abell // Journal of Phase Equilibria. – 1994. – V. 15(6) – P. 573-576.
6. Житомирский, И.Д. Синтез и свойства фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / И.Д. Житомирский, С.В. Федотов, Н.Е. Скороходов, А.А. Буш, А.А. Марьин, Ю.Н. Веневцев // ЖНХ. – 1983. – Т. 28. – №. 4. – С. 1006–1011.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТЬ-АЮОН

Колоколов Д.С., Губина Н.В., Аликпарова Э.Р., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Kolokolov.D@gmail.com

Проблема быстрого, безопасного и безотходного удаления токсичных циклических органических соединений (ЦОС, таких как органические красители и антибиотики) из сточных вод в течение длительного времени привлекает внимание ученых. Для её решения к настоящему моменту предложено использовать процессы фотодеградациии под действием УФ-излучения, протекающие в присутствии полупроводниковых наночастиц – фотокатализаторов – отвечающих за образование радикалов, взаимодействие с которыми разрушает структуру ЦОС. Для смещения фотокаталитической активности в видимую область спектра используют допирование широкозонных полупроводников.

В данной работе в качестве матрицы предлагается использовать наночастицы бемита и в качестве допанта тербий, обладающий фотолуминесценцией в видимой области, с помощью которой можно оценить отравление фотокатализатора. Было изучено влияние состава реакционной среды на морфологические параметры формирующихся наночастиц, а также их влияние на фотокаталитическую активность образцов.

Наночастицы бёмита, допированного тербием, получали гидротермальным методом на основании данных, представленных в [1] в диапазоне концентраций допанта 0.1 – 5 мол.% с использованием двух источников гидроксил-ионов в щелочной среде. На основании данных РФА показано, что при концентрации тербия, составляющей больше 5 мол.%, в составе продуктов наблюдаются дополнительные фазы. Согласно данным РФА, ПЭМ и БЭТ, полученные наночастицы представляют собой поликристаллические пластины с размерами около 60 нм; допирование приводит к увеличению размеров частиц и размеров кристаллитов. Для всех образцов ширина запрещенной зоны уменьшается после допирования и составляет около 4 эВ.

Полученные наночастицы были апробированы в качестве фотокатализатора в реакции деградациии красителя метиленового голубого под действием видимого и УФ излучения; исследовались кинетические зависимости и влияние рН реакционной среды. Было показано, что фотодегградация в видимом свете проходит более полно и быстро, чем в УФ-области, значительного влияния рН на эффективность фотодеградациии не зафиксировано.

Таким образом продемонстрировано, что допированные наночастицы бемита являются перспективными фотокатализаторами разложения органических соединений под действием видимого излучения.

1. Osmolovskaya O.M., Osmolowsky M.G., Petrov M.P., Voitylov A.V. and Voitylov V.V. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2020, №586. p. 124095.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА
ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Кошевая Е.Д.^{1,2}, Назаровская Д.А.³, Кривошапкина Е.Ф.³, Кривошапкин П.В.³

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

²Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

katiakosh@gmail.com

Несмотря на выдающиеся успехи, достигнутые в последние десятилетия в области нанотехнологий, зачастую именно высокая токсичность наночастиц (НЧ) препятствует их широкому использованию в медицине. В связи с этим разработка диагностических и терапевтических платформ на основе биосовместимых НЧ привлекает большое внимание ученых. Одной из таких платформ могут стать НЧ на основе оксида тантала. Так, высокий коэффициент поглощения рентгеновского излучения позволяет использовать их для радиосенсибилизации в лучевой терапии злокачественных новообразований с одновременной визуализацией НЧ Ta₂O₅ в организме методом рентгеновской компьютерной томографии. Подход по допированию матрицы оксида редкоземельными элементами (РЗЭ) позволяет использовать НЧ Ta₂O₅ также и для люминесцентной диагностики.

На пути разработки наноплатформы для терапии и диагностики злокачественных заболеваний в данной работе были решены следующие задачи. Подобраны условия сольвотермального и золь-гель синтезов наночастиц с размером ядра до 100 нм [1, 2]. Исследованы люминесцентные свойства наночастиц, допированных РЗЭ. Благодаря тщательному изучению электроповерхностных характеристик НЧ (точка нулевого заряда, изоэлектрическая точка), а также изучению влияния ультразвуковой обработки на коллоидно-химические свойства зольей, была разработана процедура приготовления устойчивых водных дисперсий НЧ Ta₂O₅ (2 – 20 мг/мл) [2]. Отсутствие токсического воздействия водных зольей наночастиц было показано при помощи стандартного МТТ-теста, а также теста на острую токсичность [3]. При помощи метода рентгеновской компьютерной томографии были показаны высокие контрастные способности НЧ, во много раз превышающие существующие коммерчески доступные аналоги (Omnipaque) [2].

1. Kiselev G.O., Kiseleva A.P., Patovskii D.A., Koshevaya E.D., Nazarovskaia D.A., Gets D.S., Vinogradov V.V., Krivoshapkin P.V., Krivoshapkina E.F. Upconversion Metal (Zr, Hf, Ta) Oxide Aerogels // Chem. Commun., 2019, **55**, 8174-8177.

2. Koshevaya, E. D., Nazarovskaia, D., Simakov, M., Belousov, A. V., Morozov, V. N., Gandalipov E., Krivoshapkina, E. F., Krivoshapkin, P. V. Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloid properties, and application as a contrast agent for computed tomography // Journal of Materials Chemistry B, 2020, **8**, 8337-8345.

3. Fakhardo A. F., Anastasova E. I., Gabdullina S., Solovyeva A. S., Saparova V., Chrisstop V., Koshevaya E. D., Krivoshapkina E. F., Krivoshapkin P. V., Kiselev G. O., Kalikina P. A., Koshel E. I., Shtil A. A., Vinogradov V. V. Toxicity Patterns of Clinically Relevant Metal Oxide Nanoparticles // ACS Applied Bio Materials 2019, **2**, 10, 4427-4435.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90194.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТРИЦ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$

Криворучко Ю.А.^{1,2}

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

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

Задачей работы является синтез и изучение физико-химических и физико-механических свойств керамических композитов, для последующего использования их в качестве матриц для захоронения актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов.

Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.20, 0.50, 0.70, 0.80$ и 1.0 , для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида циркония. Синтез компонентов осуществлялся раздельно с помощью золь-гель метода приемом обратного осаждения; полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [1].

Для анализа продуктов синтеза и термообработки использовали метод РФА; термическое поведение порошков исследовали методом ДСК/ТГ. Рассмотрено влияние добавки оксида циркония на термическое поведение, микроструктуру керамических композитов и их микротвердость.

Широкие рефлексы на рентгеновских дифрактограммах подтверждают наноразмерность исходных порошков. Об этом же свидетельствует высокая величина удельной поверхности образцов. Например, для $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$ она соответствует значению $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано также, что при синтезе порошков-прекурсоров образуются гексагональный $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфный $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

При исследовании термического поведения методом ДСК/ТГ были выявлены эндотермические эффекты, связанные с удалением воды из образцов и разложением гидроксида циркония и сопровождающиеся потерей массы. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 600°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны с кристаллизацией нанодисперсного ZrO_2 (моноклинного) при температуре около 900°C , затем с переходом моноклинного ZrO_2 в тетрагональную форму выше 1000°C и далее в кубическую около 1200°C . Оценены тепловые эффекты, связанные с происходящими в наноразмерной системе превращениями. Первому экзотермическому переходу соответствует выделение энергии 27 или 36 дж/г в зависимости от состава образца. Второму экзоэффекту – 7 или 9 дж/г. Соответственно, переход из моноклинной в тетрагональную форму реализуется с большим выделением энергии, чем переход из тетрагональной в кубическую. При этом следует отметить, что на кривых охлаждения композиций никаких эффектов не наблюдается.

Для удаления воды и разложения гидроксида, исходя из данных ДСК/ТГ, наноразмерные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса (напр., удельная поверхность образца $0.8\text{LaPO}_4 - 0.2\text{ZrO}_2$ соответствует

Перспективные керамические материалы

30 м²/г). Полученные высокодисперсные порошки (1-*x*)LaPO₄-*x*ZrO₂ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах 1000–1300°С по 24 ч и при 1600°С 1 ч для получения керамических композитов (матриц). Методом РФА установлено, что при спекании при этих температурах наблюдается присутствие моноклинной структуры как у ортофосфата лантана, так и у оксида циркония (не стабилизированный).

В работе показано влияние добавки оксида циркония на микроструктуру керамических композитов с увеличением температуры спекания. Снимки, полученные на электронном микроскопе, свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO₄ и снижении пористости образцов.

При этом микротвердость образцов по Виккерсу растет с увеличением температуры спекания, но снижается с ростом концентрации оксида циркония

Методом выщелачивания показана химическая стойкость керамических образцов по отношению к дистиллированной воде. Установлено, что скорости выщелачивания (*R*) ионов Zr⁴⁺ в зависимости от времени нахождения в контактном растворе (*t*) несколько ниже (10⁻¹¹ г/(см²·сут)) скорости выщелачивания ионов La³⁺ (10⁻¹⁰ г/(см²·сут)).

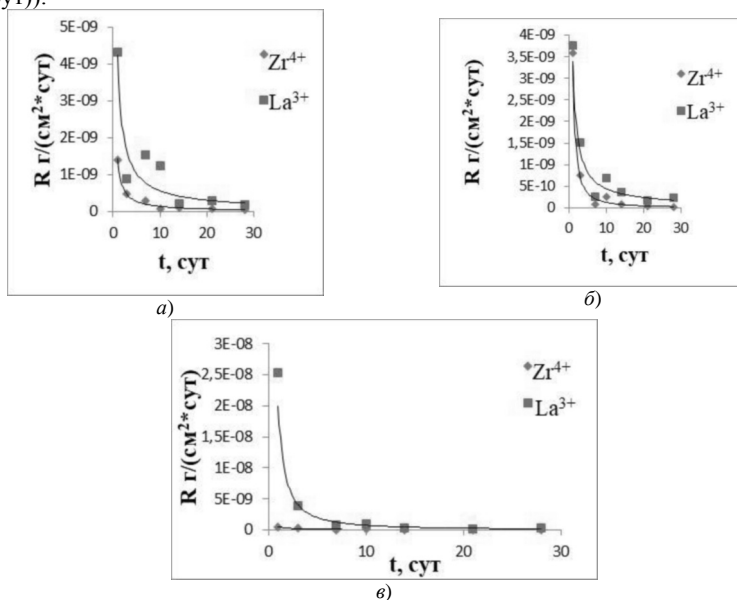


Рис. 1. Зависимости скорости выщелачивания (*R*) ионов La³⁺ и Zr⁴⁺ от времени (*t*) в контактном растворе H₂O керамических образцов (матриц): а) 0.5LaPO₄-0.5ZrO₂; б) 0.3LaPO₄-0.7ZrO₂; в) 0.2LaPO₄-0.8ZrO₂.

Ранее была показана высокая химическая стойкость композитов 0.8LaPO₄-0.2ZrO₂ по отношению к высокосолевым растворам, состоящим из смеси NaCl и Na₂SO₄, имитирующим состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции ВАО – района г. Железнодорожска Красноярского края.

Скорости выщелачивания в этом случае соответствовали диапазону от 10^{-9} до 10^{-11} г/(см²·сут) [2].

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO₄ with Y₂O₃ and ZrO₂ additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 427–441.

2. Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A., Pugachev K.E., Koptelova L.A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. N 6. P. 565–572.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al₂O₃-Zr(Yb,Ce)O₂ ПРИ ДОПИРОВАНИИ КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ

Кутузова В.Е., Подзорова Л.И., Пенькова О.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

vkutuzova@imet.ac.ru

Керамические материалы на основе Al₂O₃ с включением керамики трансформационно-упрочненного класса на основе T-ZrO₂ находят применение во многих областях промышленности, в качестве материалов изделий технического, а в последние годы, благодаря доказанной биоинертности и биосовместимости, и медицинского назначения (в ортопедии, ортопедической стоматологии, травматологии имплантатов). Однако остается ряд вопросов, связанных с максимальной реализацией свойств этих материалов. Кроме того, в настоящее время наиболее широко распространены и изучены материалы с включением диоксида циркония, стабилизированного иттрием, практическое использование которого выявило влияние эффекта низкотемпературного старения (LTD), проявляющимся в деградации механических свойств с течением времени во влажной среде [1,2].

Преодолеть данный эффект возможно посредством подбора стабилизирующих добавок, снижением размеров зерна и получением более однородной микроструктуры керамик. Также сохранять упрочняющий эффект позволяет введение в композиционный материал дисперсных анизотропных частиц. Функцию дисперсного упрочнения могут выполнять гексаалюминаты щелочноземельных элементов, которые кристаллизуются в длиннопризматической форме.

Целью данной работы стало изучение формирования фазового состава композитов системы TZP — Al₂O₃ при использовании в качестве стабилизирующих добавок оксида циркония катионов иттербия и церия и допировании катионами кальция.

В работе изучены базовые составы Al₂O₃-ZrO₂(Yb-TZP), Al₂O₃-ZrO₂(Ce-TZP) и составы, модифицированные катионами кальция. Исходные порошки получали в процессе золь-гель синтеза соответствующих гидрогелей при использовании 1 М растворов солей [3].

Использовались методы синхронного термического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и электронной микроскопии. Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

Ксерогели изучаемых составов подвергали комплексному термическому анализу. Вид полученных кривых ДСК и потерь массы для всех составов в температурной области от 20 до 500°C близок, обусловлен эндотермическим эффектом, связанным с удалением водных радикалов. В системах $ZrO_2-Al_2O_3$ наблюдался сдвиг температуры кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 в сторону более высоких температур, на кривых ДСК всех составов фиксировался экзоэффект в интервале температур 830–840°C. В более высокой температурной области на термограммах наблюдался экзоэффект с максимумом при температурах 1250-1255°C, соответствующий формированию стабильной формы оксида алюминия-корунда.

Полученные порошки после термообработки при 950°C обладали высокими значениями удельной поверхности ($S_{уд.} = 45-55 \text{ м}^2/\text{г} \pm 1$), являлись активными к спеканию.

Фазовый состав образцов представлен двумя основными фазами: твердым раствором на основе ZrO_2 тетрагональной структуры и корундом. Невысокая интенсивность дифракционных пиков алюминийсодержащих фаз затрудняет их идентификацию. Для выявления наличия фаз, находящихся в небольшом количестве, требуется детальный анализ дифрактограмм, в области углов, соответствующих искомой фазе гексаалюмината, т.е. при углах $2\theta = 34.2^\circ$ и 36.2° (PDF2 89-2505). В образцах с основной фазой Се-TZP затруднена идентификация гексаалюминатов кальция не только из-за малой интенсивности рефлексов, но и в связи со скрытием характерного рефлекса при угле $2\theta = 34.2^\circ$ под рефлексом соответствующим Се-TZP, расположенным в этой области. В образцах с основной фазой Yb-TZP гексаалюминаты стронция хорошо идентифицируются.

После спекания при температуре 1650°C образцы композитов имели относительную плотность 99% от теоретического значения при отсутствии открытой пористости. Зерновой состав базового состава представлен двумя типами зерен: темными, соответствующими корунду, и светлыми, обтекаемой глобулярной формы, соответствующими Т- ZrO_2 . При этом размеры корундовых зерен выше, чем зерна ZrO_2 . В микроструктуре модифицированных композитов к описанному типу зерен добавляется третий тип зерен, соответствующий алюмосодержащим зернам, имеющим длиннопризматический габитус.

1. И.Ю. Лебеденко, В.И. Хван, М.С. Деев, А.И. Лебеденко. Опыт применения диоксида циркония в стоматологии // Российский стоматологический журнал. 2008. №5. С. 60-65.

2. Noor Faeizah Amat, Andanastuti Muchtar, Norziha Yahaya, Mariyam Jameelah Ghazali. A Review of Zirconia as a Dental Restorative Material // Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 6(12): 9-13, 2012.

3. Кутузова В.Е., Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Коновалов А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Каплан М.А. Золь-гель синтез порошков системы $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$, модифицированных трёхвалентными катионами // Тезисы докладов Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018», Санкт-Петербург, с.74-75.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТРИЦ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$

Довцова О.Ю.^{1,2}

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

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

В качестве перспективного материала для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов, рассматривается минералоподобная керамика на основе ортофосфатов РЗЭ. Разработан новый подход с использованием в качестве матриц композитов на основе структуры типа монацита.

Были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0.0; 0.20; 0.50; 0.70; 0.8$ и 1.0 для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида иттрия. Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью оригинальной золь-гель методики с использованием приема обратного осаждения; для получения соответствующих композиций в виде гелей полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака [1].

Метод РФА показал, что в ходе синтеза была получена смесь гексагонального LaPO_4 и рентгеноаморфного $\text{Y}(\text{OH})_3$, рефлексы которого в композиционных смесях не проявляются. Кроме того, наблюдаются уширенные рефлексы порошков, которые свидетельствуют о том, что синтезированные композиции являются наноразмерными. Эти данные подтверждаются величиной удельной поверхности, соответствующей значению $\sim 170 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$.

Превращения, происходящие в композиционных смесях порошков при нагревании на воздухе, были исследованы методами ДСК/ТГ. В первую очередь, это эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы и связанные с удалением воды из образцов и разложением гидроксида иттрия. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 800°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны, по-видимому, с кристаллизацией нанодисперсного Y_2O_3 также при температуре около 800°C с одновременным взаимодействием с образовавшимся безводным LaPO_4 по границам контактируемых зерен.

Исходя из этих данных, наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850°C в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксидов. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. При этой температуре происходит образование моноклинного LaPO_4 , а также разложение $\text{Y}(\text{OH})_3$ до кубического Y_2O_3 , присутствие которого проявляется слабо, так как он практически рентгеноаморфный. Наличие взаимодействия оксида иттрия при высоких его концентрациях с LaPO_4 с образованием YPO_4 подтверждается данными РФА.

Полученные при 850°C высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ (со значением удельной поверхности $\sim 55 \text{ м}^2/\text{г}$ для $0.8\text{LaPO}_4 - 0.2\text{Y}_2\text{O}_3$) запрессовывали в таблетки и спекали при температурах $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ по 24 ч и при 1600°C 1 ч для

Перспективные керамические материалы

получения керамических композитов. На основании полученной дифракционной картины после спекания при 1300°C были рассчитаны параметры элементарной ячейки YPO_4 : $a=b=6.70$, $c=5.87$ Å; $V=134.95$ Å³. Близость параметров к литературным данным свидетельствует о малом вхождении ионов лантана в структуру YPO_4 (катионные радиусы $La^{3+}=1.36$ и $Y^{3+}=1.16$).

Рассмотрено влияние добавки оксида иттрия на микроструктуру керамических композитов (матриц). Изменения микроструктуры свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного $LaPO_4$ и снижении пористости образца $0.8LaPO_4-0.2Y_2O_3$ при увеличении температуры спекания. При этом измеренная открытая пористость лежит в интервале 3–5 %, однако распределена она неравномерно. По данным рентгеновской компьютерной томографии на поверхности таблеток она около 10–15 %, в то время как внутри таблеток открытая пористость близка к нулевой. Это связано с неравномерным распределением порошка при одноосном прессовании таблеток перед спеканием.

При этом измеренная микротвердость образцов по Виккерсу растет с увеличением температуры спекания, но снижается с ростом концентрации оксида иттрия.

Опыты по выщелачиванию показали высокую устойчивость керамических образцов (матриц) по отношению к дистиллированной воде. Были отмечены крайне низкие значения стационарной скорости выщелачивания для ионов La^{3+} и Y^{3+} , которые близки между собой и лежат в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-10} г/(см²*сут) (рис. 1).

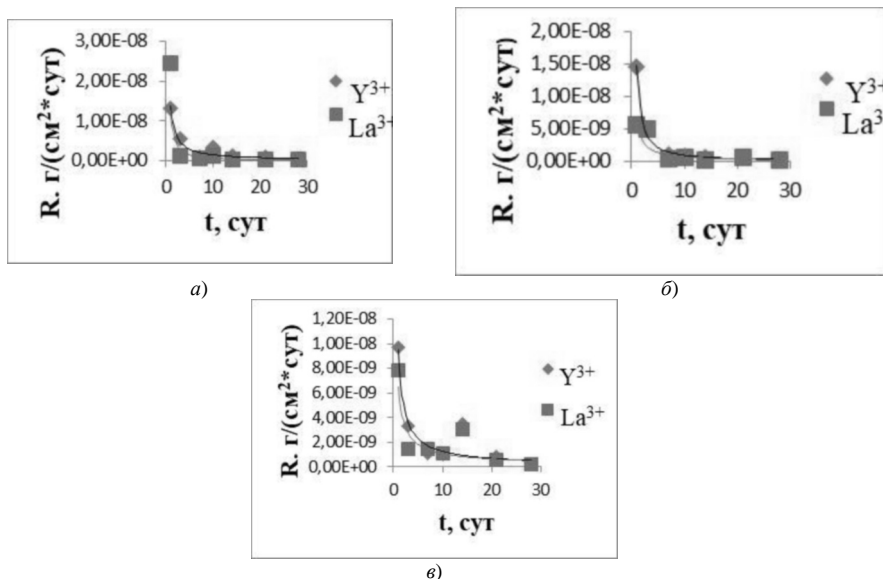


Рис. 1. Зависимости скорости выщелачивания (R) ионов La^{3+} и Y^{3+} от времени (t) в контактом растворе H_2O керамических образцов (матриц): (а) $0.5La_2O_3-0.5 Y_2O_3$; (б) $0.3La_2O_3-0.7 Y_2O_3$; (в) $0.2La_2O_3-0.8 Y_2O_3$

Ранее была показана высокая химическая стойкость композитов $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{Y}_2\text{O}_3$ по отношению к высокосолевым растворам, состоящим из смеси NaCl и Na_2SO_4 , имитирующим состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции ВАО – района г. Железнодорожского Красноярского края. Скорости выщелачивания в этом случае соответствовали диапазону от 10^{-8} до 10^{-10} г/(см²·сут) [2].

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugol'kov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 427–441.

2. Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A., Pugachev K.E., Koptelova L.A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. N 6. P. 565–572.

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДА $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Малыгина Е.Н.¹, Наумов А.В.², Силоков О.И.¹, Зверева И.А.¹

¹Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e.malygina@spbu.ru

В настоящий момент структуру слоистого перовскитоподобного оксида $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ нельзя считать окончательно установленной. Обзор литературных данных показал, что имеются различные представления не только о пространственной группе, но даже сингонии, к которой относится это соединение. В связи с этим мы задались целью самостоятельно определить структуру, а именно пространственную группу данного соединения. В нашем распоряжении был метод порошковой рентгеновской дифракции, для уточнения использовали программы PowderCell и TOPAS.

Согласно принципу Неймана (Neumann, 1885), группа симметрии любого свойства кристалла включает в себя группу симметрии самого кристалла. Иными словами, сведения о симметрии кристалла являются отправной точкой в анализе магнитных, пьезо-электрических, оптических и других свойств, их анизотропии. В настоящий момент трёхслойные перовскитоподобные ниобаты привлекают внимание как фотокатализаторы [1,2].

Можно допустить, что ниобат стронция-калия $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ является структурным аналогом ниобата кальция-калия $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [3]. Однако из-за разницы ионных радиусов кальция и стронция возможны при сохранении решётки Бравэ различия в пространственной группе. Выделение таких соединений в особый класс обусловлено сменяющимся структурным мотивом - серия перовскитных слоёв разделена межслоевым пространством структурного типа галита. По виду межслоевого пространства данные трёхслойные ниобаты относят к фазам Диона-Якобсона, при этом за единичный слой принят слой искажённых октаэдров NbO_6 . Позиции в так называемом межслоевом пространстве заняты щелочным металлом, ион щелочноземельного элемента оказывается окружён четырьмя такими октаэдрами в 12-координированном положении.

Чтобы убедиться в отсутствии на дифрактограмме образца рефлексов исходных

Перспективные керамические материалы

реагентов, их полиморфных модификаций, а также иных продуктов, исследовали поведение квазитернарной системы $K_2O-SrO-Nb_2O_5$, варьируя время и температуру синтеза. Идентификацию фаз проводили с помощью базы PDXL2. Обнаружили, что в реакционной смеси первоначально образуются $KNbO_3$ и $Sr_2Nb_2O_5$, при повышении температуры до 900С образующих $KSr_2Nb_3O_{10}$. Рефлексы от такого образца сильно уширены. Повышение температуры до 1286 °С приводит к сужению рефлексов целевой фазы и отсутствию рефлексов сторонних фаз уже при 6-часовом синтезе.

Проверку литературных данных проводили в программе PowderCell. Для предложенных в литературе пространственных групп построили дифрактограммы с тяжёлым атомом в свободном положении и сравнивали с экспериментальной дифрактограммой. Наиболее подходящую из описанных ранее групп $P2_12_12_1$ выбрали за отправную для уточнения. Пространственную группу уточняли по погасаниям с использованием Международных кристаллографических таблиц. Эффект текстурирования не учитывали при уточнении. В результате, нами было установлено, что дифрактограмма индицируется в тетрагональной системе. Параметры решетки оценены значениями: $a = 0,389(0)$ нм, $c = 2,969(2)$ нм, пространственная группа: $P4_22_12$. Оснований понижать симметрию до ромбической не было, поэтому уточнение параметров проводили в тетрагональной системе.

1. Yafarova, L. V.; Silyukov, O. I.; Myshkovskaya, T. D.; Minich, I. A.; Zvereva, I. A. New Data on Protonation and Hydration of Perovskite-Type Layered Oxide $KCa_2Nb_3O_{10}$ // J. Therm. Anal. Calorim. 2020., V6, No.2, P. 40–45

2. Voytovich, V. V.; Kurnosenko, S. A.; Silyukov, O. I.; Rodionov, I. A.; Minich, I. A.; Zvereva, I. A. Study of N-Alkylamine Intercalated Layered Perovskite-Like Niobates $HCa_2Nb_3O_{10}$ as Photocatalysts for Hydrogen Production From an Aqueous Solution of Methanol. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 60–65

3. Fukuoka, H.; Isami, T.; Yamanaka, S. Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate $KCa_2Nb_3O_{10}$ // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. No1. P. 40–45

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-13-00184) и гранта Президента Российской Федерации (проект №МК-480.2020.3).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ СОСТАВА БЕМИТ-МАГНЕТИТ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Михайлов В.И.¹, Крючкова А.В.², Мартаков И.С.¹, Ситников П.А.¹, Кошечкина Е.Д.¹

¹Институт химии ФИЦ Коми РАН, Сыктывкар, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
system14@rambler.ru

Магнитные материалы, в том числе на основе магнетита Fe_3O_4 , сегодня имеют очень широкий спектр применения. Они считаются удобными с точки зрения возможности использования в различных вариантах адсорбционной водоочистки, так как могут быть легко отделены от очищенной воды с использованием магнита (в лабораторных условиях) или высокопроизводительного магнитного сепаратора (в

Перспективные керамические материалы

промышленных условиях). Тем не менее, стабильные и высокоэффективные адсорбенты на основе немодифицированного магнетита трудно получить ввиду близкого к нейтральному рН значению изоэлектрической точки, высокой плотности и низкой концентрации поверхностных функциональных групп на его поверхности. Избежать этих недостатков можно несколькими способами: покрывая поверхность частиц магнетита веществами различной природы (органические поверхностно-активные вещества, оксиды с пористой структурой и др.) или получая композитные порошки, содержащие второй компонент с улучшенными текстурными характеристиками. В научной литературе мало внимания уделяется изучению физико-химических и функциональных свойств системы бемит (AlOOH) – магнетит (Fe_3O_4). Тем не менее, система интересна тем, что бемит отличается большой площадью поверхности, хорошей химической стабильностью, биосовместимостью и невысокой стоимостью. Композит может быть перспективным в качестве магниторазделимого адсорбента или катализатора благодаря магнитным характеристикам магнетита.

В данной работе с использованием противоположно заряженных гидрозолей бемита и магнетита были получены нанокompозиты состава $\text{AlOOH-Fe}_3\text{O}_4$ с различным содержанием компонентов. Золи имеют противоположный заряд в широком диапазоне рН 2.3–9.7. Показано, что композитные порошки $\text{AlOOH-Fe}_3\text{O}_4$ имеют высокую удельную поверхность (129-292 m^2/g) с максимумом для образца $\text{AlOOH-10\%Fe}_3\text{O}_4$. По данным потенциометрического титрования, относительно крупной частица бемита является ядром композитных частиц для всех рассмотренных соотношений компонентов. Адгезия более мелких сферических наночастиц магнетита происходит на поверхности частицы бемита за счет кислотно-основных (донорно-акцепторных) взаимодействий.

Повышенная адсорбционная способность порошков по отношению к анионным формам хрома (до 21 мг/г) достигается за счет снижения содержания магнетита в композитах и значения рН. Присутствие 2 масс.% магнетита в нанокompозите приводит к небольшому (на 3.3%) снижению адсорбционной способности по сравнению с чистым бемитом при рН 3.0, но придает этой системе магнитные свойства. Благодаря своим магнитным свойствам их можно легко отделить от очищенной жидкости с помощью постоянного магнита. Проведено исследование возможности циклического использования магнитно-разделяемого адсорбента состава $\text{AlOOH-2\%Fe}_3\text{O}_4$, показавшего повышенную адсорбционную емкость. Показано, что способность к адсорбции сохраняется, но наблюдается ее снижение после каждого цикла (после первого цикла сорбция снижается на 16%, после третьего – на 30% от первоначальной). В целом, при одинаковых значениях рН полученные продукты показали сорбционную емкость, сопоставимую или превышающую мировые аналоги по составу. Адсорбционная стабильность продуктов при циклическом использовании соответствует аналогам.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-233.2019.3).

ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $K_2O - TiO_2 - Me_2O_3$ ($Me = Al, Fe, Cr$) ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Морозов Н.А.¹, Синельщикова О.Ю.¹, Беспрозванных Н.В.¹, Березовский Е.А.²

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

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

Санкт-Петербург, Россия

morozov.na@iscras.ru

Полититанаты калия (ПТК), имеющие общую формулу $K_2O : nTiO_2 -$ перспективные функциональные материалы, способные образовывать как слоистые ($n = 1-3$), так и туннельные ($n = 4-6$) структуры. Они могут выступать в качестве активных диэлектриков при производстве конденсаторов [1]. Также показано, что допирование ионами металлов переменной валентности будет стабилизировать величину диэлектрических потерь в конечном материале [2]. В работе [3] также показано, что полититанаты калия могут применяться в качестве конденсаторов, а также в них наблюдается резкое изменения проводимости в потоке водорода.

Целью данной работы является определение концентрационных границ разреза в области системы с содержание Me_2O_3 от 5 до 7 мол% (Рис. 1. Исследуемая часть системрис. 1) и определение электрофизических свойств полученных образцов.

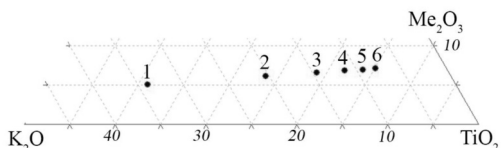


Рис. 1. Исследуемая часть систем и синтезированные в них составы

Синтез образцов выполняли методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. Стехиометрия составов соответствует формуле $K_2(Me_{0.1x}Ti_{0.9x})O_{1.95x+1}$ где $Me = Al, Fe, Cr$, а $x = 1 - 6$. Для синтеза образцов были использованы $TiCl_4$ (ос.ч.), KNO_3 (ос.ч.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ос.ч.), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ос.ч.). Раствор $TiCl_4$ смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1 к 5 для получения гидратированного оксида титана. Затем раствор отмывали от остатков хлорид ионов и высушивали. После сушки полученный осадок растворялись в смеси азотной кислоты и перекиси водорода (соотношение 30 на 70, %). Далее раствор исходных солей смешивали с вышеуказанным раствором титана в стехиометрическом соотношении.

Сушку выполняли в вакуумном сушильном шкафу LP-402 при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ и вакууме 0.8 атм. в течение 24 часов. Сжигание полученных ксерогелей выполняли при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение часа. Образовавшиеся порошки вручную перетирались в агатовой ступке до получения однородного порошка.

Затем образцы прессовались на ручном гидравлическом прессе LabTools при давлении около 500 МПа, а после обжигались при температуре 800 или $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от состава.

Состав получаемых образцов на всех этапах термообработки контролировался

Перспективные керамические материалы

рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение). По результатам РФА установлено, что для образцов с $x = 1$ происходит образование ПТК K₂Ti₆O₁₃ для Al и Fe и K₂Ti₈O₁₇ для Sr. Для составов с $x = 2 - 4$ помимо указанного ПТК наблюдается формирование титаната калия со структурой типа голландита (K_xMe_{x/2}Ti_{8-x/2}O₁₆). В образцах с $x = 5, 6$ образование ПТК не наблюдается, а образуется однофазный голландитовый состав.

Для измерения проводимости использовали двухконтактный метод с применением автоматического RLC-метра Fluke PM-6306. Для этого на полученные керамические образцы наносили серебряную пасту (ООО “Элма пасты”) и вжигали ее на поверхность образца при 550 °С в муфельной печи. Измерения проводимости выполняли до температуры 800 °С, для этого образец помещали в трубчатую печь с контролем температуры вблизи образца с помощью дополнительной термопары (рис. 2). В интервале температур от 550 до 800 °С снимались годографы импеданса для определения полного сопротивления полученных образцов и расчета удельных параметров в зависимости от геометрии использованных керамических образцов. Измерение проводили в интервале частот от 2МГц до 1Гц. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями о характере проводимости.

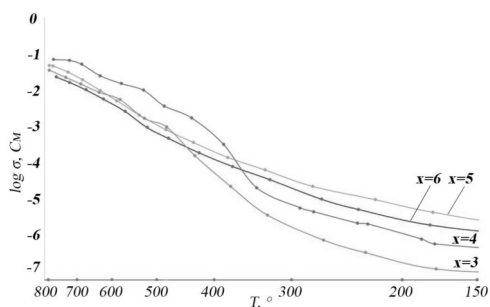


Рис. 2 Электронная проводимость некоторых составов системы K₂O-Fe₂O₃-TiO₂

1. Goffman V.G., Sleptsov V.V., Kulikov S.N. Synthesis of Modified Potassium Poly titanates for Supercapacitor Structures // Russian Engineering Research, Vol. 2, No. 39, 2019. pp. 81-83.
2. Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Sevryugin A.V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure // Inorganic Materials, Vol. 6, No. 52, 2016. pp. 638-643.
3. Cao C., Singh K., Kan W.H., Avdeev M., Thangadurai V. Electrical Properties of Hollandite-type // Inorg. Chem., Vol. 58, No. 8, 2019. pp. 4782-4791.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108 «Аспиранты».

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМ $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$

Мотайло Е.С., Вихман С.В., Несмелов Д.Д., Лисянский Л.А.

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

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

Для оптимизации параметров спекания важна информация о диаграммах состояния, в которых реализуются используемые компоненты. Для повышения температур эксплуатации следует составлять композиции с высокотемпературными соединениями. Для этого были выбраны бориды металлов IV группы. В данной работе представлены результаты исследования добавления HfB_2 и ZrB_2 к комбинации SiC-MoSi_2 .

Керамические материалы кардинально отличаются от металлических характерным хрупким разрушением при комнатной температуре под действием механических напряжений, наступающим после незначительной упругой деформации, в отличие от значительных величин пластической деформации. Прочностные характеристики керамики оцениваются величинами пределов прочности при сжатии $\delta_{\text{сж}}$ и изгибе $\delta_{\text{изг}}$, при этом прочность конструкционной и инструментальной керамики в большинстве случаев оценивается пределом прочности при изгибе.

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

Изучалась прочность и структура образцов составов на основе системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, полученных путём горячего прессования на установке «Thermal Technology» в ИМЕТ РАН. Микроструктуру образцов изучали с помощью электронной и оптической микроскопии на аншлифах.

Таблица 1. Состав и свойства материалов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$

№	Содержание компонента, об. %			$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	$E_{\text{рез}}$, ГПа	$\delta_{\text{изг}}$, МПа
	SiC	MoSi ₂	HfB ₂				
1	5,12	90,20	4,68	5,324	92,5	433	291
2	18,52	82,06	9,42	5,833	95,7	179	521
3	11,96	69,80	18,24	6,296	94,4	627	358
4	7,26	51,98	40,76	5,741	93,8	472	392

Перспективные керамические материалы

Таблица 2. Состав и свойства материалов системы SiC-MoSi₂-ZrB₂

№	Содержание компонента, об. %			$\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн.}}$, %	$E_{\text{рез}}$, ГПа	$\delta_{\text{изг.}}$, МПа
	SiC	MoSi ₂	ZrB ₂				
11	80,00 0	16,465	35,693	4,02	>99	419,500	270
12	15,00 0	8,842	12,214	5,54	97,9	480,800	453

Спекание образцов проводилось при температуре 1750°C и давлении 30 МПа в течение 30 минут. С помощью РФА установлено наличие только исходных компонентов – SiC-MoSi₂-HfB₂/ZrB₂ – что подтверждает отсутствие взаимодействия между ними.

Измерения модуля упругости проводились двумя способами: динамическим – методом резонанса на приборе «ЗВУК 130» и статическим при изгибающих напряжениях на разрывной машине «Shimadzu AG-50kNXD» в инженеринговом центре СПбГТИ (ТУ).

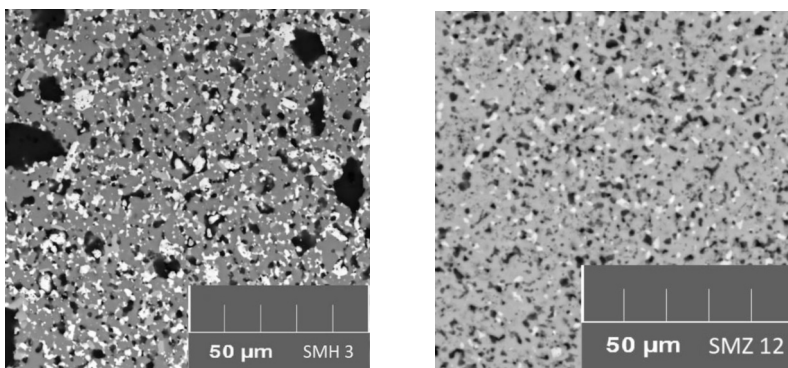


Рисунок 1. BSE-микрофотографии структуры образцов составов SiC-MoSi₂-HfB₂ №3 и SiC-MoSi₂-ZrB₂ № 12

Разброс значений при определении модуля упругости и предела прочности при поперечном изгибе составил 10% от средней величины. Максимальными прочностными характеристиками обладает состав № 2 как наиболее спеченный и имеющий минимальный размер фазовых составляющих.

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

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

Перспективные керамические материалы
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДИБОРИДА ВАНАДИЯ

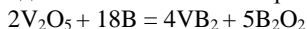
Новоселов Е.С., Данилович Д.П., Несмелов Д.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
lehmann330@gmail.com*

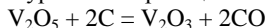
Диборид ванадия является перспективным материалом для использования в качестве анода в современных типах батарей. VB_2 обладает собственной гравиметрической емкостью $4060 \text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, что в пять раз больше, чем у Zn -анода ($820 \text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$). Необходимо отметить, что собственная анодная емкость диборида ванадия составляет ($20.7 \text{ кА}\cdot\text{ч}\cdot\text{л}^{-1}$), что десятикратно выше емкости литиевого анода ($2.06 \text{ кА}\cdot\text{ч}\cdot\text{л}^{-1}$) [1].

Диборид ванадия является перспективным и в качестве компонента композиционного керамического материала $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$. Термоэмиссионные свойства данного композиционного материала (плотность тока эмиссии спеченного $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ составляет $33.6 \text{ A}/\text{см}^2$) значительно превосходят свойства используемого на данный момент в качестве термоэмиссионного материала LaB_6 ($j=4.9 \text{ A}/\text{см}^2$) [2].

Синтез проводили при температуре 1650°C при давлении остаточных газов 10^{-4} мм.рт.ст. с выдержкой 1 час в вакуумной печи электросопротивления. Исходные порошки компактировали в брикет одноосным прессованием при давлении 30 МПа. Условно синтез диборида ванадия может быть описан реакцией:



Однако низкая температура плавления V_2O_5 (670°C) приводит к разрушению брикета ещё до начала восстановления оксида бором. Оксид ванадия (III) обладает более высокой температурой плавления (1967°C), поэтому для предотвращения разрушения брикета целесообразно восстанавливать V_2O_5 до V_2O_3 при температурах ниже 670°C . Расчётная температура начала реакции:



составляет 100°C , поэтому углерод можно использовать в качестве «предварительного» восстановителя. В качестве источника углерода в работе использовали эпоксидную смолу, которую вводили исходную шихту в количестве 8 масс.%

Анализ синтезированного порошка диборида ванадия проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 и с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 с анализатором AZtec Oxford Instruments. На рисунке 1 приводится спектр рентгеновской дифракции синтезированного VB_2 . Все пики соответствуют дибориду ванадия. Рефлексов исходных и промежуточных соединений (оксикарбидов) в спектре не зафиксировано.

В таблице 1 представлены результаты элементного анализа полученного порошка. Элементный состав пробы включает только ванадий и бор. Примесей (в т.ч. кислорода и углерода) в пределах чувствительности метода микрорентгеноспектрального анализа не обнаружено.

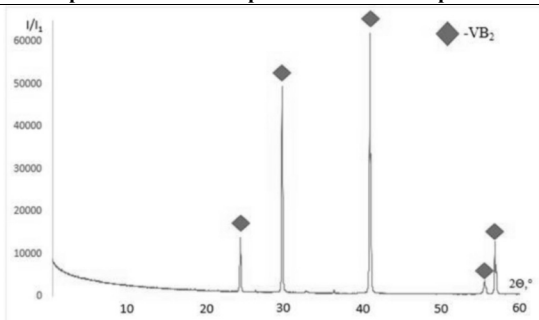


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного порошка диборида ванадия

Таблица 1. Результат элементного анализа синтезированного порошка VB_2 , % ат.

B	V	Всего
70.25	29.75	100

1. Stuart J. [etc.] The net discharge mechanism of the VB_2/Air battery // Journal of The Electrochemical Society. 2015, 162 (1), P. 192-197.

2. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Катодные материалы для термоэлектронной эмиссии на основе эвтектических систем, содержащих гексаборид лантана // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: сборник трудов научного семинара. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. - 2015. - С. 194-206.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10180) с использованием оборудования инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

НАНОЧАСТИЦЫ Co-SnO_2 С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Одегова В.С., Подурец А.А., Черкашина К.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Булатов А.В., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
st068773@student.spbu.ru*

В современном мире существует проблема очистки вод. Один из подходов к ее решению – удаление циклических органических соединений путем их фотодеградации под действием ультрафиолетового или видимого излучения в присутствии катализаторов, в качестве которых используются наночастицы широкозонных полупроводников. Энергоэффективность подхода заключается в сдвиге спектра излучения источника в видимую область, перспективный вариант для этого – допирование. Целью данной работы являлось изучение возможности проведения процесса фотодеградации циклических органических соединений, таких как красители и антибиотики, при облучении их видимым светом с использованием допированных широкозонных полупроводниковых наночастиц различной морфологии.

Перспективные керамические материалы

Для этого нами были синтезированы допированные Co наночастицы SnO₂ сферической и стержневидной формы, которые были получены методами осаждения и гидротермальной обработки, соответственно, с концентрацией допанта 11 и 33 мол.% [1]. По данным РФА все полученные образцы представляют собой SnO₂ (PDF 01-072-1147), дополнительных фаз не наблюдалось. Исходя из данных ПЭМ и S_{уд} диаметры наносфер не превышают 4 нм, а толщина наностержней составляет от 16 до 25 нм, наночастицы являются поли- и монокристаллическими, соответственно.

С использованием КР-спектроскопии и РФЭС спектроскопии была проведена оценка количества структурных дефектов и кислородных вакансий, были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны образцов (от 3.8 до 3.3 эВ), квантово-химически были определены положения допанта в кристаллической структуре матрицы.

Фотокаталитическая активность образцов была исследована на модели окрашенного органического красителя метиленового голубого (МГ) и неокрашенного антибиотика окситетрациклина (ОТЦ) при облучении видимым светом с заранее заданным спектром излучения, также была изучена «тенева» адсорбция органических молекул на поверхности наночастиц.

Установлено, что фотокаталитические свойства зависят от структуры и формы наночастиц. Для оптимального образца деградация за 60 мин красителя МГ составила 92%, а для ОТЦ 90% под воздействием видимого излучения.

Таким образом, полученные нами наночастицы Co-SnO₂ являются перспективным материалом для энергоэффективной очистки сточных вод путем фотодеградации.

1. I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderant, O.M. Osmolovskaya // Journal of Alloys and Compounds, Volume 822, 153640.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-03-00762.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ t-ZrO₂/ГАП ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ

Пономарева М.А.^{1,2}, Федоренко Н.Ю.¹, Хамова Т.В.¹, Калинина М.В.¹, Шилова О.А.^{1,2}

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

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

mariaponomareva0702@gmail.com

В настоящее время разработка новых материалов для создания безметалловых эндопротезиров является важной задачей. Керамические материалы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония (t-ZrO₂) широко применяются в медицине благодаря биосовместимости, устойчивости к агрессивным средам организма и механическому износу [1].

Создание композиционного материала на основе тетрагонального диоксида циркония и гидроксиапатита (ГАП) способно решить проблему преждевременной

изнашиваемости протезов и улучшить остеоинтеграцию [2].

Целью данной работы является разработка универсальной технологии синтеза порошков на основе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ /ГАП, получение пористой керамики на их основе и исследование полученных материалов физико-химическими методами исследования.

Методом многоэтапного совместного осаждения [3] были получены ксерогели на основе t-ZrO₂/ГАП с высокой площадью удельной поверхности $S_{уд} = 358 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что порошок, полученный обжигом ксерогеля при 900 °С, представляет собой тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония с включением корунда ($\alpha-Al_2O_3$) и $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$.

Методом одноосного сухого прессования синтезированных порошков с использованием поробразующей добавки карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ были получены образцы керамики на основе t-ZrO₂/ГАП с открытой пористостью > 36%.

1. Koval'ko N.Yu., Kalinina M.V., Morozova L.V., Arsent'ev M.Yu., Kolobov K.A., Shilova O.A. Study of the lyophilic properties and cytotoxicity of nanostructured bioceramics based on the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ and $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ systems // Glass Physics and Chemistry. 2016. V.42. No. 6. PP. 609-614.

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

3. Koval'ko, N.Yu., Ponomareva M.A., Khamova T.V., Dolgin A.S., Kalinina M.V., Shilova O.A. Preparation and Study of Porous Ceramics Based on Zirconium Dioxide for Endoprosthesis // Glass Physics and Chemistry. 2019. Vol. 45. No. 6. P. 551-554.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119022290091-8).

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ SiC С ДОБАВКАМИ ЛЕГКОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Семенова В.В., Томкович М.В.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
lancaster.14@mail.ru*

Классический метод жидкофазного спекания SiC с оксидными добавками включает в себя механическое перемешивание микронных порошков, формование заготовок и высокотемпературное спекание материалов, что имеет ряд недостатков: неравномерность перемешивания оксидных порошков между частицами карбида кремния, сложность гомогенного распределения небольших количеств ($\leq 5 \%$ мас.) оксидов, невозможность равномерного распределения оксидных компонентов, находящихся в строго эвтектическом соотношении. Альтернативой механическому перемешиванию компонентов могут быть растворные методы смешивания, например, химическое осаждение из растворов солей.

Целью работы является получение материалов на основе SiC с добавками оксидов MgO, Y₂O₃ и Al₂O₃ (MYA), нанесенных на поверхность SiC методом соосаждения из раствора солей.

Для приготовления растворов использовали азотнокислые соли магния, иттрия и алюминия.

Растворы готовили в пересчете на массовые проценты исходя из состава

материалов 80–95 % мас. SiC + 5–20 % мас. MeO.

Полученные синтезированные рентгеноаморфные порошки имели большую удельную площадь поверхности – $61 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, при повышении температуры и времени термообработки $S_{\text{уд}}$ порошков снижается. Образцы термообрабатывали в вакуумной печи при температуре 700 °С. Для получения пресс-порошка SiC+MeO куски агломератов дробили в конусной инерционной дробилке «КИД–300» и измельчали в планетарной мельнице до размера $d_{0,5} = 1 \text{ мкм}$. Шихтовые композиции SiC+MeO, полученные методом соосаждения, пластифицировали 2 % раствором органического связующего и гранулировали. Из порошка методом полусухого формования прессовали образцы при давлении 100 МПа размером 6×6×60 мм, сушили и спекали в вакуумной печи «ЭСКВГ-16/22 ГМ 7» в атмосфере Ar при температуре $1800 \pm 10 \text{ °С}$.

Морфология композиционных порошков состава 85 % мас. SiC + 15 % мас. MYA, полученных методом соосаждения, показана на рис. 1а, где крупными частицами ($\approx 1 \text{ мкм}$) является SiC, мелкими (50–200 нм) оксиды. Распределение оксидов в композиционных порошках при растворном перемешивании компонентов является более однородным, что способствует снижению температуры образования оксидного расплава, а, следовательно, уменьшению температуры жидкофазного спекания керамики, при условии сохранения высокого уровня механических свойств материалов.

Керамика на основе SiC с нанесенными методом соосаждения оксидами спекается до плотного состояния при температуре на 80–100 °С ниже температуры получения стандартных жидкофазно-спеченных SiC-материалов из микронных порошков – 1930 °С (с добавлением YAG). Рентгенофазовый анализ спеченных образцов показал, что основной фазой является α -SiC (6Н модификация), вторичной фазой – смесь $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{MgAl}_2\text{O}_4$. При этом не существовало индивидуальных фаз MgO, Y_2O_3 или Al_2O_3 .

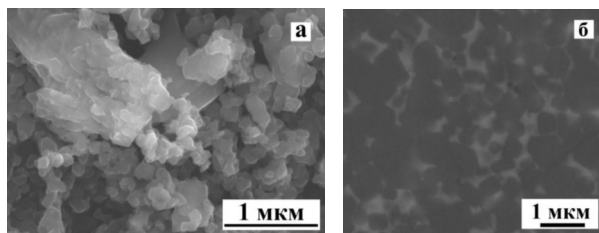


Рис. 1. Микрофотография композиционных порошков (а) и микроструктура жидкофазно-спеченного SiC-материала (б) состава 80 % мас. SiC + 20 % мас. MYA

Сравнивая свойства стандартных материалов SiC+YAG(MYA), спеченных при 1950 и 1860 °С и новых материалов, полученных при температуре 1850 и 1800 °С, можно отметить, что при более низкой температуре процесс спекания новых материалов полностью завершается. При меньшей температуре процессы массопереноса более замедленны, что определяет меньший размер зерен карбида кремния у материалов, полученных с использованием метода соосаждения (таблица 1). При увеличении содержания оксидов в SiC-материале прочность при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) монотонно возрастает. Максимальные значения прочности при изгибе достигнуты на материале состава 80 % мас. SiC + 20 % мас. MYA, спеченном при 1800 °С – $\sigma_{\text{изг}} = 750 \pm 10 \text{ МПа}$ (таблица 1). Сравнивая полученный результат со значениями стандартных

Перспективные керамические материалы

материалов, можно отметить повышение уровня $\sigma_{изг}$ на 20–30 %.

Таблица 1. Физико-механические свойства жидкофазно-спеченных материалов SiC–MeO

Количество оксидов	Температура спекания (°C)	Плотность $\rho \pm 0,02$ (г/см ³)	Пористость $P \pm 0,1$ (%)	Размер зерен SiC $d_{0,5} \pm 0,1$ (мкм)	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$ (МПа)
5 % мас. МУА	1800	3,20	1,9	1,1	510
10 % мас. МУА		3,21	1,0	1,2	570
15 % мас. МУА		3,32	0,8	1,4	640
20 % мас. МУА		3,36	0,4	1,6	730

На рис. 1б показана микроструктура жидкофазно-спеченного SiC-материала, включающего 20 % мас. МУА. Зернами SiC, преимущественно правильной (округлой) формы, с равномерно распределенной между ними оксидной фазой. Оксиды хорошо смачивают поверхность зерен карбида кремния, материалы не содержат частиц SiC, спекшихся в агломерат.

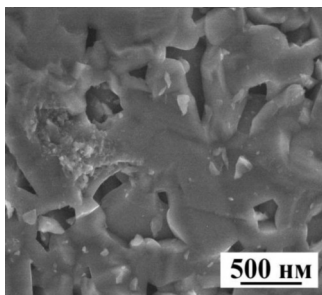


Рис. 2. Фрактограмма SiC керамики с добавкой 5 % мас. МАУ

Фрактограмма разрушения SiC-керамики, спеченной с оксидной добавкой 5 % мас. МАУ при температуре 1800 °C, представлена на рис. 2. Размер кристаллов оксидной фазы намного меньше зерен SiC, что способствует их более равномерному распределению между зерен карбида кремния и положительно влияет на уплотняемость жидкофазно-спеченных материалов.

Применение метода соосаждения из раствора солей для равномерного нанесения оксидов на порошок SiC позволяет снизить их общее количество и получить высокоплотные SiC-материалы с высоким уровнем механических характеристик.

Полученные результаты являются предпосылкой для дальнейших исследований в области получения высокоплотных материалов на основе SiC, в частности, используя в качестве легкоплавких активирующих добавок оксиды эвтектического состава систем CaO–Al₂O₃, CaO–TiO₂, MnO–TiO₂ и др.

СИНТЕЗ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАХ-ФАЗ СОСТАВА Ti₃SiC₂

Семенова В.В., Перевислов С.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
lancaster.14@mail.ru*

В последнее время большой практический интерес с точки зрения создания материалов для применения в машиностроении, авиакосмической и атомной

Перспективные керамические материалы

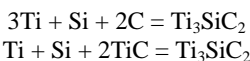
промышленности вызывают так называемые МАХ-материалы. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$), где M – переходный d-металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); A – p-элемент (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); X – углерод или азот. Слоистые тройные карбиды и нитриды d- и p-элементов (МАХ-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легко подвергаются механической обработке; имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше.

Целью работы является синтез и изучение свойств МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 из разных исходных компонентов.

Исходные порошки Ti, Si и TiC измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из твердого сплава в среде изопропилового спирта до размера 0.8–1.0 мкм. Измельченные порошки и технический углерод в необходимом соотношении перемешивали в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта в течение 5 ч. Суспензии сушили до влажности 5–7 %. Из порошков формовали образцы, которые сушили и спекали. Высокотемпературный синтез осуществляли в печи сопротивления при температуре 1350 °С в течение 1 ч. Определяли фазовый состав синтезируемых образцов, затем их измельчали, порошки повторно синтезировали в установке горячего прессования при температуре 1300 °С, давлении 30 МПа, в течение 15 мин.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с $CuK\alpha$ -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH.

Согласно диаграммы состояния системы Ti–Si–C термодинамически устойчивыми и возможными являются следующие реакции, приводящие к образованию фазы Ti_3SiC_2 :



В таблице 1 приведены результаты высокотемпературного синтеза фазы Ti_3SiC_2 и горячего прессования материалов, полученных из исходных компонентов по реакциям (1) и (2). При меньшей температуре высокотемпературного синтеза компонентов (1300 °С) в соответствии с реакцией 2 максимальное получаемое содержание фазы Ti_3SiC_2 – 72 мас. %. Помимо Ti_3SiC_2 при высокотемпературном синтезе 1350 °С формируется промежуточная фаза Ti_5Si_3 . При температуре выше 1200 °С Ti_5Si_3 должна реагировать с TiC и Si с образованием Ti_3SiC_2 . В обоих составах, синтезированных по реакции 1, в продуктах высокотемпературного синтеза и даже горячего прессования присутствует фаза TiSi₂, которая при температуре выше 1100 °С должна реагировать с образующимся TiC до получения Ti_3SiC_2 . Вероятнее всего, выбранных технологических условий синтеза (температура и высокотемпературная выдержка синтеза, температура, давление и время горячего прессования) смеси порошков Ti + Si + C (реакция 1) не достаточно для получения стехиометрического продукта – фазы Ti_3SiC_2 . Это может быть объяснено тремя этапами синтеза: синтез

Перспективные керамические материалы

фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ при температуре выше 700–800 °С (I этап синтеза), образование TiC при температуре 900–1000 °С (II этап синтеза) и взаимодействие Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ с TiC и Si при температуре выше 1000–1200 °С с образованием фазы Ti_3SiC_2 (III этап синтеза). Отсюда следует, что для получения однофазного продукта (Ti_3SiC_2) наиболее предпочтительным является синтез из компонентов $Ti+Si+TiC$, ограниченный двумя этапами, что также подтверждается в работах. Увеличение температуры синтеза приводит к росту зерен фазы Ti_3SiC_2 и ослаблению прочности материала.

Таблица 1. Результаты синтеза фазы Ti_3SiC_2

№ реакции	Соотношение компонентов	Высокотемпературный синтез				Горячее прессование	
		Содержание фазы Ti_3SiC_2 , мас. %	Относит. плотность, %	Содержание фазы Ti_3SiC_2 , мас. %	Относит. плотность, %		
1	3:1,5:2	86	81,6	90	97,6		
	3:1,2:1,8	89	82,0	94	98,2		
2	3:1:2	89	81,7	95	98,0		
	3:1,1:2	93	83,5	97	98,3		
	3:1,2:1,8	96	82,8	98	99,1		

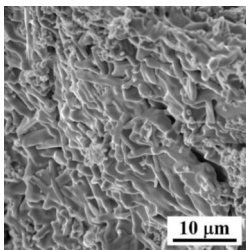


Рис. 1. Микроструктура материала Ti_3SiC_2 , полученного высокотемпературным синтезом с последующим горячим прессованием

Микроструктура синтезированного материала включает пластинчатые зерна фазы Ti_3SiC_2 (рис. 1), размер которых регулируется температурой и временем горячего прессования.

Материалы Ti_3SiC_2 получены методом высокотемпературного синтеза с последующим горячим прессованием. Наиболее однофазный материал получается из смеси исходных компонентов $Ti + Si + TiC$. Плотность материалов Ti_3SiC_2 достигает 99,1 %, при содержании основной фазы 98 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056).

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $Tb-SnO_2$

Фомкина А.С., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
annafomkina212@gmail.com*

В данный момент остро стоит проблема загрязнения сточных вод, в том числе циклическими органическими соединениями, которая представляет угрозу для жизни

Перспективные керамические материалы

и здоровья человека и для окружающей среды. Для реализации процесса очистки важно, чтобы он был экологичным, дешевым и не требовал применения сложного оборудования. В связи с этим все более популярным становится процесс фотокаталитического разложения использованием с полупроводниковых наночастиц.

Среди большого количества полупроводниковых материалов выделяется диоксид олова со структурой типа рутила, которая толерантна к замещению. Для смещения фотокатализа в видимую область спектра, что является более энергоэффективным, и повышения фотокаталитической активности мы предлагаем допировать матрицу SnO_2 ионами Tb^{3+} из-за наличия люминесценции при возбуждении в видимой области, что позволяет оценивать степень отравления фотокатализатора.

Наночастицы получали на основании данных, представленных в [1], путем варьирования условий синтеза были получены сферические и кубические частицы. Все полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ПЭМ, ИК, КР спектроскопии, рассчитана площадь удельной поверхности по методу БЭТ, сняты спектры поглощения, из которых была рассчитана величина ширины запрещенной зоны. Согласно данным РФА, все образцы представляют собой чистый SnO_2 , дополнительных фаз не обнаружено. Изменение параметров элементарной ячейки является признаком успешного протекания процесса. Для минимальной концентрации допанта размер кристаллита составляет около 4 нм и линейно увеличивается с концентрацией допанта для кубических наночастиц, и уменьшается до 2 нм для сферических наночастиц. Значения ширины запрещенной зоны для всех образцов составляют 3,8-3,9 эВ.

В качестве модельной системы для изучения фотодеградации был взят органический краситель Метиленовый Голубой с максимумом поглощения на 664 нм. Согласно кинетическим зависимостям фотодеградации МГ и данным масс-спектрологии, наиболее эффективными для фотокатализа являются кубические наночастицы с содержанием тербия 15 мол.% (70% красителя разложилось за 60 минут).

Для создания условий эксперимента, близких к реальным, было проведено фотокаталитическое разложение неокрашенного раствора окситетрациклина (ОТЦ - антибиотик с конденсированной четырехциклической системой в структуре). Коэффициенты деградации оценивали методами спектрофотометрии и хроматографии. Было показано, что значения, полученные двумя методами, коррелируют между собой. Это дает возможность использовать спектрофотометрию для количественной оценки фотокатализа как наиболее быстрый метод. Наиболее оптимальным катализатором разложения ОТЦ является образец с гидротермической обработкой с содержанием Tb^{3+} 25 мол.% (Разложение 75% за 60 минут).

Таким образом, в зависимости от формы частиц и концентрации примеси можно эффективно разлагать органические загрязнители с помощью имеющихся технических средств.

1. I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderant, O.M. Osmolovskaya // Journal of Alloys and Compounds, Volume 822, 153640.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00762 А).
Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии»*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ pH-МЕТРИИ

Франк В.М.¹, Федоренко Н.Ю.², Мякин С.В.¹, Калинина М.В.², Шилова О.А.^{1,2}

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
veronikafrank97@gmail.com

Выбор наиболее оптимального метода синтеза порошков-прекурсоров – важный критерий, влияющий на физико-химические свойства функциональных керамических материалов. При создании керамики на основе диоксида циркония важным условием формирования заданной кристаллической структуры является как совокупность условий синтеза исходных ксерогелей и порошков, так и состав стабилизирующих добавок.

В ходе работы были получены ксерогели и порошки составов ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - CeO_2 методом совместного осаждением с различными условиями обработки осадка: выдержка («старение») в маточном растворе, ультразвуковая (УЗ) и низкотемпературная обработки и их комбинации [1]. Для определения кислотно-основных свойств поверхности частиц ксерогелей использовали метод измерения кинетики pH суспензии.

Сопоставление полученных данных (рис.1) показало, что для ксерогелей на основе ZrO_2 - CeO_2 характерно резкое снижение pH, свидетельствующее о наиболее выраженной льюисовской кислотности.

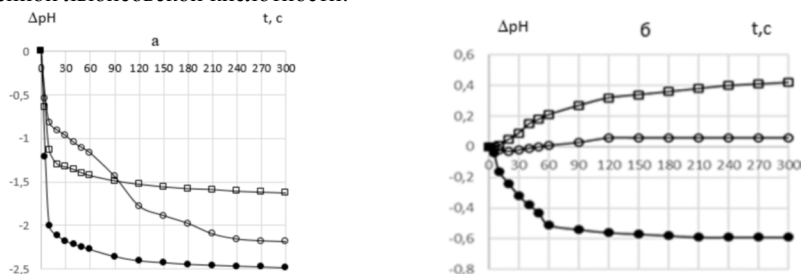


Рис.1. Кинетика изменения pH водных суспензий образцов в системах ZrO_2 - CeO_2 (•), ZrO_2 - Y_2O_3 , (□) и ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 (○) в исходном состоянии (а) и старения с последующей низкотемпературной и ультразвуковой обработкой (б)

Заметно более плавное снижение pH, наблюдаемое для ксерогелей на основе систем ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 указывает на наличие гидроксильных групп кислотного типа на их поверхности (рис.1 а).

Перспективные керамические материалы

Установлено, что на характер изменения рН наиболее значительное влияние оказывают комплексная обработка осадка: «старение» в маточном растворе с последующими низкотемпературной и УЗ обработками. Это может быть обусловлено тем, что процесс вызревания осадка в жидкой среде приводит к накоплению поверхностных дефектов, а дальнейшая низкотемпературная и УЗ обработки, наоборот – к их «активации», образовывая брэнстедовские центры (ОН-групп) как кислотного (ZrO_2-CeO_2), так и основного ($ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$) типа (рис. 1 б).

1. Ковалько Н.Ю., Мякин С.В., Франк В.М., Долгин А.С., Христюк Н.А., Полякова И.Г., Калинина М.В., Шилова О.А. Влияние условий синтеза ксерогелей в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ на свойства керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2020. № 2. С. 206–212

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ государственной регистрации (ЦИТус): АААА-А19-119022290091-8) и при поддержке Российского научного фонда в части разработки методики исследования кинетики изменения водородного показателя рН водных суспензий наночастиц (проект РНФ №19-13-00442).

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТОВ В БОГАТОЙ ВИСМУТОМ ОБЛАСТИ ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Bi_2O_3-Cr_2O_3-CaO$

Шестаков С.А.^{1,2}, Ершов Д.С.², Синельщикова О.Ю.², Беспрозванных Н.В.²

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

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
donkev6sergei@gmail.com

Системы на основе оксида висмута Bi_2O_3 демонстрируют высокую проводимость по отношению к оксидным ионам, что дает возможность использования их в качестве электролитических материалов, кислородселективных мембранных материалов в твердофазных топливных элементах, кислородных насосах, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при реформинге метана.

Известно, что оксид висмута образует с оксидами щелочноземельных металлов ромбоэдрические твердые растворы β -типа общей формулы $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$), которые обладают высокой кислород-ионной проводимостью [1]. Многокомпонентные твердофазные керамические материалы, образующиеся в системе $CaO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$, и включающие данные твердые растворы проявляют значительную смешанную кислород-электронную проводимость [2]. Поэтому ранее не изученная область псевдотройной системы $CaO-Bi_2O_3-Cr_2O_3$ с высоким содержанием оксида висмута представляется перспективной для получения оксидных материалов, обладающих интересными электрофизическими свойствами.

Целью работы является определение условий формирования и фазового состава керамических материалов на основе хроматов висмута в тройной системе $Bi_2O_3-Cr_2O_3-CaO$.

В ходе работы был проведен синтез соединений соответствующих стехиометрий, кристаллизующихся в тройной системе $Bi_2O_3-Cr_2O_3-CaO$, твердофазным методом [3], и двумя модификациями метода сжигания, с использованием в качестве топлива-восстановителя лимонной кислоты [4] и маннита [5].

Для приготовления образцов методом твердофазных реакций использовались

Перспективные керамические материалы

оксид кальция CaO , оксид висмута Bi_2O_3 и оксид хрома Cr_2O_3 . Рассчитанные массы каждого компонента смешивались и прессовались в таблетки, которые обжигались в печи при 700–730 °С в течение 6 часов. После производилось повторное измельчение и прессование. Затем образцы нагревали в печи при 750–820 °С в течение 24 часов с последующей закалкой на лед.

В качестве исходных реактивов при синтезе образцов цитратно-нитратным методом использовались нитраты металлов, лимонная кислота и аммиак. В дистиллированную воду при перемешивании добавлялись нитраты висмута, хрома и кальция, затем расчетное количество лимонной кислоты. После растворения добавлялся водный раствор аммиака до достижения $\text{pH}=6.5$. Полученная смесь высушивалась в термостате при 80 °С до образования геля. Впоследствии гель сжигался при 550 °С в течение 5 часов. Образовавшийся при горении порошок измельчался и прессовался в таблетки, которые подвергались дополнительному обжигу при 750 °С в течение 9 часов.

При синтезе с использованием многоатомного спирта – маннита также использовались нитраты висмута, хрома и кальция. В дистиллированной воде при постоянном перемешивании последовательно растворяли расчетное количество маннита, нитрата висмута, кальция и хрома. После полного растворения компонентов раствор разливали по формам и сушили в термостате при 80 °С. Затем полученная смесь сжигалась при 550 °С в течение 3 часов. Образовавшийся порошок измельчался и прессовался в таблетки, которые подвергались обжигу при 650 °С в течение 9 часов, а затем после повторного цикла измельчения и прессования при 700 °С в течение 18 часов.

Был определен фазовый состав полученных материалов методом рентгенофазового анализа. Идентификация фаз производилась с помощью базы данных PDF2.

В результате проведенной работы был получен ряд образцов со структурой $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ и различным включением оксида кальция. На основании полученных результатов были определены оптимальные параметры твердофазного синтеза изучаемых фаз. При сравнении способов синтеза был сделан вывод о том, что способ синтеза с использованием маннита является предпочтительным, так как позволяет получить однофазную керамику при использовании меньших температур и является менее трудоемким чем твердофазный.

1. Takahashi T. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO , CaO or La_2O_3 / Takahashi T., Iwahara N., Nagai Y // *J. of Applied Electrochemistry*. 1972. V.2. p.97-104

2. Беспрозванных Н.В. Синтез и исследование новых композитных материалов на основе системы $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К. // *Физика и химия стекла*. 2018. Т.44. №6, С. 84–93

3. Можаяв, А. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаяв, В.И. Першин, В.П. Шабатин // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. –1989.–Т. 34.–№ 4.–С. 504–508.

4. Числова, И.В. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния / И.В. Числова, А.А. Матвеева, А.В. Волкова, И.А. Зверева // *Физика и химия стекла*. – 2011.–Т.37.–№6.–С. 101–111.

5. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочноземельного металла и способ очистки воды от органических загрязнителей фотокатализатором // Патент РФ № 2595343 С2.

**НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ И
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ**

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИМА

В ОБЛАСТИ $T \rightarrow 0$ ДО 500 К

Абарбанель Н.В.¹, Смирнова Н.Н.¹, Маркин А.В.¹, Голодков О.Н.²

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка Московской обл., Россия
abarbanel.natash@mail.ru

Высокий интерес к синтезу и изучению полимеров и сополимеров, в макромолекулах которых содержатся оксимные группы, вызван возможностью использования их в различных технологических и аналитических целях. Несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, комплексное исследование их термодинамических свойств практически не проводилось. Целью данной работы является калориметрическое исследование термодинамических свойств полиэтиленоксиима (ПЭО) в диапазоне 6 – 500 К: теплоемкости, термодинамических характеристик физических превращений. При помощи метода термогравиметрии было показано, что ПЭО термически устойчив до 410 К.

Образец полиэтиленоксиима был синтезирован в Институте проблем химической физики РАН по реакции оксимирования сополимеров монооксидов углерода с этиленом. Соединение представляло собой белый тонкодиспергированный порошок. По данным рентгенофазового и калориметрического анализа было установлено, что изученный ПЭО был частично кристаллическим.

Теплоемкость ПЭО в диапазоне от 6 до 350 К измерена методом адиабатической вакуумной калориметрии (БКТ-3), в интервале температур от 350 до 500 К – методом дифференциальной сканирующей калориметрии DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). На рис. 1 представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая ПЭО. При нагреве от 6 до 329 К температурная зависимость теплоемкости постепенно увеличивается с ростом температуры, в диапазоне от 329 до 373 К наблюдается более резкое изменение теплоемкости, связанное с расстеклованием аморфной части ПЭО (участок BE), начиная с 410 К (точка F) наблюдается значительное увеличение теплоемкости, связанное с плавлением его кристаллической части, которое заканчивается из-за его термического разложения (участок GH).

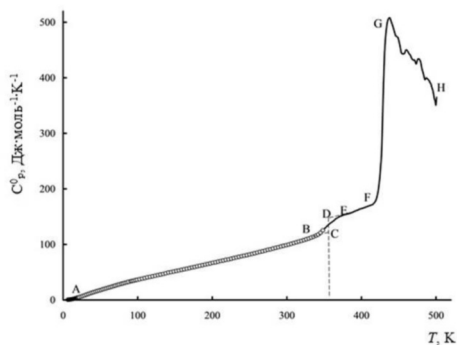


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости полиэтиленоксиима

По полученным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции ПЭО и параметры стеклообразного состояния. Данные сопоставлены с термодинамическими свойствами соответствующего полиэтиленкетона.

ЛАНТАН-СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Алексеев Р.О., Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

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

Общая тенденция к миниатюризации оптических систем и к ужесточению при этом требований к качеству стекла определяет необходимость расширения номенклатуры оптических стекол, особенно стекол с высокими значениями показателя преломления.

В классе высокопреломляющих оптических стекол особое место занимают лантан-содержащие стекла. Содержание оксида лантана в боросиликатных стеклах может достигать 30 мол.% и более, что обуславливает возможность получения высокопреломляющих стекол, они характеризуются относительно низкой дисперсией показателя преломления. Для них характерно высокое светопропускание в видимой области спектра. При этом плотность лантан-содержащих стекол (3,5–4,5 г/см³) заметно ниже плотности свинец-содержащих стекол (5–6 г/см³), что является ключевым преимуществом для целого ряда прикладных задач.

Лантан-содержащие стекла существенно более экологичны относительно традиционных оптических флинтových промышленных стекол, поскольку они не содержат оксидов свинца, кадмия и висмута, обеспечивающих высокие значения показателя преломления.

Однако получение стекол с содержанием оксида лантана более 20 мол.%, как правило, затруднено из-за их высокой склонности к кристаллизации и аморфному фазовому разделению. Поэтому разработки высокопреломляющих оптических стекол с различными комбинациями значений n_d и v_d , не содержащих в составе оксидов тяжелых металлов, которые бы соответствовали современным экологическим нормам и современным тенденциям оптического стеклоделия сохраняют свою актуальность уже несколько десятилетий [1].

В настоящей работе исследованы стекла четырехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием оксида лантана. В обеих системах исследована широкая область составов и определены области устойчивого стеклообразования с низкой кристаллизационной способностью. Показано, что данные стекла характеризуются значениями показателя преломления n_d в широком интервале 1,7–2,0; коэффициентом дисперсии $v_d = 25\text{--}55$ и плотностью ρ не более 4,6 г/см³. При этом стекла технологичны, их температура варки не превышала 1450 °С. При этой температуре расплав характеризуется низкой вязкостью.

Исследованные в данной работе стекла перспективны для разработки целого ряда оптических стекол с различными значениями показателя преломления, в том

числе превышающими значение 2.0, путем модифицирования их состава высокополяризуемыми катионами.

1. Hartmann P. et al. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, № 16. P. 157–176.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННЫХ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФАТОВ

Богданов О.А.¹, Колобкова Е.В.²

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

²*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

bogdanov.oa@iscras.ru

Стекла, активированные редкоземельными ионами, активно используются для пассивных и активных волоконно-оптических устройств [1]. Среди данного рода стекол выделяют фторфосфатные стекла, которые обладают уникальными свойствами, включая низкую энергию фононов, широкополосную прозрачность, охватывающую УФ- и ИК-диапазон спектра, и низкий нелинейный показатель преломления [2].

Известно [3], что фторфосфатные стекла характеризуются высокой хрупкостью и низкой термической стойкостью, по причине высокого коэффициента линейного термического расширения и низкой прочности. Данное обстоятельство накладывает значительные ограничения на использования данного стекла, поскольку оно не обеспечивает необходимый уровень эксплуатационных и технологических характеристик, требуемых для лазерных стекол.

Целью данной работы является определение зависимостей физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств фторфосфатных стекол в зависимости от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ системы $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-(100-x)(0.39\text{AlF}_3-0.1\text{BaF}_2-0.185\text{CaF}_2-0.1\text{MgF}_2-0.185\text{SrF}_2-0.01\text{NdF}_3)$, где $x = 2, 5, 10, 30, 40$ мол. %. Варка стекол осуществлялась в аргоновой атмосфере при температуре 1050°C в стеклоуглеродном варочном комплекте по схеме «тигель в тигель». Определение температур начала стеклования T_g и начала кристаллизации T_x осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения и математическую обработку данных проводили на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsch, скорость нагрева образцов составила 10 К/мин. Коэффициент линейного термического расширения стекол (КЛТР) измерялся dilatометрическим методом на вертикальном кварцевом dilatометре с регистрацией температуры каждый 10 мкм изменения длины образца. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания. Спектры поглощения исследуемых стекол регистрировались на спектрофотометре Lambda 650 (фирма Perkin Elmer) в диапазоне длин волн (300 – 900) нм с шагом 1 нм.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

Таблица 1. Характеристические температуры, КЛТР, плотность и концентрация Nd^{3+} в единице объема с различным содержанием метафосфата бария.

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_g - T_x$	$\alpha, 10^{-7} \text{K}^{-1}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$N_{\text{Nd}}(10^{20} \text{см}^{-3})$
2 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	438	529	91	175	3,935	2,20
5 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	443	564	115	171	3,937	2,00
10 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	449	588	145	165.4	3,939	1,97
20 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	451	623	172	154.7	3,943	1,70
30 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	-	-	-	-	3,955	1,50
40 % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 1 % NdF_3	-	-	-	148.7	3,966	1,33

На рисунке 1 представлены сечения поглощения стекол, активированных неодимом с различными концентрациями метафосфата бария. Увеличение концентрации фосфатов приводит к увеличению сечения поглощения стекол начиная с 20 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Рост сечения поглощения обусловлен уменьшением концентрации ионов активаторов в единице объема при увеличении содержания фосфатов (таблица 1). Увеличение фосфатов до 20 мол. % не приводит к заметному изменению сечения вынужденного излучения, но при достижении данной концентрации наблюдается увеличение сечения вынужденного излучения на 56%.

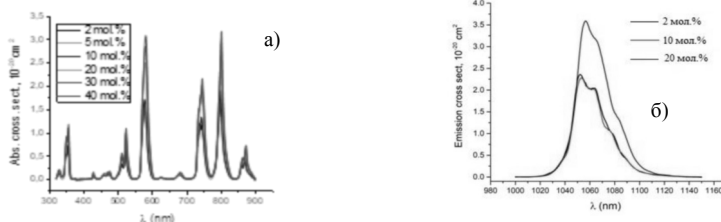


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) стекол с различной концентрацией $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Спектры комбинационного рассеяния представлены на рисунке 2. При увеличении концентрации метафосфата бария от 2 до 10 % мол. происходит сдвиг полосы высокочастотного колебания от 1000 см^{-1} до 1050 см^{-1} и появляется полоса 730 см^{-1} , что соответствует появлению наравне с изолированными фосфатными тетраэдрами пирофосфатных групп $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Увеличение концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ до 10 % мол. приводит к дальнейшему росту интенсивности концевых групп PO_2 на 1050 см^{-1} и появлению плеча при большей длине волны 1100 нм. Увеличивается концентрация и длина фосфатных цепочек. При введении 30 % мол. $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ наблюдается на месте плеча отдельной полосы, характерной для метафосфосфатных цепей 1160 см^{-1} .

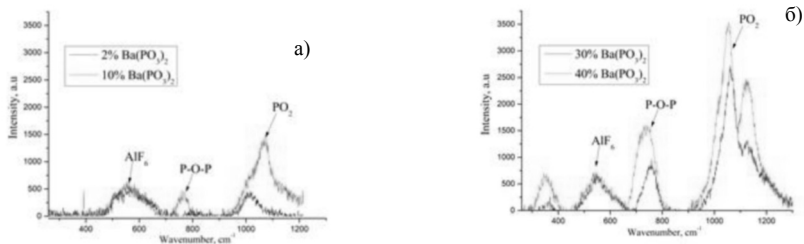


Рис. 2. КРС стекол содержащих 2, 10 (а), 30 и 40 (б) мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Увеличение содержания фосфатов в стекле не приводит к значительному изменению спектрально-люминесцентных свойств до 10 мол.% Ва(РОЗ)₂, что, по видимому, связано с преобладанием преимущественно фторидного окружения ионов неодима. При концентрациях свыше 10 мол.% наблюдается перестройка ближайшего окружения вокруг ионов-активаторов. Комбинационное рассеяние света говорит об удлинении фосфатных группировок от изолированных тетраэдров до длинных фосфатных цепей при увеличении концентрации метафосфата бария. Увеличение концентрации фосфатов ведет к уменьшению КЛТР и уширению интервала между температурами кристаллизации и температурами стеклования. Стекло с 20% Ва(РОЗ)₂ по своим термическим свойствам и спектрально-люминесцентным свойствам (сечение вынужденного излучения) сопоставимо с коммерческим стеклом LG-770 (Schott) со значением $\alpha = 133.6$ и $\sigma_{\text{emi}} = 3.9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ соответственно [4], что делает его перспективным материалом твердотельных и волоконных лазеров.

1. Халиев В. и др. Структура и свойства фторфосфатных стекол на основе усовита // Физика и химия стекла. 1990. Т. 4. № 16. С. 529–534.
2. Ebendorff-Heidepriem H. и др. Fluoride glass microstructured optical fiber with large mode area and mid-infrared transmission // Opt. Lett. 2008. Т. 33. № 23. С. 2861.
3. J.H. Choi, A. Margaryan, A. Margaryan, F.G. Shin, Dependence of thermo- mechanical and mechanical properties of novel fluorophosphate glass on various rare earth dopants. // J. Mater. Sci. 43 (2008). 1109-1113
4. Campbell J.H., Hayden J.S., Marker A. High-Power Solid-State Lasers: A Laser Glass Perspective // Int. J. Appl. Glas. Sci. 2011. Т. 2. № 1. С. 3–29.

**ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
СИНТЕЗА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ
ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МАГНИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
СТЕКЛОКЕРАМИК, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА**

Букина В.С.¹, Дымшиц О.С.², Алексеева И.П.², Хубецов А.А.², Запалова С.С.², Центр
М.Я.², Басырова Л.Р.³, Волокитина А.А.³, Лойко П.А.⁴, Жилин А.А.²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴ CIMAP, CNRS, Université de Caen Normandie, Кан, Франция

nakara.orihara@mail.ru

В настоящее время высока потребность в лазерах, излучающие в спектральной области 2 мкм. Они используются в дальнометрии, хирургии, при лидарном зондировании атмосферы, что требует коротких и мощных лазерных импульсов, которые могут достигаться в режиме модуляции добротности. Использование пассивных затворов для реализации такого режима работы лазера позволяет создавать компактные, не требующие внешнего управления и энергоэффективные устройства. Пассивные затворы должны иметь интенсивные полосы поглощения в области генерации лазера и хорошие термомеханические свойства. Материалы на основе алюмомагниевого шпинели (монокристаллы, оптические керамики, стеклокерамики – перспективные матрицы для создания пассивных затворов, а ионы железа Fe²⁺, входя

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

в кристаллы шпинели в тетраэдрические позиции, должны обеспечить широкополосное поглощение в области 2 мкм. Одной из таких матриц, обладающей неоспоримыми технологическими преимуществами перед кристаллами и керамиками, являются прозрачные стеклокерамики (СКМ) с наноразмерными кристаллами алюмомагниево-шпинели ($MgAl_2O_4$), допированной ионами железа (Fe^{2+}) в тетраэдрической (Td) координации. Для получения СКМ с ионами железа Fe^{2+} необходимо проводить синтез исходных стекол в восстановительных условиях, обычно не используемых при получении ситаллизирующихся стекол. Поэтому целью данной работы является исследование влияния окислительно-восстановительных условий синтеза стекол на структуру и спектральные свойства железосодержащих СКМ.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были исследованы фазовый состав и структурные превращения в стеклах и прозрачных СКМ на основе титансодержащего магневоалюмосиликатного стекла, допированного ионами железа и синтезированного в окислительных и восстановительных условиях при температуре $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ с перемешиванием. Получены прозрачные СКМ серо-коричневого цвета термообработкой (ТО) исходных стекол в интервале температур $800 - 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектры поглощения полированных образцов измерены в области $250 - 3300\text{ нм}$, спектры люминесценции – в области $490 - 900\text{ нм}$.

Обнаружено влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на температуры выделения кристаллических фаз (Рис. 1(а)), природа и последовательность выделения которых не изменяются (Рис. 1(б)). В образцах, после ТО в диапазоне $800 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, выделяются твёрдые растворы алюмомагниево-шпинели (размер кристаллов $4 - 10\text{ нм}$) и алюмотитаната магния (размер кристаллов $8-20\text{ нм}$). Температура начала кристаллизации и величина интенсивности экзотермических пиков на кривых ДСК, полученных в окислительных условиях, ниже ($T_{on2}=935\text{ }^{\circ}\text{C}$), чем на кривых образцов, синтезированных в восстановительных условиях ($T_{on2}=947\text{ }^{\circ}\text{C}$). Данные спектроскопии КРС говорят о сходстве процессов фазового распада и кристаллизации титансодержащей фазы в образцах, полученных в разных окислительно-восстановительных условиях. Методом ПЭМ обнаружено равномерное распределение нанокристаллов в остаточной стеклообразной фазе.

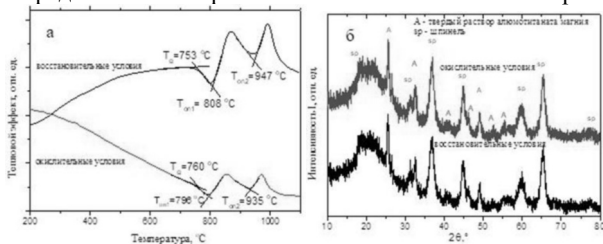


Рис. 1 (а,б). Данные ДСК (а) и рентгенограммы (б) СКМ, полученных из стекол, синтезированных в окислительных и восстановительных условиях.

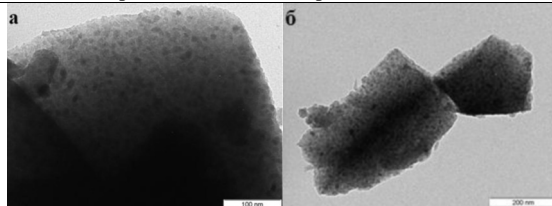


Рис. 2. ПЭМ изображения образцов СКМ, полученных из стекол, синтезированных в восстановительных (а) и окислительных (б) условиях.

Вхождение ионов Fe^{2+} в T_d позиции в кристаллы шпинели подтверждается широкополосным поглощением в области 1.5–2.4 мкм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D)), интенсивность которого выше у СКМ, синтезированных в восстановительных условиях, и которое возрастает с ростом объемной доли шпинели.

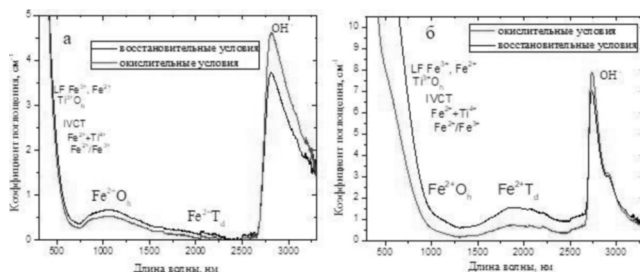


Рис. 3. Спектры поглощения исходных стекол (а) и СКМ (б).

На основе стекол, синтезированных в восстановительных и окислительных условиях, впервые получены прозрачные СКМ с наноразмерными кристаллами алюмомагниевого шпинели, допированной ионами Fe^{2+} . Изменение условий синтеза стекол позволяет управлять содержанием ионов Fe^{2+} в тетраэдрической координации в структуре нанокристаллов шпинели. Полученные в восстановительных условиях материалы перспективны для пассивных затворов лазеров средней ИК области спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00855).

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ, НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ
ДОБАВКАМИ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ**

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
girsovama@yandex.ru

В настоящей работе синтезированы новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ), легированные ионами церия, по технологии [1–3] на основе

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

высококремнеземных пористых стекол (ПС), содержащих примеси P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ) [4]. ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ заводской варки в водном 4М растворе HNO_3 при кипячении, последующей промывки в дистиллированной воде и сушке при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (далее ПС-НФФ-120). ВКМ получены путем пропитки ПС-НФФ-120 при комнатной температуре в подкисленных водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата церия (соотношение солей в растворе Bi/Ce от 1:1 до 10:1). Затем серия образцов ВКМ подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1]) при температурах T от $460\text{ }^\circ\text{C}$ до $870\text{ }^\circ\text{C}$ (на воздухе). Тепловая обработка ВКМ и ПС-НФФ-120 при $T = 870 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к полному закрытию пор и получению монокристаллических кварцовидных ВКМ и стекол (КС-НФФ-120). В качестве образцов сравнения в исследованиях использованы ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120. По данным химического анализа ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120 содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na_2O , (6.42–6.85) V_2O_5 , (92.56–93.09) SiO_2 , (0.03–0.04) $|F|$, $\leq 0.01\text{ }P_2O_5$ [2].

Проведены исследования ВКМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000). Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм. Исследованы спектральные зависимости оптической плотности ВКМ в спектральном диапазоне 190–1100 нм.

В работе исследованы ВКМ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки ($T = 460\text{--}870\text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с базовыми стеклами (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120) методом ИК спектроскопии в областях частот $11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (спектрофотометр ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см^{-1}) и $2500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (спектрофотометр SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) со спектральным разрешением 4 см^{-1}). ИК спектры пропускания базовых стекол в областях частот $7500\text{--}4000$ и $1100\text{--}400\text{ см}^{-1}$ опубликованы в [2, 3, 5].

Проведены исследования ВКМ методом люминесцентной спектроскопии (получены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции) на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon; источник возбуждения – ксеноновая лампа 450 Вт, спектральная ширина щелей монохроматора – 3–5 нм).

Исследования ВКМ методами люминесцентной, оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии ($11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре. Измерения методом ИК спектроскопии в области частот $2500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков ВКМ с KBr . Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откатки (давление в вакуумной системе не более 20 мм. рт. ст.).

Методом энергодисперсионной спектроскопии изучен элементный состав композитов (при $835\text{ }^\circ\text{C}$) в зависимости от их состава (соотношение солей в растворе Bi/Ce от 1:1 до 10:1). Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 30–50 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

способностью 138 eV (для MnK_{α}). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Показано, что у образцов ВКМ (в зависимости от их состава), термообработанных на воздухе при ~ 730 и 835 °С, наблюдается сине-зеленая люминесценция с максимумом в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 395\text{--}540$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 340\text{--}487$ нм); желто-оранжевая люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 574$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 340\text{--}373$ нм) и при $\lambda_{\text{люм}} = 616\text{--}623$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 340\text{--}492$ нм), связанная с присутствием Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^{2+} ионов в образцах ВКМ соответственно. У образцов ВКМ с высоким содержанием церия выявлена УФ люминесценция с максимумом в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 330\text{--}360$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 270\text{--}310$ нм), которая характерна для ионов Ce^{3+} . Установлено, что положение максимума люминесценции зависит от значения длины волны возбуждения, а также от состава и тепловой предыстории образцов ВКМ.

Установлено влияние состава ВКМ (концентрация введенного висмута, церия и соотношения Bi/Ce в водном растворе) и режима термообработки ВКМ (при T от 460 до 870 °С, воздух) на их спектрально-люминесцентные свойства. Методом энергодисперсионной спектроскопии установлено, что кислород, кремний и висмут распределены достаточно равномерно по всей толщине образцов ВКМ.

1. Пат. 2605711 РФ, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 У 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцовидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявл.12.05.2015; опублик.27.12.2016, Бюл. №36. – 17 с.

2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Исследование висмутсодержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 599–606.

3. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Спектрально-оптические свойства композиционных материалов с переменным содержанием висмута и церия на основе высококремнеземных нанопористых силикатных стекол // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективные технологии и материалы» (14–16 октября 2020, Севастополь). Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2020. С. 147–151.

4. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

5. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Инфракрасная спектроскопия висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 164–173.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1). Исследование ВКМ методом люминесцентной спектроскопии на спектрофлуориметре Fluorolog-3 проведено при содействии Ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы признательны н.с. А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Fe:ZnAl₂O₄

Еремеев К.Н.¹, Дымщиц О.С.², Алексеева И.П.², Хубецов А.А.², Запалова С.С.², Басырова Л.Р.³, Центер М.Я.², Жилин А.А.², Лойко П.А.⁴, Попков В.И.⁵

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

² С.И. Вавилова Государственный Оптический Институт, Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴ CIMAP, CNRS, Université de Caen Normandie, Кан, Франция

⁵ Институт им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

kirilleremeev42@gmail.com

Шпинели, содержащие тетраэдрически координированные ионы Fe²⁺ и демонстрирующие интенсивное поглощение в области 2 мкм, являются перспективными для создания активных элементов и пассивных затворов лазеров средней ИК области спектра. По сравнению с монокристаллами и оптическими керамиками стеклокерамики (СКМ), содержащие наноразмерные кристаллы шпинелей, имеют преимущества, обусловленные производством по стекольной технологии, разнообразием составов, структур и размеров нанокристаллов, а также с возможностью получения изделий больших размеров.

Цель работы – исследование влияния природы нуклеатора кристаллизации на структуру и оптические свойства новых прозрачных СКМ цинковоалюмосиликатной системы, содержащих наноразмерные кристаллы ганита, допированного ионами Fe²⁺, и связи этих свойств с фазовым составом и структурой созданных СКМ.

В работе были синтезированы стекла цинковоалюмосиликатной системы с добавлением TiO₂ и смеси TiO₂, ZrO₂ в качестве нуклеаторов объёмной кристаллизации, допированные 0,6 мол. % FeO. Стекло синтезировались в лабораторной печи в тигле из кварцевой керамики при температуре 1580 °С в течение 4 часов с принудительной гомогенизацией расплава в восстановительных условиях. Образцы отжигались при 620 °С. СКМ были получены термообработкой по двухстадийным режимам в интервале температур 700-1200 °С. В интервале температур 700-1050 °С были получены прозрачные СКМ. Образцы, термообработанные при 1100 – 1200 °С, были непрозрачными.

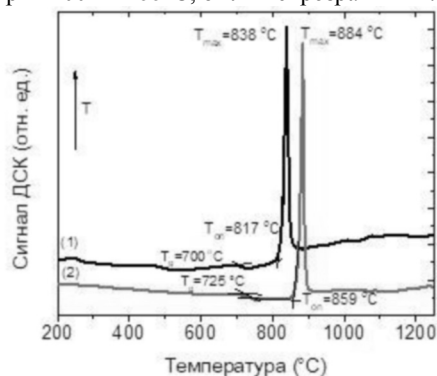


Рис. 1. Кривые ДСК образцов №1 (нуклеатор TiO₂) и №2 (нуклеатор TiO₂ + ZrO₂).

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

Последовательность выделения кристаллических фаз определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Структура и фазовые превращения исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) и комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры поглощения были измерены в спектральном интервале 300-3300 нм.

Согласно данным ДСК, температура стеклования образца №1 составляет 700 °С, температура начала кристаллизации ганита 817 °С, а температура максимума кристаллизации 838 °С. Для образца №2 $T_g = 725$ °С, температура начала кристаллизации ганита 859 °С, а температура максимума кристаллизации 884 °С.

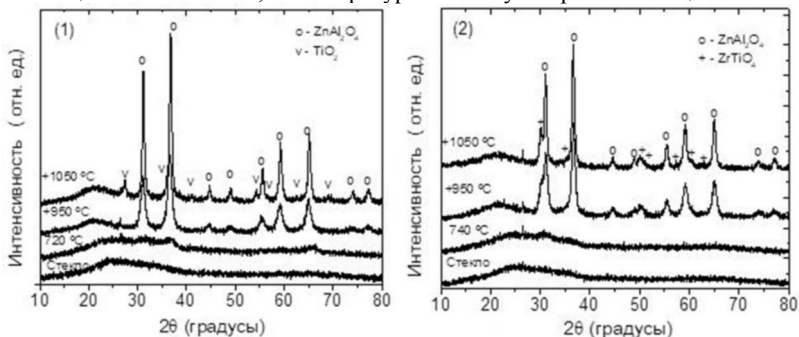


Рис. 2. Рентгенограммы исходных и термообработанных стекол №1 и №2

Согласно данным РФА, во всех образцах СКМ состава №1 основной кристаллической фазой является $ZnAl_2O_4$ (ганит), в интервале 1000-1200 °С дополнительно кристаллизуется TiO_2 (рутил). Размер кристаллов $ZnAl_2O_4$ при увеличении температуры термообработки изменяется от 5 до 40 нм, объемная доля увеличивается, причем в образцах, полученных в интервале температур 1000 – 1200 °С, резко увеличиваются размер и объемная доля кристаллов. Параметр элементарной ячейки $ZnAl_2O_4$, a , изменяется с увеличением температуры термообработки сложным образом и имеют величину в диапазоне от 8,092 Å до 8,103 Å, что отражает изменение состава и структуры кристаллов. В ходе термообработки состав остаточного стекла приближается к составу кварцевого стекла, (смещение максимума аморфного гало на рентгенограммах с 25,5 до 22 градусов угла 2θ). Данные КРС для образцов состава №1 не только подтверждают данные РФА, но и свидетельствуют об образовании ликвационных титансодержащих областей при одностадийной обработке и сохранении этих областей до выделения рутила. Согласно данным РФА, для образцов состава №2 первой выделяющейся фазой являются кристаллы $ZrTiO_4$, образованные нуклеатором кристаллизации. При 1200 °С выделяется также ZrO_2 . Основной фазой является ганит, размер кристаллов при увеличении температуры термообработки изменяется от 7 до 40 нм. Параметр элементарной ячейки $ZnAl_2O_4$, a изменяется от 8,105 Å до 8,117 Å.

Спектр поглощения стекла формируется коротковолновым краем поглощения, положение которого зависит от вида нуклеатора, двумя широкими неструктурированными полосами с $\lambda_{\max} \cong 1070$ нм (переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (5D)) и с $\lambda_{\max} \cong 1850$ нм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D)), обусловленными поглощением ионов Fe^{2+} в

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

октаэдрической и тетраэдрической координации, соответственно, и широкой полосой в области 2700-3300 нм, обусловленной поглощением ОН⁻ групп в стекле. С ростом температуры термообработки край поглощения сдвигается в ИК область, закрывая полосу поглощения при 1000 нм; заметно возрастает интенсивность полосы поглощения в области 2000 нм, положение ее максимума смещается к ~2030 нм; структурируется полоса поглощения ОН⁻ групп, растет ее интенсивность. Характер изменения спектра поглощения при ситаллизации обусловлен вхождением ионов Fe²⁺ в структуру ганита в тетраэдрические позиции, а также интервалентными переходами между ионами железа и ионами титана. Структурирование спектра ОН⁻ групп обусловлено их вхождением в растущие кристаллы ганита. Природа нуклеатора кристаллизации влияет на вид спектра поглощения, что позволяет управлять спектральными свойствами полученных материалов не только за счет изменения концентрации оксида железа, но и за счет изменения природы нуклеатора объемной кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00855).

ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ АЛЮМО-БОРАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Зиятдинова М.З.^{1,2}, Голубев Н.В.¹, Игнатъева Е.С.¹, Пестовский Н.В.², Сигаев В.Н.¹, Турьянский А.Г.², Гижа С.С.²

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

²Физический институт им. П.Н. Лебедева, РАН, Москва, Россия

³Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, РАН, Москва, Россия

m.z.ziyatdinova@gmail.com

Создание материалов, люминесцирующих под воздействием ионизирующего излучения, и исследование их свойств началось с открытия рентгеновского излучения. В Сцинтилляционный метод выявления ионизирующего излучения достаточно чувствителен и универсален для его регистрации. Преимуществами стекол в качестве сцинтилляторов являются относительная дешевизна изготовления, прозрачность в видимом диапазоне, возможность получения разных размеров и форм, в том числе в виде волокна, а также высокие показатели химической стойкости и механической устойчивости [1]. Задачей исследователей становится повышение эффективности конверсии излучения в видимый диапазон и радиационно-оптической устойчивости.

Нами ранее была показана яркая желто-зеленая люминесценция иттрий-алюмо-боратных, активированных ионами РЗЭ, по воздействию рентгеновского излучения и электронного импульса [2, 3]. В настоящей работе приведено исследование собственной и сенсibilизированной люминесценции более «быстрых» активаторов.

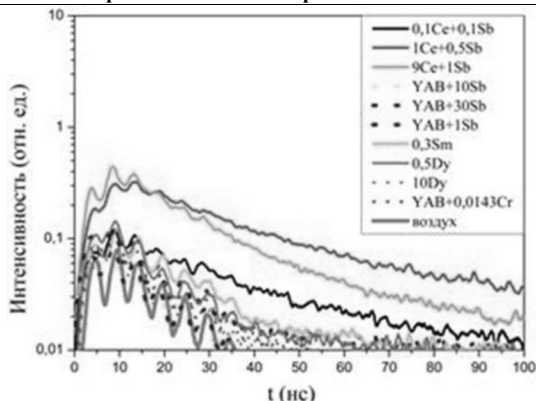


Рис. 1. Кинетика люминесценции исследованных стекол под воздействием электронного импульса.

Из кинетики люминесценции (рис. 1), снятой при облучении образцов электронным пучком, видно, что выбранные активаторы действительно обладают быстрой люминесценцией. Однако интенсивность свечения довольно низка, что может значительно ограничить возможность применения этих стекол в качестве сцинтилляторов с быстрым откликом.

1. Weber M.J. Inorganic scintillators: today and tomorrow // Journal of Luminescence. 2002. Vol. 100. P. 35-45.

2. Lorenzi R. et al. Radio-and photoluminescence properties of Ce/Tb co-doped glasses with huntite-like composition //Optical Materials. 2018. Vol. 78. P. 247-252.

3. Шкуратко А.С. и др. Влияние состава активированных иттрийломоборатных стекол на их рентгенолюминесценцию // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Т 30. № 7. С. 131-133.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

ОЦЕНКА ПРОПИТКИ ФУТЕРОВОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
iampstu@gmail.com

При электролитическом процессе получения цветных металлов, в частности магния, на производительность процесса и качество металла в значительной степени влияет состояние футеровки электролизёра, которая, как правило, выполнена из спеченных огнеупорных материалов. Футеровка электролизёра при эксплуатации испытывает на себе агрессивное действие электролизной среды и температуры до 800°C, в результате чего поверхностный слой пропитывается хлоридным расплавом и происходит разрушение и износ [1]. Улучшению производственных показателей

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

магния и увеличению срока службы футеровки способствует использование спечённых огнеупоров с максимально низким уровнем пористости. Однако, альтернативным решением данной проблемы является применение огнеупорных материалов, полученных по технологии литья, так как они в силу особенностей изготовления обладают на порядок более низкой пористостью, чем спечённые материалы в целом. Перспективным огнеупорным материалом для футеровки электролизеров является литой слюдокристаллический материал – калиевый фторфлогопит ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) [2].

Калиевый фторфлогопит – это продукт высокотемпературной переплавки безжелезистого минерального оксидного сырья, с добавлением в состав шихты кремнефтористого калия, состав материала представлен в таблице 1, по структуре данный материал является слюдокристаллическим. Фторфлогопит обладает общей пористостью, не превышающей 8%. Для сравнения общая пористость шамотных огнеупоров составляет 18 – 28 %.

Таблица 1. Состав калиевого фторфлогопита, масс.%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F
39-43	9-12	27-30	7-9	9-12

Целью исследования является оценка пропитки футеровочных изделий из литого слюдокристаллического материала хлоридными расплавами.

Испытания по определению стойкости литого слюдокристаллического материала к пропитке расплавом в электролизёре проводили в производственных условиях. Использовали литые образцы размером 30х30х30 мм. При испытании образцы помещали в стальные корзины и окунали в хлоридные расплавы, которые используются при электролитическом получении магния, состав которых указан в таблице 2, температура расплавов при этом составляла 740–760 °С. Через каждый час образцы извлекали, после охлаждения поверхность очищали от хлоридов и взвешивали. Продолжительность испытаний составила 24 часа. Степень пропитки определяли как отношение увеличения веса образца после пропитки к первоначальному его весу. Критерием оценки результатов являлось сопоставление показателей пропитки исследуемого материала с аналогичными показателями спеченных огнеупорных материалов [3].

Таблица 2. Химический состав хлоридных расплавов.

Хлоридный расплав	Химический состав, мас. %				
	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaF ₂	MgO
Электролит натриево-калиевый	10-12	44-50	40-45	3-4	0.05-0.1
Электролит калиевый	10-12	70-74	12-15	1-2	0.1-0.15
Карналлит безводный	50-51	39-40	6-7	-	0.6

Результата исследований, а также данные по спечённым материалам из предыдущих исследований, использованные для сравнения, приведены в таблице 3.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

Таблица 3. Привес образцов огнеупорных материалов в хлоридных расплавах при температуре 750 °С через 24 часа.

Вид хлоридного расплава	Привес материала, мас. %				
	Слюдокристаллический материал	Шамот из диафрагменных камней	Шамот марки ШБ-5	Высокоглинозёмистый огнеупор марки МЛС-62	Графит марки ЭГ0
1. Натриево-калиевый электролит	1.5	11.2	16.2	21.8	24.4
2. Калиевый электролит	1.4	12.3	15.8	21.2	23.1
3. Карналлит безводный	1.5	14.5	23.1	22.8	27.2

Таким образом, проведена оценка пропитки футеровочных изделий из литого слюдокристаллического материала хлоридными расплавами, установлено, что увеличение массы образцов литого слюдокристаллического материала при температуре 750 °С через 24 часа достигла 1.5%, что в среднем в 10 раз ниже увеличения массы образцов спечённых огнеупоров. Установленные данные позволяют утверждать о перспективности использования литы слюдокристаллических материалов в качестве футеровки магниевых электролизеров.

1. Волочко А.Т. Теплоизолирующие керамические элементы при литье изделий из алюминиевых сплавов // Литьё и металлургия. 2015. Т. 81. № 4. С. 13-19.

2. Игнатова А.М., Юдин М.В. Промышленные испытания магниевых электролизеров с футеровкой из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2019. № 3. С. 109-129.

3. Игнатова А.М., Юдин М.В., Игнатов М.Н. Деградационные изменения структуры и свойств литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита при его эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16, № 2. С. 194-198.

ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ УДАРЕ

Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

iampstu@gmail.com

Слюдокристаллический материал фторфлогопитового типа, имеющий кристаллохимическую формулу: $KMg_3[Si_3AlO_{10}]F_2$ и состав, мас.%: SiO_2 – 39-43, Al_2O_3 – 9-12, MgO – 27-30, K_2O – 7-9, F – 9-12, содержат в структуре составляющие с разной степенью упорядоченности (кристаллические составляющие, представленные трехмерные слоистыми комплексами, в количестве более 90%, и стеклофазу), что обеспечивает практически полную диссипацию энергии разрушения при ударно-волновых нагрузках [1]. Данный материал обладает относительно низкой плотностью – в среднем 2.6 ± 0.2 г/см³. В совокупности это позволяет оценить фторфлогопит как перспективный материал для изготовления бронезащитных элементов. Для уточнения

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

характеристик деформационного поведения материала при ударно-волновых нагрузках необходимо оценить характер его фрагментации.

Цель исследования определить особенности фрагментации литого слюдокристаллического материала при высокоскоростном механическом ударе.

В качестве объекта исследования использован фторфлогопит, полученные по технологии литья в графитовые кокилы. Расплавление шихты для получения расплава проводили в электродуговой плавильной установке [2]. Механический удар осуществляли по методу динамического сжатия разрезным стержнем Гопкинсона-Кольского [3]. Воздействию подвергались образцы цилиндрической формы с параметрами: диаметр 8 мм, высота 16 мм. Параметры воздействия представлены в таблице 1. После воздействия, фрагменты разрушения были собраны и изучены методами растровой электронной сканирующей микроскопии (микроскоп марки S-3400N (Hitachi, Япония)) при увеличениях $\times 30$, $\times 70$ и $\times 500$. Полученные изображения были проанализированы с использованием программного обеспечения ImageJ-FiJi (модуль Analyze particles), оценивались размеры и морфологических особенностей фрагментов разрушения (коэффициент формы). Достоверность различий была установлена методом Фишера.

Таблица 1. Параметры испытаний образцов

№	Давление в камере, МПа	Скорость ударника, м/с	Средняя скорость деформации, с ⁻¹
1	0,5	8,3	~250
2	1,0	17,4	~700
3	2,0	78,0	~1500

Было установлено, что фрагменты разрушения, образовавшиеся при разных параметрах удара достоверно отличаются друг от друга по фракционному составу и не отличаются по морфологическому (таблица 2).

Таблица 2. Характеристика фрагментов разрушения образцов при испытаниях

№ испытания	Средний показатель размера, мкм	Результат анализа размера фрагментов разрушения ($F_{крит}=1.103$)	Средний показатель коэф. сферичности	Результат анализа коэф. сферичности фрагментов разрушения ($F_{крит}=1.106$)
1	51,718	$F_{1-2} = 2,014^*$	0,72	$F_{1-2} = 1,013$
2	52,613	$F_{2-3} = 2,007^*$	0,70	$F_{2-3} = 1,091$
3	55,807	$F_{1-3} = 1,919^*$	0,76	$F_{1-3} = 1,100$

*достоверные различия

1-2 – сравнение между первой и второй группой фрагментов; 2-3 – сравнение между второй и третьей группой фрагментов; 3-1 – сравнение между первой и третьей группой фрагментов.

Отличается прежде всего количество фрагментов разрушения размером до 100 мкм, учитывая доказанную разницу при сопоставлении выборок, можно утверждать, что показатель процентного содержания наиболее мелкодисперсных фрагментов является таким, по которому следует судить о диссипативной энергопоглощающей способности материала [4]. По результатам экспериментов построена линейная зависимость (рисунок 1) характеризующая процентное содержание микродисперсной

фракции фрагментов разрушения, размером менее 100 мкм от средней скорости деформации.

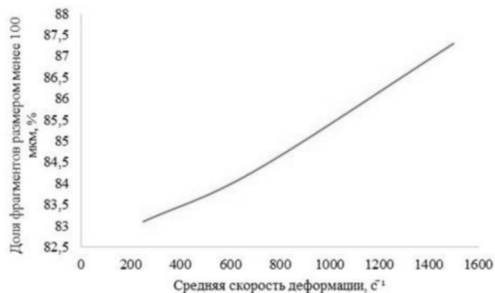


Рисунок 1. Зависимость доли фрагментов разрушения размером до 100 мкм в общей массе микрофрагментов разрушения от средней скорости деформации при динамическом сжатии по методу разрезного стержня Гопкинсона-Кольского

Таким образом, определено, что особенностью фрагментации литого слюдокристаллического материала при высокоскоростном механическом ударе заключается в том, что с увеличением нагрузки доля фрагментов разрушения размером до 100 мкм в общей массе фрагментов до 1000 мкм вырастает, что позволяет оценить литой слюдокристаллический материал, как перспективный для изготовления бронезащитных изделий.

1. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 7–11.

2. Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2017.Т. 19, № 2. С. 118–132.

3. Савенков Г.Г., Кузнецов А.В., Брагов А.М., Константинов А.Ю., Ломунов А.К. Структурно-геометрические переходы при динамическом нагружении материалов // Вестник ПНИПУ. Механика. 2016. №3. С. 164-173.

4. Naimark O.V. Some regularities of scaling in plasticity, fracture and turbulence. // Phys. Mesomech. 2015. Vol. 18. P. 71-83.

ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $CdO-B_2O_3-SiO_2$

Колобов А.Ю.^{1,2}, Семенова Е.А.², Сычева Г.А.²

¹ОАО «ДИНУР» Первоуральск Свердловской области, Россия

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

В работе исследовано стеклообразование и кристаллизация в тройной системе $CdO-B_2O_3-SiO_2$. Синтезированы составы в системе $CdO-B_2O_3-SiO_2$ в диапазоне от 21.12 до 85.44 мол % CdO . Впервые получены стекла в системе $CdO-B_2O_3-SiO_2$ с большим содержанием CdO . Так как для системы $Cd_2O-B_2O_3-SiO_2$ фазовая диаграмма

отсутствует, режимы синтеза выбирались на основе существующих фазовых диаграмм тройных щелочноземельных боросиликатных систем, а также подбирались эмпирическим путем. Построен треугольник составов, на котором приведена область стеклообразования, определены границы стеклообразования в данной системе. В результате проведенного исследования установлена область стеклообразования в системе $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Боратные стекла в последние годы привлекают к себе повышенное внимание, во-первых, в связи с обнаружением нелинейно-оптических свойств у многих кристаллов, полученных на основе этих стекол [1]. Во-вторых, они представляют также большой интерес для практики, так как являются основой для синтеза стекол, керамики и огнеупорных материалов. Изучение областей стеклообразования в этих системах актуально также в связи с проблемами захоронения радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы. Особенности стеклообразования в двух и трехкомпонентных системах $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, где $\text{R}=\text{Rb}$, Cs были изучены в [2]. О стеклообразовании в двойных системах можно составить представление по данным электронного информационного справочника «Sciglass-6.5» из разделов, посвященных определению температур стеклования и плотностей стекол $\text{RO-B}_2\text{O}_3$, RO-SiO_2 , существующих в достаточном объеме. Систематический анализ накопленного к настоящему времени экспериментального материала о стеклообразовании в тройных системах $\text{RO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ представляет собой еще достаточно трудную задачу, что можно проиллюстрировать на следующем примере. В работе [3] изучали структуру стекол $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, однако содержание CdO , B_2O_3 , SiO_2 в них приводится по синтезу. В то время как наши первые опыты показали, что данные по анализу существенно отличаются от синтеза из-за улетучивания B_2O_3 в процессе синтеза. Задачей настоящего исследования было проведение синтеза кадмиевоборосиликатных стекол, химического анализа синтезированных стекол, и установление области стеклообразования в данной системе.

Для синтеза стекол использовали реактивы марок “осч” и “хч”: карбонат кадмия (CdCO_3), борная кислота (H_3BO_3) и аморфный диоксид кремния (SiO_2). Количество исходного материала для приготовления шихты рассчитывали на 75 г готового продукта. При синтезе щелочноборатных стекол рекомендуется температуру синтеза выбирать выше температуры ликвидуса на фазовой диаграмме в среднем на 50°C . Фазовая диаграмма для системы $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отсутствует. Поэтому при синтезе в этой системе режимы подбирали эмпирическим путем. Варку проводили в платиновом тигле в силиковой печи при температурах синтеза $850\text{-}1250^\circ\text{C}$ и времени синтеза в течение 1-2 часа в зависимости от заданного состава. Выработку производили методом “молота и наковальни”: быстрая закалка на металлическую плиту с последующим прижатием расплава молотом. Сразу после выработки свежеприготовленные стекла из-за их гигроскопичности помещали в эксикатор, в который добавляли пятиокись фосфора и гидроокись калия для поглощения углекислоты, и влаги воздуха. В настоящей работе были синтезированы составы, приведенные в табл. 1.

Для установления химического состава стекол использовали гравиметрический метод для определения кремния в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты; потенциометрическое титрование борноманнитовой кислоты для определения бора и

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

титрование избытка комплексона III раствором $ZnSO_4$ при pH 5 с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора для кадмия [4].

Таблица 1. Химический состав по анализу, мол. %.

№№ образцов	CdO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	21,12	11,53	67,35
2	27,81	6,61	65,58
3	34,47	23,46	42,07
4	37,45	9,53	53,01
5	40,28	10,48	49,24
6	47,50	29,40	23,09
7	48,44	14,71	36,86
8	48,92	10,45	40,64
9	85,44	14,56	-

Предварительно установили, что влияние кадмия на результаты определения бора возможно устранить введением в раствор комплексона III [5].

Как видно из рис.1, составы 1-6 в диапазоне от 21.12 до 47.50 мол % CdO рентгеноаморфны. В составе № 7 отмечается небольшое количество кварца и кристаллита, количество последнего увеличивается в составе №8 до 4 %. Состав №9 – полностью закристаллизован.

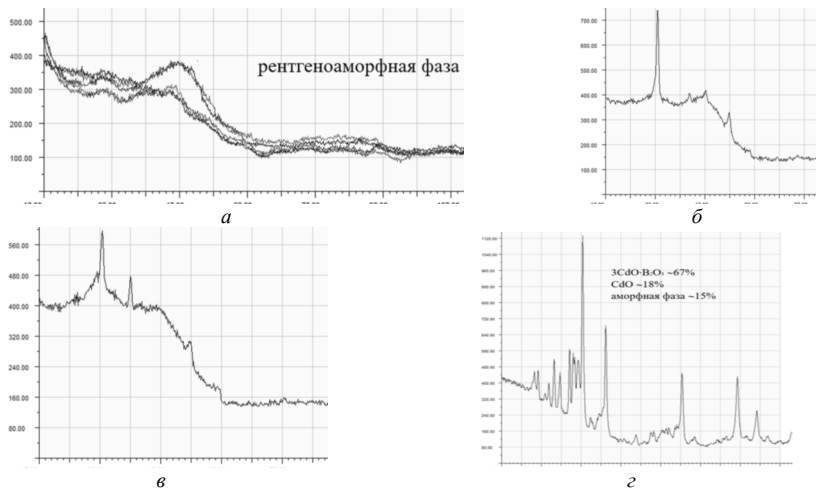


Рис. 1. Дифрактограммы составов (1 – б) – а; 7 – б; 8 – в; 9 – г

1. Mori Y., Kuroda L. New nonlinear optical crystal: Cesium borate // Appl. Phys. Lett. 1993. V.65. N21. P.2614-2615.
2. Сычева Г.А., Грищенко Л.В. Особенности стеклообразования в системах R₂O-B₂O₃, R₂O-SiO₂, R₂O-B₂O₃-SiO₂, где R=Rb, Cs // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. №3. С. 343-348.
3. Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л. О структуре стекол системы PbO-B₂O₃-SiO₂ и CdO-B₂O₃-SiO₂ // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. №6. С. 879-890.
4. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. Изд. «Наука». М. 1973. 254с.
5. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die Komplextometrische Titration. F. Enke, Stuttgart, 1965. 360с.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы
**СТЕКЛОБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃: СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Конон М.Ю., Полякова И.Г., Семенова Е.А., Антропова Т.В.

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

Данная работа является продолжением исследования стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃, начатого в [1-3]. В качестве объектов изучения были выбраны стекла данной системы составов, лежащих в разрезе 70 мол. % SiO₂, содержание Fe₂O₃ изменяется от 2 до 10 мол. %, концентрация Na₂O варьируется от 2 до 14 мол. %, остальное B₂O₃. Стекла были синтезированы методом варки из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1500–1520°C на воздухе в течение 3 ч, после чего проводили отжиг стекол в муфельной печи при температуре 530–550°C. Затем стекла подвергались термообработке для проявления фазового разделения при температуре 550°C в течение 96-144 ч. При синтезе стекол с малым содержанием Na₂O в процессе засыпок наблюдалось вспенивание шихты. Проведенное исследование показало, что наиболее интенсивное вспенивание наблюдается в интервале температур 1370-1400°C, в этом же температурном диапазоне начинается формирование кристаллической фазы магнетита.

Были установлены области составов, обладающих капельно-матричной и двухфазной ликвационной структурой, а также области составов однофазных стекол [2]. Стекла с взаимопроницаемыми фазами (натриеворотной и кремнеземной), а именно составы, лежащие в разрезах 5, 6 и 8 мол. % Na₂O, были выбраны для исследования химической устойчивости в 3М водном растворе HCl с точки зрения получения из них пористых стекол (ПС) в виде пластин. Было установлено, что по сравнению с натриевоборосиликатными стеклами близких составов без железа, при добавлении Fe₂O₃ скорость кислотной проработки уменьшается во всех выбранных разрезах по Na₂O, т.е. химическая устойчивость к соляной кислоте увеличивается. В разрезе 8 мол. % Na₂O к сквозной проработке с получением ПС пригодны лишь составы, содержащие до 5 мол. % Fe₂O₃, причем железо присутствует в них в виде примесей. При дальнейшем увеличении количества введенного Fe₂O₃ экстракция натрия, бора и железа замедляется и полностью прекращается при достижении концентрации Fe₂O₃ 10 мол. %. Все исследованные стекла в разрезах 5 и 6 мол. % Na₂O пригодны для получения неразрушающихся в ходе травления объемных образцов ПС, даже при максимальной концентрации Fe₂O₃. Сделана попытка интерпретировать различную природу выщелачивания исследованных стекол с помощью структурной модели Юна-Брея-Делла [4, 5].

Определены параметры пористой структуры полученных ПС. Для выбранных составов значения этих параметров лежат в следующих диапазонах: $S_{уд}$ – 43-184 м²/г, $D_{ср}$ – 4-14 нм, V – 0.25-0.36 см³/г и W примерно 35-44%.

1. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 139 с.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

2. Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L. The phase separation phenomenon in the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glass-forming system and its application for producing porous glasses // *Optica Applicata*. 2019. V. 49. N. 3. P. 437-444.
3. Konon M., Stolyar S., Polyakova I., Drozdova I., Semenova E., Antropova T.. Phase-separated and porous glasses in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glass forming system // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2019. V. 60. N. 3. P. 115-124.
4. Dell W. J., Bray P. J., Xiao S. Z. ^{11}B NMR Studies and Structural Modeling of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses of High Soda Content // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. V. 58. P. 1–16.
5. Yun Y.H., Bray P.J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *J. Non-Cryst. Solids*. 1978. V. 27. P. 363-380.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015), а также при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-01206-а.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТРИЯ НА СКЛОННОСТЬ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ

Крайнова Д.А.¹, Саетова Н.С.¹, Фарленков А.С.¹, Ходимчук А.В.¹, Полякова И.Г.³, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
dashakraynova@vandex.ru

На сегодняшний день экологическая ситуация в мире требует разработки все более эффективных и чистых технологий, особенно сильное влияние это оказало на сферу энергетики, где ведется поиск альтернативных источников энергии. Среди таких устройств широко распространены твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые напрямую преобразуют химическую энергию топлива в электричество с достаточно высокой эффективностью и низким количеством вредных выбросов в атмосферу. Такие устройства обычно состоят из единичных керамических элементов, которые соединяются через металлический интерконнектор. Наиболее перспективными материалами для склейки такой конструкции являются стеклогерметики, благодаря возможности достигать хорошей совместимости соединяемых материалов путем изменения составов стекол, высокой химической устойчивости в рабочих атмосферах и отличной газоплотности соединения.

Однако, рабочие температуры ТОТЭ находятся в диапазоне 700–900°C и в этом же диапазоне начинается кристаллизация большинства алюмосиликатных стекол. Данный процесс нежелателен, так как приводит к изменению основных свойств стекла и возможному ухудшению совместимости материалов. Таким образом, стоит рассматривать пути снижения кристаллизационной способности герметиков или смещать температурную область их кристаллизации за диапазон рабочих температур.

С этой точки зрения перспективным является состав $59.6\text{SiO}_2\text{-}11.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10.6\text{ZrO}_2\text{-}3.4\text{CaO}\text{-}15.4\text{Na}_2\text{O}$ [1], который обладает низкой склонностью к кристаллизации и набором подходящих для использования в традиционной конструкции свойств. Однако, значительное количество оксида циркония здесь приводит к нежелательному появлению одноименной кристаллической фазы. В системе проводилась замена оксида циркония оксидом иттрия, который по

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

литературным подавляет кристаллизацию благодаря природе промежуточного оксида.

Свойства исходных стекол системы $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-(10.6-x)\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ мас. %) исследованы комплексом термических методов. Установлено, что введение оксида иттрия до 4 мас.% способствует небольшому снижению термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекла. Исследования методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии показали, что данная добавка также способствует устранению дефектов в слое стеклогерметика и уменьшению его кристаллизационной способности. Состав $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-6.6\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ сохраняет аморфность при выдержке на инертной платиновой подложке при 850°C вплоть до 1000 ч благодаря чему сохраняет свои свойства. Однако, дальнейшие исследования данного состава показали, что кристаллизация чувствительна к материалу подложки и атмосфере, в которой проводится выдержка соединений. Тем не менее, целостность соединений с керамической основой и металлическим интерконнектором сохраняется при выдержке в рабочих условиях ТОТЭ (850°C , окислительная/восстановительная атмосфера) вплоть до 300 ч.

Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества». Рентгенофазовый анализ образцов стекла после термообработки на платиновой подложке проведен в ИХС РАН.

1. Krainova D.A., Saetova N.S., Kuzmin A.V., Raskovalov A.A., Eremin V.A., Ananyev M.V., Steinberger-Wilckens R. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition // *Ceramics International*. 2020. V. 46. №. 4. P. 5193-5200.

Работа частично поддержана проектом «Комплексная платформа энергоснабжения «Топаз». Компактный электрохимический генератор на ископаемом топливе с высокой удельной энергоемкостью».

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА

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

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
a.kuznetsova95@mail.ru

Мембраны на основе пористых стекол (ПС), уникальные свойства которых обусловлены разветвленной системой пор нанометрового размера, параметры которых можно регулировать разными способами, могут успешно применяться в качестве адсорбентов, матриц для изготовления микрооптических элементов, перспективны для решения задач мембранного разделения смесей и пр. Для эффективного практического применения пористых стеклообразных мембран необходимо понимание процессов, происходящих на границе раздела твердое тело – раствор электролита, которое основывается на информации об электроповерхностных характеристиках пористых материалов. В связи с этим, целью работы было исследование структурных и электроповерхностных (коэффициент эффективности, числа переноса Na^+ , электрокинетический потенциал) параметров пористых

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

стеклообразных мембран с различной структурой порового пространства в растворах хлорида натрия в диапазоне концентраций от 0.1 М до 0.0001 М.

Для получения микропористых (МИП) стекол образцы двухфазного натриевоборосиликатного стекла выщелачивали в растворе HCl или HNO₃. Видоизменение внутреннего пространства микропористых стекол происходило двумя способами. Первый заключался в дополнительном химическом травлении МИП стекол в растворах гидроксида калия, в процессе которого происходило уделение вторичного кремнезема из порового пространства стекол. Таким образом, были получены макропористые (МАП) стекла. Во втором способе МИП стекла подвергались термической обработке при 750 °С в течение часа, в процессе которого происходило укрупнение частиц вторичного кремнезема за счет процессов их переконденсации в ходе спекания (стекла МИП-750).

Значения структурных параметров (толщина мембраны d_M , объемная пористость W , коэффициент извилистости пор K , удельная поверхность S_0 и средний радиус пор r до и после проведения серии экспериментов) исследованных образцов пористых стекол приведены в таблице 1. Видно, что наименьшие значения объемной пористости наблюдаются для микропористого стекла 8В-НТ-750 МИП. По-видимому, термообработка ПС при 750 °С приводит как к исчезновению наиболее тонких пор, так и к уплотнению структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве, что, в свою очередь, вызывает рост размеров поровых каналов, рассчитанных по стандартной методике [1]. Щелочная обработка МИП стекол, по сравнению с термической обработкой, приводит к более существенным изменениям структурных характеристик (увеличение среднего радиуса пор практически в 10 раз, объемной пористости примерно в 2 раза и уменьшение коэффициента извилистости пор в 2 раза.

Таблица 1. Структурные характеристики пористых стеклообразных мембран.

Мембрана	d_M , см	$W_{исх}$	$W_{кон}$	$K_{исх}$	$K_{кон}$	$S_{0,исх}$ М ² /г	$r_{S_{0,исх}}$ нм	$S_{0,кон}$ М ² /г	$r_{S_{0,кон}}$ нм
8В-НТ МИП-1	0,095	0,24	0,28	2,59	2,41	219	1,3	153,5	2,3
8В-НТ МИП-750-1	0,095	0,22	0,23	2,21	2,14	110	2,4	90	3,1
8В-НТ МИП-750-2	0,096	0,21	0,22	2,26	2,18	Не определяли			
8В-НТ МАП-1	0,099	0,51	0,52	1,29	1,27	48,5	19,7	50	20,2

Результаты расчёта коэффициентов эффективности α , равных отношению значений удельной электропроводности порового и свободного растворов, показали, что для всех мембран ПС в растворах индифферентного электролита хлорида натрия наблюдается предсказываемая теорией двойного электрического слоя (ДЭС) зависимость коэффициента эффективности от концентрации (С) электролита – значения α уменьшаются с ростом С в соответствии с уменьшением вклада ионов ДЭС в электропроводность порового раствора. Сопоставление величин α (при С=const) для мембран МИП, МАП и МИП-750 показывает, что для МИП и МИП-750 величины α при С<10⁻³ М практически совпадают, а при С>10⁻³ значения α для МИП стекол становятся больше. Зависимость α от С для МАП стекол ниже, чем для МИП и МИП-750. Наблюдаемое поведение исследованных ПС, по-видимому, связано с тем, что с ростом радиуса пор уменьшается доля ДЭС в поровом пространстве стекол и, следовательно, подвижность ионов.

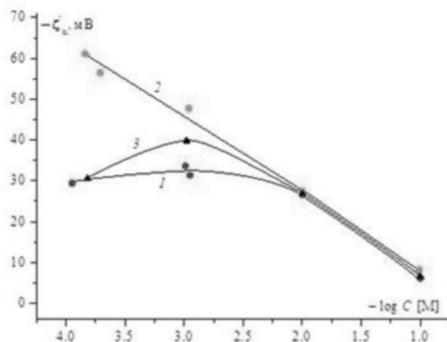


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации NaCl для микро- (1) и макропористых стекол (2), а также для термообработанных при 750 °С микропористых стекол (3)

Расчет величин электрокинетических потенциалов ζ_{α}^* проводили из экспериментально найденных значений потенциалов течения по уравнению Гельмгольца–Смолуховского с поправкой на поверхностную проводимость и перекрывание ДЭС в рамках модели Левина и др., развитой для цилиндрических капилляров при любых значениях электрокинетического потенциала. Из рис. 1 видно, что для МАП мембран (кривая 2) наблюдается классическая зависимость – электрокинетический потенциал возрастает по абсолютной величине с разбавлением раствора NaCl практически линейно. Для МИП и МИП-750 мембран значения ζ_{α}^* возрастают при переходе от децимолярного раствора к сантимольярному, а по мере дальнейшего разбавления раствора значений $|\zeta_{\alpha}^*|$ уменьшаются. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны как с недостатками теории электрокинетических явлений при малых электрокинетических радиусах, так и с тем, что с разбавлением раствора изменяется внутренняя структура порового пространства стекол МИП и МИП-750, содержащих значительные количества вторичного кремнезема. При разбавлении электролита степень набухания глобул вторичного кремнезема в поровых каналах будет возрастать, что может приводить к смещению границы скольжения от твердой поверхности порового канала к его центру и, следовательно, к уменьшению значений $|\zeta_{\alpha}^*|$.

1. Ermakova, L.E., Antropova T.V., Volkova A.V., Kuznetsova A.S., Grinkevich E.A., Anfimova I.N. Structural Parameters of Membranes from Porous Glass in Aqueous Solutions of Electrolytes, Containing Singly-Charged (Na^+ , K^+) and Triple-Charged (Fe^{3+}) Cations // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. P. 269–278.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01206). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И КВАРЦОИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЕБРА

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

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
a_kuznetsova95@mail.ru

Модифицирование пористых стекол (ПС), создающих условия ограниченной геометрии, путем внедрения наночастиц и различных химических соединений в поровое пространство ПС позволяет получить нанокомпозиты заданного химического состава с программируемыми структурными и функциональными характеристиками. Стекла, легированные серебром, являются перспективными материалами для фотоники, лазерной техники, оптического приборостроения. Для направленного синтеза микропористых стекол, модифицированных соединениями серебра, и кварцоидов на их основе необходимо исследовать, как меняются электрокинетические параметры, характеризующие состояние поверхности синтезируемых материалов при допировании исходных матриц. В связи с этим, в работе проведен синтез серебросодержащих микропористых (МИП-Ag, удельная поверхность $145 \text{ м}^2/\text{г}$) и кварцоидных стеклообразных материалов (КС-Ag) и исследование их электрокинетических свойств на фоне 0.01 М раствора NaNO_3 в диапазоне pH $1.4 - 7.0$. Результаты сопоставлены с характеристиками исходных микропористых (МИП, удельная поверхность $219 \text{ м}^2/\text{г}$) стекол.

Для получения серебросодержащих стеклообразных композиционных материалов использовали микропористые стекла (МИП) состава $0.42 \text{ Na}_2\text{O} - 0.07 \text{ K}_2\text{O} - 2.29 \text{ B}_2\text{O}_3 - 97.11 \text{ SiO}_2 - 0.11 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (мас.%) [1], полученные путем выщелачивания двухфазных стекол марки 8В-НТ состава $6.74 \text{ Na}_2\text{O} - 20.52 \text{ B}_2\text{O}_3 - 72.59 \text{ SiO}_2 - 0.15 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (мас.%) [2] в 3 М растворе HCl . Для получения МИП-Ag в соответствии с процедурой [3] образцы МИП сначала выдерживали в 0.6 М растворе AgNO_3 в течение суток, затем помещали в 0.6 М раствор KI на $40-60$ минут и высушивали при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа. Для получения кварцоидных стекол КС-Ag, образцы МИП-Ag спекали при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до смыкания пор.

На рисунке 1 представлены микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), порошкообразных образцов пористого и кварцоидного стекол, легированных соединениями серебра. Видно (рис. 1 а), что для МИП-Ag наблюдается высокопористая поверхность стекла. Выдерживание МИП-Ag образца в течение часа при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к спеканию пор.

Расчет величин электрокинетических потенциалов ζ^s проводили из экспериментально найденных значений электрофоретических подвижностей [4] по уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Из рис. 2 видно, что величины ζ – потенциала для всех типов стекол при $\text{pH} > 1.5$ отрицательны на фоне сантиметомольного раствора нитрата натрия. Следует отметить, что при модифицировании микропористой матрицы галогенидами серебра внутри пор могут формироваться наночастицы металлического серебра в результате фотолиза AgI при воздействии атмосферного ультрафиолетового излучения в случае образцов МИП-Ag либо в результате термолиза в случае образцов КС-Ag [5]. Наблюдаемая тенденция к увеличению абсолютных значений электрокинетического потенциала свидетельствует

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

о влиянии кластеров серебра, мозаично расположенных на внутренней поверхности пор пористого стекла, на электроповерхностные свойства композиционного наноматериала.

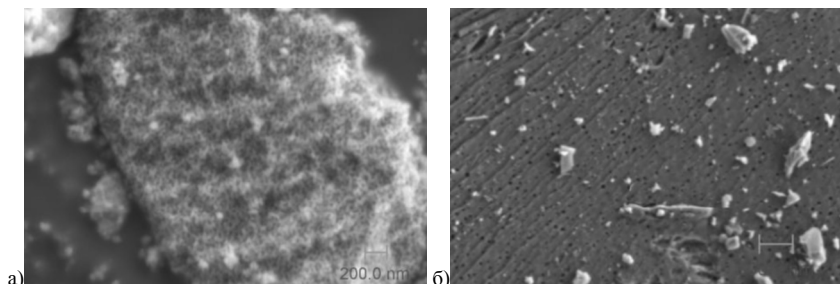


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности порошков а) МИП-Аг и б) КС-Аг

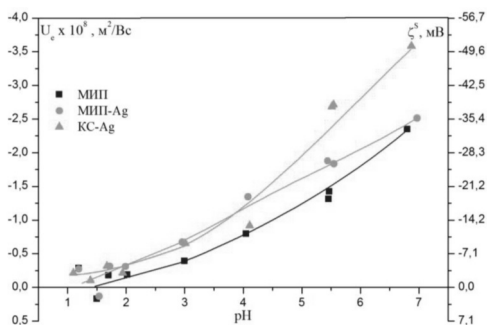


Рис. 2. Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала исходных микропористых стекол, а также микропористых и кварцовидных стекол, легированных серебром, от pH на фоне 0.01 М NaNO₃

1. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Электрокинетические характеристики висмутсодержащих материалов на основе пористых стекол // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 358–369.
2. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401. P. 139–141.
3. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Влияние режима термообработки на элементный состав и спектральные свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, легированных AgI и ионами Er³⁺ // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 574–584.
4. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Антропова Т.В. Электрокинетические характеристики пористых стекол в растворах хлоридов натрия и железа (III) // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, № 3. с. 272–283
5. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 193. P. 29-33

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00544 А). Образцы стекол изготовлены в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО
СМЕШАННОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ $K(Ag)NO_3$

Пшечко О.А., Полякова И.Г., Антропова Т.В.

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

Известно, что наноструктурированное состояние материалов оказывает влияние на их свойства [1], например, на фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Поместив известный сегнетоэлектрик в условия ограниченной геометрии, можно получить материал с уникальными физическими свойствами.

Такие материалы, как нитраты калия (KNO_3), цезия ($CsNO_3$), лития ($LiNO_3$), серебра ($AgNO_3$) и их смеси, создают и исследуют в различных формах (в виде объемных кристаллов, тонких пленок и др.). Благодаря быстрому переключению поляризации и высокой эффективности в хранении тепловой энергии, смеси типа $ABNO_3$ являются перспективными материалами в качестве функциональных узлов в современных носителях информации (т.н. сегнетоэлектрические устройства памяти FRAM), для использования в коммутационных устройствах, а также в оптоэлектронике (как нетрадиционные фотоэлектрические материалы). Объемные (не наноструктурированные) бинарные смеси $A_xB_{1-x}NO_3$ (где $A, B = Li, Na, Rb, K, Ca, Cs, Ag$; $x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0,1, 0,05$) исследованы достаточно подробно. Нитраты калия и натрия, а также их бинарные смеси в наноструктурированном состоянии, в том числе, и в виде допантов в нанопористых стеклах, также хорошо известны (см., например, [2, 3 и обзоры в них]), в отличие от $K(Ag)NO_3$. В [4] представлены результаты исследования материалов на основе пористых силикатных матриц типа MCM-41 (размер пор 3.7 нм и 2.6 нм), заполненных смесью $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x = 0,05; 0,10$), в результате которого установлены различия в диэлектрических свойствах смеси сегнетоэлектриков при переходе из объемного в наноструктурированное состояние и показано влияние вариации состава смеси на свойства образцов. Сведения о создании наноконпозитов, содержащих бинарную смесь $K(Ag)NO_3$, на основе матриц из пористых стекол в литературе не найдены, за исключением собственных исследований авторов доклада [5].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых наноконпозитных материалов, созданных на основе матриц из пористых высококремнеземных стекол путем формирования в поровом пространстве смешанной сегнетоэлектрической фазы $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x = 0,05, 0,10$).

При разработке методики учитывали ранее полученные результаты по синтезу наноконпозитных сегнетоэлектрических материалов на основе диэлектрических и магнитных пористых стекол [2]. В качестве матриц использовали так называемые (по терминологии С.П. Жданова) микропористые (МИП) стекла, структура порового пространства которых определяется размером и плотностью упаковки глобул вторичного кремнезема внутри освобождающихся ликвационных каналов, а также полученные из них путем дополнительного травления в водных щелочных растворах макропористые (МАП) стекла, структура порового пространства которых определяется размером и морфологией самих ликвационных каналов (см. обзор в [2]). Данные о составе и структуре пористых стекол представлены в таблице 1. Согласно классификации IUPAC эти пористые стекла относятся к мезопористым материалам.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

Для получения нанокомпозитов плоскопараллельные пластины пористых стекол размером $10 \times 10 \times 0,5$ мм³ заполняли бинарными смесями $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x = 0,05; 0,10$) из водно-солевых растворов, проводя трехстадийную пропитку при 80 °С с промежуточными и окончательной сушкой при 120 °С и 150 °С соответственно.

Таблица 1. Состав и пористая структура пористых стекол.

Пористое стекло	Состав по анализу, мас%					Пористость W, %	Удельная поверхность пор $S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр пор D, нм
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
МИП	97,11	0,49	0	2,29	0,11	29	164	5
МАП	94,33	0,71	0,59	4,23	0,14	57	87	25

Образцы пористых стекол и полученных на их основе нанокомпозитов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии [5]. Показано, что наличие вторичного кремнезема внутри порового пространства пористого стекла приводит к уменьшению пористости и среднего диаметра пор и к увеличению площади удельной поверхности пор (Таблица 1). Обнаружено, что интенсивность кристаллических фаз в нанокомпозите зависит от соотношения $KNO_3/AgNO_3$ в пропитывающем растворе, а также от размера пор (Рис. 1).

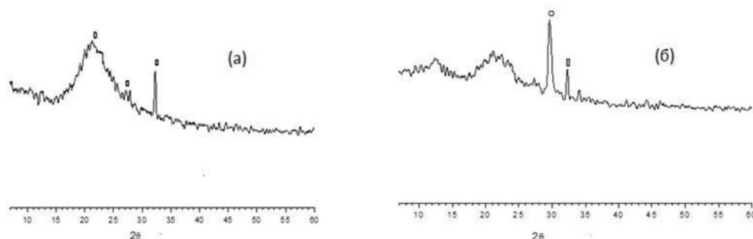


Рисунок 1. Дифрактограммы композитов на основе матриц из пористых стекол МИП (а) и МАП (б). Допант $K_{0,9}Ag_{0,1}NO_3$. Кристаллическая фаза (точки): KNO_3 (квадрат); $AgNO_3$ (кружок).

По оси ординат отложена интенсивность в относительных единицах.

Отмечено влияние содержания $AgNO_3$ ($x = 0,05, 0,10$) в бинарных смесях $K_{1-x}Ag_xNO_3$, а также параметров структуры пор (при одном и том же содержании $AgNO_3$ в смеси) на температуру сегнетоэлектрических фазовых переходов в синтезированных нанокомпозитах [5].

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867-888.

2. Пшенко О.А. Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Пшенко Ольга Андреевна. – СПб., 2017. – 24 с

3. E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, I. Drozdova, I. Polyakova, T. Antropova. Synthesis, structure and properties of mixed KNO_3 - $NaNO_3$ embedded into nanoporous silica glass // J. Composites B. 2016. Vol. 91. P. 291-295.

4 С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, D. Michel. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей KNO_3 - $AgNO_3$ в нанопористых силикатных матрицах // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 2. С. 365-369.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0097-2019-00) и частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-03-01206_а).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

Саламатов М.С.¹, Петров А.В.², Соколов И.А.^{1,3}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

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

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

salamatov.marat@bk.ru

Известно, что фемтосекундное лазерное излучение способно создавать градиентные оптические структуры в стеклообразных системах [1]. Температура в точке фокуса лазерного луча может достигать 2000 К. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии для силикатных стеклообразующих расплавов составляют примерно 10^{-5} - 10^{-4} см²/с при 1500 К [2], что указывает на высокие миграционные характеристики щелочных ионов.

Методом классической молекулярной динамики моделировались составы стекол 1) 50Li₂O-50SiO₂ (мол. %), 2) 25Li₂O-25Na₂O-50SiO₂ (мол. %), 3) 50Na₂O-50SiO₂ (мол. %) в модуле Forcite программного комплекса “Materials Studio” [3]. Для каждого состава были построены ячейки с экспериментальными значениями плотности со случайным распределением 2400 ионов. Параметры потенциалов и заряды ионов были взяты из работ [4, 5]. Расчёты проводились при температурах 700 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К в ансамбле NVT (постоянные значения количества частиц, объёма и температуры) в течение 100 пс с шагом интегрирования уравнений движения по времени 1 фс. Коэффициенты диффузии определялись из данных по среднеквадратичному смещению ионов и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии в широком температурном диапазоне.

T, K	Li ⁺ в 50Li ₂ O-50SiO ₂ log(D, см ² /с)	Li ⁺ в 25Li ₂ O-25Na ₂ O-50SiO ₂ log(D, см ² /с)	Na ⁺ в 25Li ₂ O-25Na ₂ O-50SiO ₂ log(D, см ² /с)	Na ⁺ в 50Na ₂ O-50SiO ₂ log(D, см ² /с)
700	-5,36	-5,55	-5,73	-5,62
1000	-4,99	-5,07	-5,43	-5,30
1500	-4,36	-4,44	-4,79	-4,58
2000	-3,96	-4,07	-4,47	-4,33

Наблюдается проявление полищелочного эффекта в расплаве состава 25Li₂O-25Na₂O-50SiO₂ (мол. %) в диапазоне температур от 700 К до 2000 К. Коэффициенты диффузии ионов Li⁺ и Na⁺ в расплаве полищелочного силиката меньше коэффициентов диффузии тех же ионов в монометаллических силикатах. Понижение коэффициентов диффузии щелочных ионов в расплаве состава 25Li₂O-25Na₂O-50SiO₂ (мол. %) указывает на проявление полищелочного эффекта.

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

1. Miura K. et al. Formation mechanism and applications of laser induced elemental distribution in glasses //PIERS Proc. – 2012. – С. 19-23.
2. Zhang Y., Ni H., Chen Y. Diffusion data in silicate melts //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2010. – Т. 72. – №. 1. – С. 311-408.
3. <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
4. Cormack A. N., Du J., Zeitler T. R. Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Т. 4. – №. 14. – С. 3193-3197.
5. Macháček J., Gedeon O. Q-species in alkali-disilicate glasses //Ceramics– Silikáty. – 2003. – Т. 47. – №. 2. – С. 45-49.

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (<http://cc.spbu.ru>).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Смирнова О.С., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

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

Материалы на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ являются перспективными для применения в различных областях науки и техники. Во-первых, подобные матрицы обладают большим потенциалом для выращивания в них кристаллов метабората, которые, как известно, обладают нелинейными оптическими свойствами и используются для генерации высших гармоник в лазерах различных типов [1]. Во-вторых, стеклообразные системы с высоким содержанием бора удобны для допирования редкоземельными металлами, которые обладают выраженными люминесцентными свойствами.

Целью настоящей работы являлся синтез стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и исследование их физико-химических свойств.

В рамках данной работы методом плавки шихты было синтезировано 26 образцов, представленных на рис. 1.

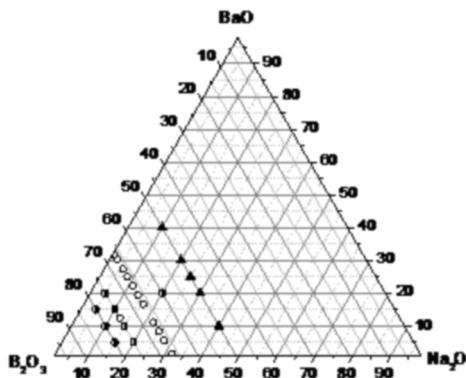


Рис. 1. Треугольник составов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 марки «чда», Na_2CO_3 марки «чда» и H_3BO_3 марки «чда». Навеска, представляющая собой смесь исходных реагентов в необходимых пропорциях, рассчитывалась на 50 г конечного продукта. Для гомогенизации навески ее перетирали в яшмовой ступке в течении 2 часов. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1000–1200 °С в зависимости от состава, длительность варки составляла 2 часа. Отжиг стекол проводился при температурах ниже на 20-50 °С температуры стеклования в течение 3 ч. Часть образцов в процессе синтеза закристаллизовалось. Для ряда стекол был проведен химический анализ, который показал, что отклонение составов по анализу от составов по синтезу находится в пределах погрешности ± 1 мол. %.

Плотность исследуемых образцов стекол, массой 3–4 г, определялась методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Измерения проводились на трёх образцах каждого состава, причём каждый образец взвешивали несколько раз, величиной плотности считалось среднее значение по сумме всех измерений. Точность определения составляет ± 0.001 г/см³.

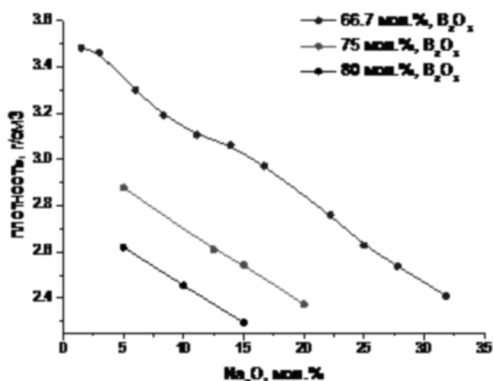


Рис. 2. Зависимость плотности образцов $\text{Na}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3$ от содержания оксида натрия

Для измерения микротвердости исследуемых стекол использовали метод измерения твердости по Виккерсу (HV), который основан на вдавливании под действием нагрузки P в течение определенного времени четырехгранной алмазной пирамиды. Угол между противоположными гранями при вершине должен соответствовать 136°. По диагоналям d_1 и d_2 отпечатка пирамиды и углу α при вершине пирамиды определяют площадь поверхности отпечатка и рассчитывают твердость по формуле:

$$HV = 2 * \frac{P * \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.854 * \left(\frac{P}{d^2} \right),$$

где d – среднearифметические значения длин обеих диагоналей.

При изменении твердости по Виккерсу применяют нагрузки от 1 до 100 кгс. Результаты измерения микротвердости образцов методом Виккерса (рис. 3) также показали корреляцию параметра с соотношением компонентов.

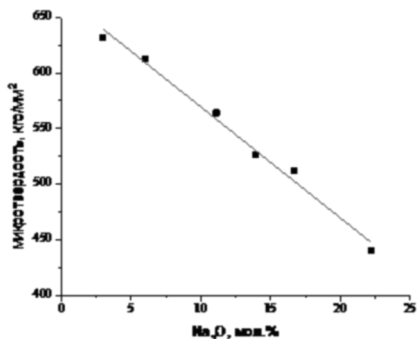


Рис. 3. Зависимость микротвердости образцов Na₂O-BaO-B₂O₃ от содержания оксида натрия

Изучение физико-химических свойств объектов исследования позволяет перейти к построению диаграмм «состав–свойство» для стеклообразующих систем, что является актуальной задачей современного материаловедения.

1. Fedorov P.P. Barium borate b-BaB₂O₄ as a material for nonlinear optics // Russian chemical reviews. 2002. V. 71. №8. P. 651-671.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТТЕРБИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Шемчук Д.В.^{1,3}, Алексеева И.П.¹, Жилин А.А.¹, Ценгер М.Я.¹, Лойко П.А.², Волокитина А.А.², Хубецов А.А.¹, Дымшиц О.С.¹

¹АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
daria_sh@bk.ru

Были разработаны составы и получены стекла системы K₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂, активированные 0,05 - 2,0 мол% оксида иттербия, Yb₂O₃. Исходные стекла были синтезированы в тиглях из кварцевой керамики при температуре 1590 °С в течение 6 ч с перемешиванием мешалкой из того же материала, отлиты на холодную металлическую плиту и закалены. Стеклокристаллические материалы (СКМ) получены термообработкой исходных стекол в интервале температур 680 – 1300 °С в течение 2 - 48 ч. Структура исходных стекол и фазовые превращения при их термообработке были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Были измерены спектры поглощения исходных стекол и СКМ.

Было обнаружено, что в результате термообработки исходных стекол в них выделяются наноразмерные кристаллы оксида цинка, при повышении температуры термообработки дополнительно выделяются кристаллы β-виллемита (β-Zn₂SiO₄),

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

затем появляются кристаллы α -виллемита (α - Zn_2SiO_4) и существуют в качестве единственной кристаллической фазы в СКМ, полученных в определенном интервале температур (около 1000 °С). При дальнейшем повышении температуры происходит также поверхностная кристаллизация α - $KAlSi_2O_6$ (α -лейцита). Уменьшение количества α -виллемита при температурах термообработки 1200 – 1300 °С сопровождается выделением ZnO и ганита ($ZnAl_2O_4$). Методами ДСК и РФА обнаружено, что температурные интервалы выделения вышеперечисленных фаз зависят от концентрации легирующего иона. При введении в состав исходного стекла 0,1 Yb_2O_3 (мол.%) и последующей термообработки в интервале температур 680-800 °С оксид цинка существует в качестве единственной кристаллической фазы. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к выделению силикатов цинка. При температуре 860 °С начинается поверхностная кристаллизация β -виллемита, увеличении температуры до 950 °С приводит к кристаллизации α -виллемита. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к поверхностной кристаллизации лейцита при 1100 °С и дополнительному выделению кристаллов ZnO и $ZnAl_2O_4$ при температуре термообработки 1200 °С. Увеличение концентрации легирующего иона до 0,5 мол.% приводит к сужению интервала кристаллизации оксида цинка и снижению температур выделения β - Zn_2SiO_4 и α - Zn_2SiO_4 до 750 и 860 °С, соответственно. С появлением следов β -силиката цинка в образцах появляется опалесценция, что сужает интервал температур термообработки, при которых могут быть получены прозрачные СКМ. Дальнейшее увеличение концентрации Yb_2O_3 до 1,0-1,5% расширяет интервал температур получения СКМ на основе оксида цинка как единственной кристаллической фазы до 900 °С и приводит к совместному выделению β - Zn_2SiO_4 и α - Zn_2SiO_4 при температуре 950 °С. В присутствии 2 мол.% Yb_2O_3 в исходном рентгеноаморфном стекле наблюдается опалесценция, что свидетельствует о его ликвационной структуре. Первые кристаллы появляются только после термообработки при температуре 800 °С, и это смесь ZnO и β - Zn_2SiO_4 . Такие значительные изменения характера кристаллизации иттербийсодержащих стекол при увеличении в них концентрации оксида иттербия обусловлены изменением состава областей неоднородности исходных стекол. Обнаруженное при температурах термообработки 1200-1300 °С выделение силикатов иттербия и оксида иттербия при увеличении концентрации Yb_2O_3 до 1,0 – 2,0 свидетельствует о преимущественном вытеснении этих ионов в остаточную стеклофазу в ходе термообработки.

Спектры поглощения исходных стекол содержат характеристическую полосу поглощения иона Yb^{3+} в области 980 нм, соответствующую электронному переходу ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. После термообработки исходных стекол наблюдаются изменения в их спектре поглощения: край поглощения смещается в видимую область из-за кристаллизации ZnO , в то время как полосы поглощения ионов Yb^{3+} незначительно меняют свою форму и интенсивность, что свидетельствует об их слабом взаимодействии с выделяющимися кристаллами и о преимущественной локализации ионов Yb^{3+} в остаточном стекле. Кристаллизация оксида цинка в стеклах, содержащих 0,1-0,5 мол.% Yb_2O_3 сопровождается ростом поглощения в ближней ИК области спектра, связанным с поглощением на свободных носителях заряда, что также свидетельствует о взаимодействии редкоземельного ионов с выделившейся кристаллической фазой. Обнаружено отсутствие поглощения в ИК области спектра

Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы

при кристаллизации ZnO в составах, содержащих 0,05 и 1-2 мол% Yb₂O₃, что говорит о том, что сложный характер распределения ионов Yb³⁺ между различными фазами определяется их концентрацией. Обнаруженные закономерности существенны при разработке новых материалов фотоники на основе нанокристаллов ZnO, активированных редкоземельными ионами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-03-00855).

**ФИЗИКОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ
И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА

Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

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

Пористые гидроалюмосиликаты подгруппы каолинита являются перспективными материалами для применения в различных областях экологии, медицины и катализа. К минералам каолиновой группы относятся каолинит, галлузит, дикит и накрит. Минералы этой группы характеризуются структурой, состоящей из двухслойных пакетов, содержащих один октаэдрический и один тетраэдрический слой, и имеют химическую формулу $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, где $n = 0$ (характерно для всех представителей группы) и $n = 2$ (характерно для гидратированной формы галлузита).

Каолин, обладающий наиболее распространенной морфологией пластин, широко используется в качестве сырья для производства керамики, огнеупорных изделий, силумина, стекла, ультрамарина и солей алюминия, в бумажной промышленности, а также используется в качестве наполнителя во многих резинотехнических изделиях. Галлузит в природе обычно присутствует в каолиновых глинах в виде примеси. Более того, галлузит относится к одному из трех представителей слоистых силикатов наряду с хризотилом и имоголитом, которые способны формировать нанотрубки. Интерес исследователей к соединениям, способным образовывать нанотрубки, неуклонно растет. Это связано с тем, что наличие уникальных мезопористых и макропористых просветов нанотрубчатых силикатов делает их перспективными сорбционными материалами, контейнерами и носителями различных веществ.

Однако сложность контроля химического состава, размера частиц и пористо-текстурных характеристик природных силикатов, колеблющихся в зависимости от месторождения, ограничивает их применение, например в медицине и катализе. В связи с этим, представляет как научный, так и практический интерес использование синтетических алюмосиликатов заданного состава, размеров частиц и других характеристик. Благодаря направленному гидротермальному синтезу представляется возможным получать алюмосиликаты с заданными характеристиками, такими как морфология (нанослои, нанотрубки, сферы, пластины и др.), управлять химическим составом, морфологией, размером частиц и пористо-текстурными характеристиками. Также, еще на этапе синтеза открывается возможность применения различных подходов, направленных на модификацию данных объектов для улучшения сорбционных свойств.

В представляемой работе исследовалась зависимость морфологии алюмосиликатов подгруппы каолинита от условий синтеза (продолжительность синтеза, pH среды), сорбционная способность и пористо-текстурных характеристики. Исходными прекурсорами для последующей гидротермальной обработки служили высушенные гели соответствующих составов. Термообработка осуществлялась в печах сопротивления при температуре от 200 до 400°C в течение 3 – 12 суток.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследование сорбционной способности полученных алюмосиликатов проводилось по отношению к

органическим молекулам (на примере метиленового голубого).

В результате проведения экспериментов была установлена определенная зависимость получаемой морфологии от условий среды синтеза. Варьирование условий при гидротермальной обработке позволило получить слоистые структуры губчатого типа, а также частицы со сферической морфологией, о чем свидетельствуют результаты сканирующей электронной микроскопии (рис.1). Данные материалы характеризуются высоким значением удельной поверхности. Также полученные образцы имеют высокую сорбционную ёмкость по отношению к красителю метиленовому голубому.

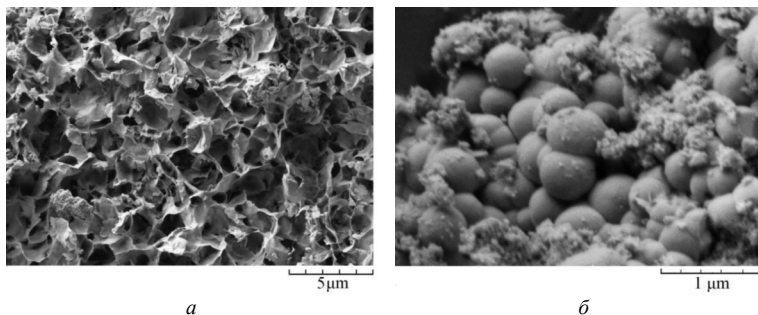


Рис. 1. Микрофотографии образцов: а- с губчатой структурой, б – со сферической морфологией

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о значительном потенциале этих морфологий для дальнейшего использования в качестве новых высокоэффективных сорбентов для решения задач экологии и медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-33-90089).

ЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНИТНЫМ ЦЕОЛИТОМ

Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.

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

Brazovskaya.ics@gmail.com

Магнитные сорбенты все чаще используют для очистки сточных вод от органических загрязнений. Сорбенты, позволяющие сочетать приемы магнитной сепарации и процесса адсорбции, могут быть использованы для извлечения тяжелых металлом, красителей, а сбора нефти с поверхности водоемов. Хотя производство магнитных сорбентов значительно дороже, чем обычных сорбентов, с учетом всех затрат в течение жизненного цикла они гораздо более конкурентоспособны, чем другие сорбенты [1].

Целью работы является синтез магнитовосприимчивых сорбентов на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита (Fe_3O_4), исследование их сорбционных характеристик по отношению к органическому красителю – метиленовому голубому

(МГ).

В качестве объектов исследования был выбран синтетический цеолит со структурой Beta, полученных в гидротермальных условиях и наночастицы магнетита, приготовленные методом химического гидролиза солей железа (II) и (III).

Исследована сорбционная емкость исходного цеолита Beta и магнитного нанокompозита на его основе по отношению к МГ. На основании полученных экспериментальных данных построены изотермы адсорбции МГ цеолитом Beta и нанокompозитом Beta-Fe₃O₄ (рисунок 1). Адсорбционная способность цеолита Beta, модифицированного Fe₃O₄ составляет 186 мг/г и в два раза превышает адсорбционную емкость исходного цеолита Beta.

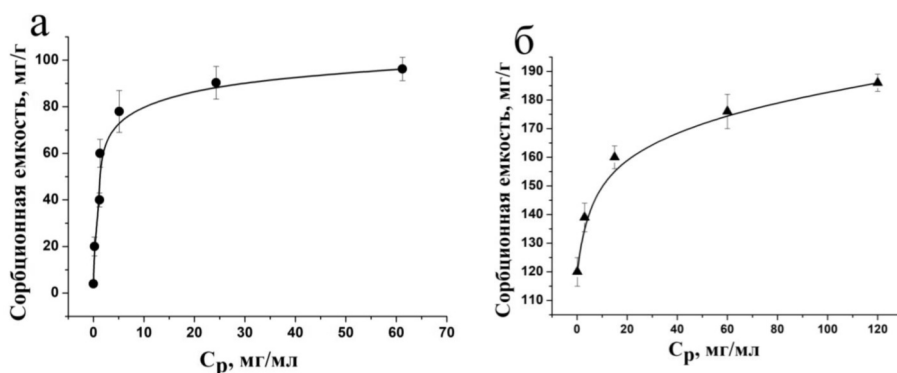


Рис. 1. Равновесные изотермы адсорбции МГ образцами: Beta – а; Beta-Fe₃O₄ – б

По сравнению с другими адсорбентами, представленными в таблице 1 цеолит Beta, модифицированный наночастицами магнетита демонстрирует лучшие адсорбционные характеристики по отношению к МГ и, следовательно, адсорбционная способность цеолита Beta по отношению к метиленовому голубому может быть значительно улучшена путем внедрения в структуру цеолита наночастиц магнетита.

Таблица 1. Максимальная адсорбционная емкость (Q_m, мг/г) различных адсорбентов в литературе.

Адсорбент	Q _m , мг/г
Углеродные нанотрубки – Fe ₃ O ₄	16
Клиноптилолит	47
Цеолит Beta	95
Монтмориллонит – Fe ₃ O ₄	106
SiO ₂ – Fe ₃ O ₄	106
Активированный уголь	117
Цеолит Beta – Fe ₃ O ₄	186

1. Pavithra, K.G., P.S. Kumar, V. Jaikumar, P.S. Rajan // Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 75. P. 1-19.

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ TiO₂ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХЗлобин В.В.^{1,2}¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
zv1210@yandex.ru

Создание новых функциональных материалов для преобразования и накопления энергии на основе наноразмерного TiO₂ представляет большой научный интерес. Для этих применений крайне важны фотоэлектрические и фотохимические свойства, определяющиеся целым рядом характеристик, в частности, размером, характером поверхности и кристаллической структурой наночастиц TiO₂, в значительной степени зависящих от способа его получения. В представленной работе для синтеза нанокристаллов диоксида титана использовалась гидротермальная обработка, позволяющая варьировать большое число параметров процесса получения (температура, время изотермической выдержки, способ нагрева реакционного объема и т.д.).

Для изучения влияния истории прекурсора синтеза на фазообразование и характеристики нанокристаллов TiO₂ исходный гидратированный диоксид титана получали методами прямого и обратного осаждения из раствора тетрахлорида титана, а так же объединяли частичный гидролиз TiCl₄ и прямое осаждение TiO₂·nH₂O.

Влияние параметров синтеза на процессы образования и роста наночастиц TiO₂ в гидротермальных условиях исследовалось путем изменения способа нагрева реакционного объема, варьирования температуры и времени синтеза в широком диапазоне значений. Гидротермальный синтез с косвенным нагревом проводился в стальных автоклавах с фторопластовыми вкладышами при температуре T = 150 - 250°C, давлении P = 70 МПа. В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода, значение pH варьировалось от 2 до 12. Синтез с прямым микроволновым нагревом проводился в реакторе Monowave 400 (Anton Paar), время выдержки - от 1 минут до 1 часа, температура внутри автоклава T = 200 °C, P = 1,3 МПа.

Полученные нанокристаллы TiO₂ изучали комплексом методов физико-химического анализа. Фазовый состав, размеры и распределение кристаллитов по размерам оценивались по данным порошковой рентгеновской дифракции. Морфология наночастиц и кристаллических агломератов, характер поверхности – методом электронной микроскопии. Площадь удельной поверхности наночастиц, размеры пор оценивались по изотермам низкотемпературной сорбции азота.

В ходе работы было показано, что важнейшим фактором для образования наночастиц TiO₂ той или иной структурной модификации является состояние прекурсора гидротермального синтеза, способ его получения, в процессе которого формируются кластеры с определенным расположением атомов титана и кислорода, в дальнейшем выступающие в роли центров кристаллизации. Так, например, на стадии гидротермальной обработки происходит срастание анатазоподобных кластеров по агрегационно-аккомодационному механизму.

При этом размерный фактор, определяющий стабильность структурных

модификаций TiO_2 , играет не менее важную роль как в процессе образования наночастиц из рентгеноаморфных предшественников, так и в ходе фазовых трансформаций.

Параметры гидротермального синтеза (температура, давление, способ нагрева реакционного объема) не играют важной роли в процессе фазообразования, но определяют размеры и характер поверхности получаемых наночастиц.

Исследования проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). Отдельная благодарность куратору ИЦ Д.П. Даниловичу.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА

Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.

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

Наночастицы оксидов железа и титана в настоящее время являются объектами повышенного внимания ученых. Это связано с наличием у них уникальных свойств, таких как биосовместимость, магнетизм (у оксидов железа) и фотокаталитическая активность (у диоксида титана).

Магнитные наночастицы оксидов железа (магнетита и маггемита) и наночастицы оксидов титана перспективны для применения в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста растений и для подавления фитопатогенов [1-5]. Для того, чтобы наночастицы проникли в растительные клетки, необходимо, чтобы они обладали определенными размером, формой, кристаллической структурой и поверхностным зарядом. Кроме этого, желательно, чтобы они использовались в виде агрегативно и седиментационно устойчивых водных суспензий низкой концентрации. Это будет способствовать экологической безопасности и лучшей биосовместимости.

Поэтому целью данной работы является синтез наночастиц оксидов железа и титана методом химического осаждения при различных условиях; изучение взаимосвязи между условиями синтеза наночастиц оксидов железа и титана, их фазовым составом, морфологией, пористостью и агрегативной и седиментационной устойчивостью водных суспензий на их основе.

Наночастицы оксидов железа синтезировали методом совместного осаждения из водных 0,5 М растворов хлоридов железа (II) и (III). В качестве осадителя выступал водный раствор гидроксида аммония. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Для исследования влияния условий синтеза наночастиц оксидов железа на их фазовый состав, морфологию, пористость и дальнейшее поведение в суспензиях, было синтезировано 4 образца оксидов железа при различных условиях синтеза, таких как 1) барботирование агроном; 2) добавление поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты); 3) ультразвуковое воздействие; 4) длительное выдерживание в маточном растворе [4, 6]. Во всех вариантах синтеза были получены наночастицы оксида железа с фазовым составом твердого раствора магнетит-маггемитового ряда с различным содержанием фаз магнетита и маггемита в них. Полученные наночастицы имели размер от 5 до 40 нм. Однако различие в условиях синтеза оказало

значительное влияние на форму и размер частиц, а также на степень их агрегирования (рис. 1).

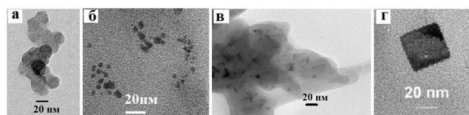


Рис. 1. Микрофотография наночастиц оксидов железа, полученных при различных условиях синтеза: а – ультразвуковое воздействие, б – барботирование аргоном, в – длительная выдержка в маточном растворе, г – использование ПАВ

Кроме этого, в работе синтезировали наночастицы диоксида титана методом осаждения из тетрахлорида титана. Осадителем выступал водный раствор гидроксида аммония. Синтез проводили в водяной бане при температуре 0 °С в кислой среде ($\text{pH}_{\text{исходного раствора}} = 2$). Полученный осадок промывали водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Высушенный порошок подвергали термообработке при $T=300$ °С. Свойства полученных наночастиц диоксида титана сравнивали с двумя коммерческими нанопорошками диоксида титана. Результаты исследований показали, что синтезированный нами образец является слабокристаллизованным и отвечает фазовому составу анатаза, тогда как фазовый состав одного из коммерческих порошков соответствует рутилу, а второй представляет собой смесь рутила и анатаза в соотношении 1:4. Морфология наночастиц диоксидов титана показана на рис. 2.

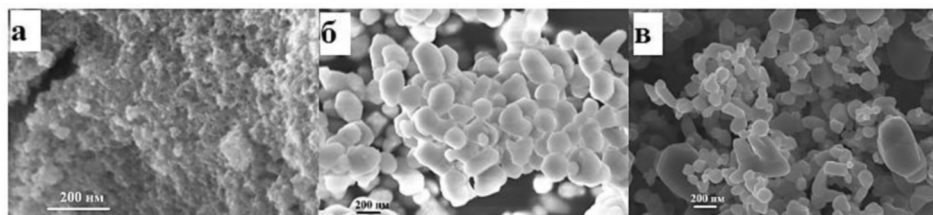


Рис. 2. Микрофотография наночастиц оксидов титана: а – слабокристаллизованный анатаз, б – смесь рутила и анатаза в соотношении 1:4, в – рутил

Как видно из рис. 2, все три порошка являются наноразмерными, в большей или меньшей степени агрегированными с размером агрегатов от десятков до 100 и более нанометров. Наиболее мелкие частицы характерны для синтезированного порошка (~20-50 нм), наиболее крупные (~200-500 нм) для рутила, а средние (~65-500 нм) – у смеси анатаз/рутил. На основе полученных и синтезированных, и коммерческих наночастиц оксидов железа и титана были приготовлены водные суспензии различной концентрации (0,001 – 1000 мг/л). Концентрации были выбраны из расчета использования их в агротехнологиях. Суспензии получали методом ультразвукового диспергирования наночастиц в воде в течение 20 минут с использованием УЗ-ванны (240 Вт, 40 кГц).

Агрегативную и седиментационную устойчивость полученных суспензий исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света путем измерения среднего значения гидродинамического диаметра и ζ -потенциала частиц в суспензиях. Полученные значения представлены в таблице 1.

Физикохимия минералов и их синтетических аналогов

Таблица 1. Оценка агрегативной устойчивости суспензий

		Наночастицы оксидов железа				Наночастицы оксидов титана		
		УЗ воздействи е	Барботиро -вание аргоном	Длительно е выдерж ивание в маточном растворе	Добавле -ние ПАВ	Синтезиро -ванный анатаз	Рутил	Смесь рутила и анатаза
D, нм	C = 1000 мг/л	1	2	3	4	1	2	3
	C = 100 мг/л	620	155	15000	220	350	1800	1500
	C = 100 мг/л	600	155	330	180	290	1800	700
ζ-потенциал, мВ		–	–15	–	–30	–18	–27	–18

Примечание: D – среднее значение гидродинамического диаметра наночастиц в водных суспензиях; для наночастиц оксидов железа №№ 1 и 3 оценка значений ζ-потенциала не проводилась.

В результате проведенного исследования было выявлено, что для наночастиц оксидов железа, в процессе осаждения которых использовалось интенсивное перемешивание (барботирование Ar, УЗ воздействие) или обработка ПАВ, образуют в водных суспензиях агломераты ~150-600 нм, которые практически не изменяют размер при переходе к более низким концентрациям (табл. 1). Старение осадка в маточном растворе способствует существенному укрупнению наночастиц оксидов железа – до 15 мкм. Однако дальнейшее разбавление в 10 раз с одновременным УЗ воздействием позволяет в 5 раз уменьшить размер частиц.

Для наночастиц оксидов железа, полученных при барботировании аргоном и при добавлении ПАВ, исследование размеров частиц длилось в течение 4 месяцев и значение агломератов для них оставалось неизменным. Анализ значений ζ - потенциала показывает, что только суспензия наночастиц, полученных с использованием ПАВ, является седиментационно устойчивой – у наночастиц наиболее высокое значение ζ-потенциала. Это также подтверждается визуальным наблюдением за данными суспензиями. Так, в суспензии наночастиц без ПАВ (вариант 2, табл. 1) наблюдается постепенное образование осадка, однако в надосадочной жидкости, видимо, остаются агломераты более мелких размеров. В то время как суспензия, полученная из наночастиц оксида железа с ПАВ, даже визуально остается стабильной.

Суспензии на основе наночастиц оксида железа, полученного при использовании ультразвукового воздействия, также являются агрегативно и седиментационно устойчивой, однако размер агломератов в них равен ~ 600 нм. Наличие в суспензиях данного образца агломератов такого размера обусловлено тем, что частицы изначально были сильно агломерированными, что можно наблюдать на рис.1а. Предположительно, межчастичные взаимодействия были настолько сильными, что их невозможно было разрушить действием ультразвука.

Анализируя данные, полученные для водных суспензий наночастиц диоксида титана, можно заметить, что образец, имеющий фазовый состав рутила, сохраняет размер агломератов после разбавления неизменным. Кроме того, наночастицы в этой суспензии обладают значением ζ-потенциала, близким к значениям ζ- потенциалов

устойчивых суспензий. Размер агрегатов синтезированного нанопорошка диоксида титана в водной суспензии слабо изменяется при разбавлении. Однако значение ζ -потенциала говорит о его недостаточной стабильности. В соответствии с этим при длительном хранении наблюдается образование осадка на дне сосуда. Только для диоксида титана со смешанным фазовым составом (анатаз-рутил) наблюдается уменьшение размеров агломератов в водных суспензиях при разбавлении. Это свидетельствует о непрочных межчастичных взаимодействиях.

Полученные данные могут быть полезными при дальнейшем исследовании влияния наночастиц оксидов железа и титана в составе водных суспензий на рост и развитие ряда важных сельскохозяйственных культур [3-5].

1. Tombuloglu H., Slimani Ya., Tombuloglu G., et al. Uptake and translocation of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and its impact on photosynthetic genes in barley (*Hordeum vulgare* L.) // *Chemosphere*. 2019. Vol. 226. pp. 110-122.

2. Tighe-Neira R., Reyes-Diaz M., Nunes-Nesi A. et al. Titanium dioxide nanoparticles provoke transient increase in photosynthetic performance and differential response in antioxidant system in *Raphanus sativus* L. *Scientia Horticulturae*. Vol. 269. 109418.

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

4. Shilova O.A., Panova G., Nikolaev A., Kovalenko A., et al. Aqueous chemical co-precipitation of iron oxide magnetic nanoparticles for use in agricultural technologies // *Letters in Applied NanoBioScience*. 2021. Vol. 10. No 2, pp. 2215 – 2239. <https://doi.org/10.33263/LIANBS.102.22152239>

5. Shilova O. A., Khamova T. V., Panova G. G., et al. Synthesis and research of functional layers based on titanium dioxide nanoparticles and silica sols formed on the surface of seeds of Chinese cabbage // *Rus. J. Appl. Chem*. 2020. Vol. 93. No. 1, pp. 25-34.

6. Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S., et al. Synthesis of Magnetic Nanopowders of Iron Oxide: Magnetite and Maghemite. *Rus. J. Inorg. Chem*. 2020. Vol. 65. No. 3, pp. 426-430.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Котова М.Е.¹, Масленникова Т.П.^{1,2}

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

²*Физико-технический институт им. А.В. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
kotovamaria715@gmail.com

Неорганические нанотрубки представляют большой интерес для исследователей из-за их уникальных механических, электрофизических и каталитических свойств. Перспективными материалами для практического применения являются синтетические слоистые гидросиликаты трубчатого строения, например, аналоги природного хризотила, имеющего химическую формулу $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В настоящее время в условиях лаборатории возможно получить наночастицы различных морфологий, в том числе и трубчатой.

Одним из перспективных методов получения наночастиц различного состава является гидротермальный синтез [1]. Этот метод синтеза заключается в том, что в реакционную смесь добавляют воду или водный раствор и осуществляют подогрев в

условиях повышенного давления. Нанотрубки гидросиликатов в условиях гидротермального синтеза формируются из двух несоразмерных слоев за счет их скручивания под действием внутренних напряжений в двойном слое [2].

Для гидротермального синтеза нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в качестве магнийсодержащего прекурсора были использованы гидроксид магния или оксид магния. Гидроксид магния получали двумя способами: методом микрореакторного синтеза со сталкивающимися струями [3] и методом обратного осаждения. Также в некоторых экспериментах применялся химический реактив $Mg(OH)_2$ («Aldrich»). В качестве кремнийсодержащего компонента использовали силикат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – ч.) или оксид кремния (SiO_2). Синтез проводили в 0.25 М растворе NaOH при температуре 350°C, давлении 70 МПа, в течение 24 ч. Для интенсификации процесса перемешивания исходных компонентов в некоторых случаях применялась 15-минутная ультразвуковая обработка реакционной смеси перед синтезом.

Полученные образцы были изучены с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Результаты рентгенофазового анализа образцов показали, что гидросиликатные нанотрубки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, эффективнее всего формировались при использовании в качестве прекурсоров $Mg(OH)_2$, осажденного с помощью микрореактора, и SiO_2 . Однако, при использовании в качестве магнийсодержащего компонента гидроксид Mg, полученный методом обратного осаждения, были получены наночастицы с меньшим разбросом по длине и диаметру. Данный факт, по-видимому, может быть связан с различной формой и размерами частиц гидроксида магния, полученным разными способами.

Для полученных гидросиликатов были исследованы термические свойства. Сделан вывод, что на процесс образования нанотрубок в значительной мере влияет тип выбранных реагентов.

Было установлено, что дополнительная обработка исходной смеси с помощью УЗ благотворно влияет на дальнейшее формирование гидросиликатов со структурой хризотила. В некоторых случаях в полученных образцах была обнаружена фаза брусита, от которой гидросиликатные нанотрубки успешно очистили с помощью 25 мас. % уксусной кислоты.

В данной работе была изучена кинетика статической сорбции красителя метиленового голубого (МГ) ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) полученным гидросиликатом магния. Измерения оптической плотности раствора до и после взаимодействия с материалом гидросиликатных наносвитков проводились на спектрофотометре. Стоит отметить, что за 5 минут концентрация раствора МГ снижается в 5 раз, а равновесие в растворе устанавливается примерно через 2 часа.

Образцы наносвитков после взаимодействия с раствором МГ были исследованы методом РФА и установлена полная сохранность структуры гидросиликата.

Таким образом, можно заключить, что получены слоистые квазиодномерные гидросиликатные наночастицы состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ морфология, размерные параметры и термические свойства зависят от исходных прекурсоров. Показано, что гидросиликатные наносвитки являются перспективными сорбентами для очистки водных сред не только неорганических водорастворимых соединений [4], но и токсичных органических красителей.

1. Колесник И.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наноматериалов. Методические материалы к спецпрактикуму «Методы получения и анализа неорганических материалов» // Москва: ФНМ, 2011 – 41 с.

2. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // Доклады Академии наук. 2007. Т. 412. № 2. С.201-203.

3. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2019. Vol. 10, № 2. P. 206–214.

4. Масленникова Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH₂-OH): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04. –СПб: ИХС РАН, 2012. 22 с.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10252).

ДОПИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОМ НАНОЧАСТИЦЫ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ КАК ЭКО-КАТАЛИЗАТОР ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И АПРОБАЦИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Садецкая А.В., Кузьмин А.А., Вах К.С., Булатов А.В., Вознесенский М.А.,
Осмоловская О.М.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
anastasia.sadetskaya@gmail.com

В последнее время наночастиц различной природы активно исследуются в качестве катализаторов в хемилюминесцентном анализе для повышения чувствительности этого метода и расширения возможной области его применения в аналитической практике.

Гидроксипатит (НАр) как биосовместимый материал и, следовательно, экологически чистый катализатор вызывает большой интерес в каталитических реакциях. Гетерогенные катализаторы на основе гидроксипатита успешно зарекомендовали себя в процессах окисления и фотокаталитического разложения ряда органических соединений, однако, насколько нам известно, применение материалов на основе НАр в хемилюминесцентном анализе не было описано в литературе. Кроме того, кристаллическая структура НАр позволяет проводить допирование различными элементами, варьируя природу и концентрацию которых возможно изменение ряда морфологических, а, следовательно, и функциональных свойств, в том числе определяющих каталитические свойства. Известно, что положение допанта также влияет на свойства и регулирование этого положения возможно путем образования комплексов допанта в реакционной смеси.

В данной работе были исследованы факторы, влияющие на эффективность использования допированных кобальтом наночастиц гидроксипатита в хемилюминесцентной реакции на основе системы НАр-люминол-Н₂O₂, в том числе проведена апробация определения сульфонамидов в речной воде и фармацевтических препаратах с помощью хемилюминесцентного анализа.

Образцы с содержанием допанта 4.9-33 мол% получали гидротермальным

методом в течение 2 часов при температуре 180°C с использованием двух источников гидроксид-ионов: гидроксида аммония и гидроксида натрия. Морфология и состав поверхности полученных порошков были изучены методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, была определена удельная поверхность. Положение допанта в кристаллической структуре гидроксиапатита было установлено с использованием квантово-химических расчетов. Было показано, что в зависимости от природы исходного реагента и концентрации допанта формируются либо допированные наночастицы НАр (ширина и длина составляют около 20 и 50 нм, соответственно), либо допированные наночастицы трикальций фосфата с размерами до 30 нм в ширину и до 60 нм в длину.

Для хемилюминесцентной реакции были предложены механизм каталитического процесса системы НАр-люминол-Н₂O₂ и основные факторы, определяющие каталитическую активность. В литературе основными факторами считаются состав наночастиц, размеры и площадь поверхности, однако, в данной работе была определена зависимость от таких новых факторов как (1) кристалличность наночастиц (поли- или моно-) и (2) эффективность взаимодействия допанта с Н₂O₂. Таким образом, аналитический сигнал можно регулировать варьированием размеров кристаллитов и концентрацией атомов допанта на поверхности гетерогенного катализатора. Апробация определения сульфонамидов с помощью хемилюминесцентного анализа катализируемого НАр показала возможность использования разработанной методики для анализа речных вод.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00067).

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe₃O₄/SiO₂/СДГ

Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.

*ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,
Белгород, Россия,
evg.a.tarasenko@gmail.com*

Данная работа посвящена изучению сорбционной способности материалов на основе слоистых двойных гидроксидов по отношению к красителям. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также именуемые анионными глинами, – это гидроксополимеры со слоистой структурой и общей формулой $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы металлов, A^{n-} – межслоевые анионы [1]. Превалирующая часть исследований в указанной области направлена на разработку композитных материалов, сочетающих высокую сорбционную активность за счет компонента и способность к магнитной сепарации, что позволяет преодолеть проблемы, связанных с длительной стойкостью водных дисперсий частиц адсорбента и удаления отработанного сорбента. Наибольшее распространение получили магнитные наноконпозиты, в которых сорбционная активность обусловлена присутствием фазы

гидроталькита в составе сорбента, а магнитные свойства обусловлены фазой магнетита (Fe_3O_4) [2].

В данном исследовании сорбционную активность композитных материалов состава $\text{SiO}_2@$ СДГ и $\text{Fe}_2\text{O}_3@$ $\text{SiO}_2@$ СДГ оценивали по отношению к катионному красителю метиленовому синему и анионному красителю конго красному. Слоистые двойные гидроксиды являются селективными по отношению к анионным красителям, что обусловлено особенностями их строения, а именно положительным зарядом металогидроксидных слоев и наличием анионов в межслоевом пространстве. Предполагалось, что введение SiO_2 в структуру сорбента позволит генерировать способность к сорбции катионных красителей, а в случае магнитного композита стабилизирует магнетит в процессе термической обработки, который зачастую используется для регенерации сорбентов данного типа.

На рис. 1 представлены микрофотографии композитных сорбентов. На микрофотографии образца $\text{Fe}_2\text{O}_3@$ $\text{SiO}_2@$ СДГ (рис. 1а) наблюдаются агрегаты частиц магнетита, покрытых оболочкой силикагеля, которые в свою очередь покрыты слоями MgAlFe -СДГ. Образец $\text{SiO}_2@$ СДГ представляет собой сферы SiO_2 средним диаметром 250-300 нм, покрытые слоями MgAlFe -СДГ (рис. 1б). Площадь удельной поверхности синтезированных материалов, рассчитанная по данным низкотемпературной адсорбции азота в рамках модели БЭТ, имеет сопоставимые значения (для $\text{SiO}_2@$ СДГ – 133.8 $\text{м}^2/\text{г}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2@$ СДГ – 136.6 $\text{м}^2/\text{г}$). Методом РФА и термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что в процессе термической обработки в интервале температур до 300°C происходит удаление кристаллизационной воды из межслоевого пространства, дальнейшее нагревание приводит к разрушению слоистой структуры СДГ с образованием оксидных фаз (рис. 2). Следует отметить, после термической обработки при 500°C морфология композитных материалов сохраняется (рис. 1в), а в случае образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2@$ СДГ сохраняется и способность притягиваться к магниту.

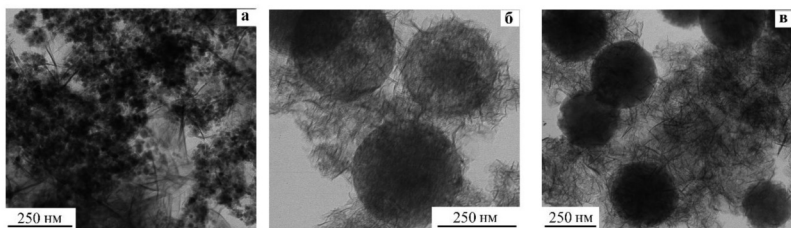


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ: а– $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2@$ СДГ; б– $\text{SiO}_2@$ СДГ; в – $\text{SiO}_2@$ СДГ после прокаливания

Сорбционную способность по отношению к модельным растворам красителей изучали статическим методом. Навеску образца заливали раствором красителя с заданной концентрацией и выдерживали в течении определенного промежутка времени. Затем сорбент отделяли центрифугированием. Равновесную концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрически при длине максимума поглощения соответствующего красителя. Все эксперименты по изучению сорбционных свойств проводили при постоянной температуре. Адсорбционную

способность композитных материалов на основе СДГ по отношению к катионному и анионному красителям при различных начальных концентрациях красителя показана на рис. 3.

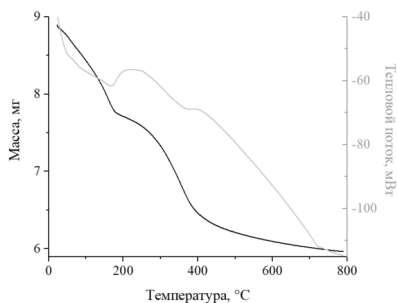


Рис 2. Кривые ТГА-ДСК образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{СДГ}$

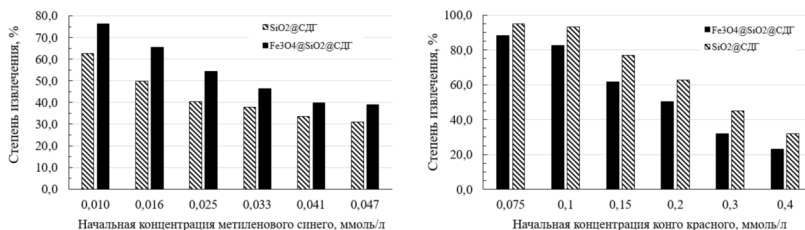


Рис.3. Сравнение степени извлечения красителей иерархическими материалами на основе СДГ в зависимости от начальной концентрации красителей

Как следует из представленных данных, оба композитных материала являются бифункциональными, то есть способными к эффективному удалению из водных растворов как катионных, так и анионных красителей.

Выполнена оценка возможности термической регенерации отработанных сорбентов. Отработанный сорбент подвергался прокаливанию при 500°C в течение 1 часа, после чего помещался в раствор красителя. Установлено, что термическая обработка приводит к сохранению эффективности сорбента, и он стабильно работает на протяжении нескольких циклов.

1. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications// Catalysis Today. 1991. Vol.11. P.173–301.

2. C.Prasad, H.Tang. W. Liu Magnetic Fe_3O_4 based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDHs}$): recent review of progress in synthesis, properties and applications // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2018. V. 8. P.393–412

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 мк.

Физикохимия минералов и их синтетических аналогов
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕТАЛЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

Телятникова А.С., Тихон И.М., Масленникова Т.П.

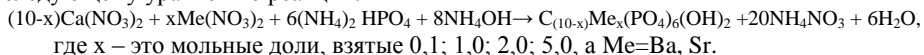
Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
aletelyatnikova@gmail.com

Биоматериалы на основе гидроксиапатита (ГА) в настоящее время широко исследуются с целью их использования в качестве искусственного аналога кости, имеющего значительные преимущества по сравнению с имплантатами из натуральной кости [1]. Химически синтезированный гидроксиапатит значительно легче приживается в организме, не вызывая реакцию иммунного отторжения, поскольку не несет на себе никаких генетических особенностей. При введении ГА в организм в мелкодисперсном нанокристаллическом состоянии он полностью или частично резорбируется и активирует остеогенез (костеобразование). В отличие от биоинертных материалов и стеклокерамики, нанокристаллический гидроксиапатит обладает биоактивными свойствами. Поэтому пористые материалы на основе ГА легко прорастают коллагеном и хорошо совмещаются с мягкими тканями организма.

Введение примесей и создание замещенных форм гидроксиапатита кальция является эффективным методом контроля свойств гидроксиапатита и является актуальным и возможным методом для создания новых материалов.

Целью данной работы являлся синтез наночастиц металл-замещенного ГА.

Методом осаждения из нитратов Са, Ва и Sr и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ был получен осадок по следующему уравнению реакции:



Полученная смесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение 1-3 часов и подвергалась гидротермальной обработке при температурах синтеза 130-200 °С в течение 24 ч. Давление в автоклаве не превышало 10 МПа. После синтеза образцы извлекались из автоклавов, тщательно промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температурах 100-105 °С.

Для изучения физико-химических свойства полученных после гидротермальной обработки образцов использовали различные методы анализа: РФА, СЭМ+EDX, ПЭМ, ДСК/ТГ, ИК-спектроскопия.

В результате работы был получен ряд твёрдых растворов на основе гидроксиапатита кальция с частичным замещением Са на Ва или Sr. Методом РФА установлена монофазность образцов, никаких примесных фаз, кроме самого ГА на дифрактограммах зафиксировано не было. По данным ПЭМ определены морфология (стержень) и средние размеры наночастиц (длина 50-300 нм, диаметр – 20-50 нм). Исследованы термические свойства и текстурные характеристики образцов.

Полученные данные позволяют рекомендовать образцы частично замещенного ГА в качестве наполнителей полимерных матриц для тканевой инженерии.

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

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

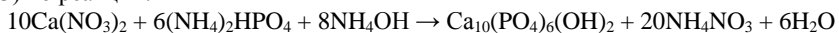
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНАТихон И.М.¹, Телятникова А.С.¹, Масленникова Т.П.¹, Добровольская И.П.²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россияmaslennikova.tp@iscras.ru

С биологической точки зрения кость представляет собой уникальную живую ткань, выполняющую важнейшие функции в организме. Костная ткань способна поддерживать оптимальную структуру и форму на протяжении всей жизни организма посредством непрерывного процесса обновления, который в свою очередь реагирует на изменения в окружающей среде путем ремоделирования для оптимального баланса между функциональными свойствами кости и структурными элементами. Однако костная ткань имеет свои границы в способности восстановления здоровых тканей при различных костных дефектах [1]. Решить задачи такого рода можно только принимая во внимание основные законы медицины, биологии, биофизики и химии. На пересечении этих областей за последние несколько лет родилось новое направление науки – тканевая инженерия, основным направлением которой является создание композитов на основе органических, в частности полимерных, и неорганических материалов для частичной или полной замены поврежденных человеческих или животных тканей и органов [2].

В настоящее время операции с применением костных имплантов приобретают растущую популярность по всему миру. Однако значительная часть этих операций является ревизионными, т.е. требующими повторного вмешательства. Данная проблема обусловлена с ослаблением импланта с течением времени из-за повышенной концентрации стресса в связи с несоответствием механических характеристик импланта и нативной кости. Поэтому существует настоятельная потребность в разработке костнозамещающих конструкций нового поколения, способствующих регенерации костных тканей. Для клинического успеха тканеинженерного препарата требуется его устойчивое взаимодействие с окружающими его тканями и совпадение механического поведения препарата с поведением заменяемой ткани [3-5].

С точки зрения биосовместимости гидроксиапатит (ГА) является наиболее подходящим керамическим материалом для замены твердых тканей.

Синтез ГА проводился из водных растворов гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе аммиака (плотность $\rho = 0.907$ г/см³) по реакции:



Растворы солей были взяты в молярном соотношении Ca/P = 1.67. Раствор гидрофосфата аммония по каплям добавляли к раствору нитрата кальция при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Затем добавляли растворенный аммиак в небольшом количестве для создания щелочной среды. Далее суспензию переносили в тефлоновые тигли объемом 100 мл и проводили гидротермальную обработку при T=200 °C, давлении 10 МПа. Продолжительность синтеза составила 24 ч. После этого, полученные образцы промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции и сушили при T=90-100 °C в атмосфере воздуха.

При синтезе композиционного материала ГА/полимерная пленка или губка на основе хитозана, их предварительно разрезали на квадратные пластинки 10x10 мм или кубики 10x10x10 мм и добавляли в автоклав при синтезе.

Так как данные полимерные матрицы имеют низкую термоустойчивость (происходит их деградация и разрушение), температура гидротермальной обработки композитов составила 105-110 °С.

Все образцы после синтеза отмывали в дистиллированной воде до достижения нейтральной среды. Порошки высушивали в сушильном шкафу при температуре 90-100 °С, пленки отделяли от суспензии и промывали в дистиллированной воде 2-3 раза. Далее пленки высушивались на воздухе. Затем полученные образцы – пленки (губки) и порошки были проанализированы комплексом физико-химических методов анализа.

Кристаллическую структуру порошков ГА и пленок (губок) исследовали с помощью метода рентгенофазового анализа.

Термические свойства порошков, полимерных матриц и композитов исследовали на комплексе оборудования для термического анализа объектов.

Форму и размеры наночастиц и композитов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SUPRA 55 VP, Carl Zeiss, Germany).

По данным РФА на композитных образцах (пленках) зафиксированы основные рефлексы, принадлежащие фазе гидроксиапатита, а также аморфное гало от полимера. В результате исследования образцов композитов методом СЭМ были получены изображения пленок, на поверхности которых выросли кристаллы гидроксиапатита. Морфология таких кристаллов преимущественно стержнеобразная. Размеры кристаллов гидроксиапатита: длина 50-150 нм, диаметр 20-40 нм. Для композитов был проведен комплексный термический анализ с масспектроскопией. Установлено, что для композитов хитозановая пленка/наночастицы ГА потеря массы снижается на 10-15 % по сравнению с чистой хитозановой пленкой, а экзоэффекты, которые могут быть приписаны к разрушению органической составляющей, сдвигаются в более высокотемпературную область.

Таким образом, нами получены композиты хитозановая пленка(губка)/наночастицы ГА в процессе синтеза, которые потенциально могут быть использованы в клеточных технологиях и тканевой инженерии.

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

2. Zhou H., Yang M., Hou S. Tailoring the morphological features of hydrothermally synthesized mesoporous hydroxyapatite using polyphenols and phosphate sources // Ceramics International. – 2017. – V. 43, №15.

3. Шехтер А.Б., Розанова И.Б. Тканевая реакция на имплантат // Биосовместимость [под ред. В.И. Севастьянова]. – 1999. – Том 4. – С. 174-208.

4. Попрядухин П.В. Биорезорбция пористых 3D-материалов на основе хитозана // Цитология. – 2016. – Том 58. – С. 771 – 778.

5. Jiang L. Preparation and properties of nanohydroxyapatite/chitosan/carboxymethyl cellulose composite scaffold // Carbohydrate Polymers. – 2008. – V. 74, №. 3. – P. 680-684.

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

НОВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПЕТРОВИТ $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_2(\text{SO}_4)_8$ И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Шаблинский А. П.¹, Филатов С. К.², Кривовичев С. В.^{1,2,3}, Вегасова Л. П.⁴, Москалева С. В.⁴, Бубнова Р. С.¹

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

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

³Центр наноматериаловедения, КНЦ РАН, Апатиты, Россия

⁴Институт вулканологии и сейсмологии, ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия
shablinskii.andrey@mail.ru

Фумарольная активность шлаковых конусов Большого Толбачинского трещинного извержения 1975–1976 гг. и Толбачинского трещинного извержения 2012–2013 гг. сопровождается интенсивной эксгаляционной минерализацией, в которой сульфатная минерализация играет одну из ведущих ролей. В настоящее время на вулкане Толбачик, полуостров Камчатка, Россия описано более 25 новых сульфатов. Среди них нашей группой в последнее время открыты ивсит [1], беломаринаит [2], петровит [3] и добровольскийит. Термическое поведение ивсита исследовано в [4]

Два новых минерала петровит и добровольскийит найдены на Втором конусе Большого трещинного Толбачинского извержения. Образцы были отобраны в 2000 году при температуре 200 °С. Минералы встречаются в одной ассоциации вместе с теноритом, ангидритом, англезитом и эвхлорином.

Петровит назван в честь профессора кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского университета, Томаса Георгиевича Петрова – создателя технологии выращивания ювелирного малахита совместно с А.Э. Гликиным и С.В. Мошкиным, а также создателя двухпараметрического алфавита по кодированию структурно-химической информации и RНAT-каталога модальных минеральных составов магматических пород.

Петровит образует голубые глобулярные корочки из таблитчатых кристаллов, размером до 0.2 мм, содержащих газовые включения. Минерал принадлежит к новому структурному типу и кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/c$, с параметрами $a = 12.6346(8)$, $b = 9.0760(6)$, $c = 12.7560(8)$ Å, $\beta = 108.75(9)^\circ$, $V = 1385.1(3)$ Å³, $Z = 2$. Химический состав петровита изучался микронзондом и может быть выражен в масс. %, как Na_2O 25.03, K_2O 0.80, CaO 3.91, CuO 12.64, MgO 0.59, SO_3 55.98, сумма 98.97 %. Эмпирическая формула, рассчитанная на 32 атома кислорода $\text{Na}_{9.38}\text{Ca}_{0.82}\text{K}_{0.20}\text{Cu}_{1.84}\text{Mg}_{0.18}\text{S}_{8.12}\text{O}_{32}$, а идеализированная $\text{Na}_{10}\text{Cu}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_8$. Кристаллическая структура петровита уточнена до R-фактора 5,5 %, атомы меди координированы семью атомами кислорода, формируя достаточно необычные полиэдры CuO_7 , которые соединяясь по вершинам с полиэдрами SO_4 , образуют изолированные кластеры $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_8]^{12-}$. Данные кластеры соединяясь через полиэдры $(\text{Na,Ca})\text{O}_6$, формируют трехмерный каркас, пустоты в котором заняты атомами натрия [3].

Добровольскийит назван в честь профессора кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии Горного института Владимира Витальевича Доливо-Добровольского – автора фундаментальной работы «К кристаллографии Земных оболочек» [5], в которой он дал численную характеристику симметрии различных

Земных оболочек, и автора книги, совместно с В.А. Николаевым, «Основы теории процессов магматизма и метаморфизма», а также ряда учебников.

Добровольскийит формируется в виде белых скрытокристаллических корочек с обильными газовыми включениями. Минерал принадлежит к новому структурному типу и кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственной группе $R3$, с параметрами $a = 15.7223$ (2), $c = 22.0160$ (5) Å, $V = 4713.1(2)$ Å³, $Z = 18$. Химический состав, выраженный в масс. %, Na₂O 29.93, K₂O 1.08, CaO 6.18, CuO 2.17, MgO 1.58, SO₃ 59.56, сумма 100.50 %. Эмпирическая формула, рассчитанная на 12 атомов кислорода (Na_{3.90}K_{0.10})Σ₄(Ca_{0.45}Mg_{0.16}Cu_{0.12}Na_{0.10})Σ_{0.83}S_{3.08}O₁₂, а идеализированная Na₄Ca(SO₄)₃. Структура добровольскийита была уточнена до R -фактора 7.2 %, и ее можно описать как построенную из трех симметрично независимых колонок, вытянутых вдоль оси c , что сходно с описанием, предложенным для структурного типа глазерита (Егоровым-Тисменко). Данные колонки связываясь через вершины SO₄ тетраэдров, образуют трехмерный гетерополиэдрический каркас.

Оба минерала оптически положительные, петровит двуосный, а добровольскийит одноосный. Показатели преломления для петровита были определены, как $\alpha = 1.498$ (3), $\beta_{\text{выч.}} = 1.500$, $\gamma = 1.516$ (3) и $2V = 20(10)$, а для добровольскийита $\omega = 1.489(2)$ и $\varepsilon = 1.491(2)$ ($\lambda = 589$ нм).

1. Филатов С.К., Карпов Г.А., Шаблинский А.П., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Антонов А.В. Ивсит Na₃H(SO₄)₂ – новый минерал вулканических эксгаляций из fumarol Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИвиС ДВО РАН. // Доклады академии наук. Геохимия. 2016. Т. 468. № 6. С.690-693.

2. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprikina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaita KNa(SO₄): a new sulfate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. V. 83. P. 569-575.

3. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, Na₁₀CaCu₂(SO₄)₈, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2020. V. 84. P. 691-698.

4. Дмитриева Н.В., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Шаблинский А.П., Кржижановская М.Г. Термическое расширение и фазовые переходы в сульфате Na₃H(SO₄)₂ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. №5. С. 497-500.

5. Доливо-Добровольский В.В. К кристаллографии земных оболочек // Записки российского минералогического общества. 1984. №5. С. 586-590.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12106).

Рентгеновские исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА CaBi₂B₂O₇

Шорев О.Ю., Волков С.Н., Бубнова Р.С.

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

Бораты щелочноземельных металлов представляют повышенный интерес для создания новых нелинейно-оптических материалов, наиболее показательным является

β -BaB₂O₄ [1, 2]. Значительный интерес представляют также бораты висмута, одним из наиболее интересных среди которых является α -BiB₃O₆ [3]. Открытие семейства нецентросимметричных боратов MBi₂B₂O₇ [4,5] стимулировало рост интереса к оптическим материалам на их основе.

Образец бората CaBi₂B₂O₇ был получен методом твердофазного синтеза при 700 °С / 6 часов. Исходными реагентами являлись CaCO₃ (осч), H₃BO₃ (осч), Bi₂O₃ (осч), взятые в стехиометрическом соотношении. Для получения монокристалла образец CaBi₂B₂O₇ выдерживался в печи при 700 °С в течении 1 недели, в результате чего средний размер зерна составлял около 100 нм. По данным рентгенофазового анализа образец содержал небольшую примесь α -Bi₂O₃ и Bi_{24,5}BO_{38,25}. Самый сильный пик примеси не превышал 7 % от самого сильного пика CaBi₂B₂O₇. Готовый образец изучался *in situ* на порошковом дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (излучение CoK α , 2 θ = 10–80°, диапазон температуры 30–700 °С, шаг 20 °С) и методом ДСК.

Кристаллическая структура CaBi₂B₂O₇ впервые уточнена по монокристалльным рентгендифракционным данным. Борат кристаллизуются в ромб. синг., пр. гр. *Pnma*. Параметры элементарной ячейки: $a = 8.5556(8)$, $b = 5.1569(5)$, $c = 9.6677(7)$ Å, $Z = 4$. Кристаллическая структура образована параллельными плоскости (010) слоями из треугольников BO₃, треугольными призмами CaO₆ и ViO₃ группами.

Тепловое расширение CaBi₂B₂O₇ резко анизотропно (вплоть до сжатия по отдельным направлениям), в интервале 30–700 °С его кристаллическая структура сжимается вдоль [001]. Результатом такого теплового расширения является стремление структуры в направлении к гипотетическому высокосимметричному гексагональному аристотипу, из которого понижением симметрии могут быть выведены структуры других боратов этого семейства, MBi₂B₂O₇, $M = \text{Sr, Ba}$. При этом полиэдры CaO₆ при нагревании принимают более правильную форму, соответствующие правильной треугольной призме.

1. Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M. A new ultraviolet SHG crystal β -BaB₂O₄ // *Sci. Sin.* 1985. Vol. 18. P. 235–243.
2. Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 979–992.
3. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Exceptional large nonlinear optical coefficients in monoclinic borate BiB₃O₆ (BIBO) // *Sol. St. Commun.* 1999. Vol. 109. P. 249–251.
4. Barbier J., Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides, MBi₂B₂O₇ ($M = \text{Ca, Sr}$) // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 3958–3964.
5. Bubnova R.S., Shablinskii A.P., Volkov S.N., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Ugolkov V.L., Crystal structures and thermal expansion of Sr_{1-x}BaxBi₂B₂O₇ solid solutions // *Glass Phys. Chem.* 2016. Vol. 42. P. 337–348.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-03-00679 А).

НОВЫЙ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЙ ФОТОЛЮМИНОФОР $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$
 Юрьев А.А.^{1,3}, Шаблинский А.П.¹, Поволоцкий А.В.², Бубнова Р.С.¹, Колесников И.Е.⁴,
 Филатов С.К.³

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

²Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³Кафедра кристаллографии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴Центр Оптических и Лазерных Методов Исследования Вещества СПбГУ,
 Санкт-Петербург, Россия
artem.yurev@gmail.com

Как было установлено [1], Bi-содержащие соединения обладают некоторыми преимуществами в качестве матрицы люминофора для ионов Eu^{3+} , особенно, когда кристаллическая структура содержит несколько кристаллографически независимых позиций для щелочноземельных металлов и ионов Bi^{3+} .

Впервые $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ был получен и исследован методами РФА и ДСК в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ [2]. В нашей работе $\text{CaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_4\text{O}_{10}$ ($x = 0; 0.01; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3$) образцы были получены методом твердофазного синтеза. Спрессованные таблетки $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ помещались в платиновый тигель и нагревались при 630 °C в течение 20 часов, аналогично для $\text{CaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_4\text{O}_{10}$ при температуре 650 °C в течение 25 часов. Монокристаллы $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ были получены при 700 °C и 0.5 часов выдержки.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker Smart APEX (MoK α). Соединение изоструктурно борату $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ [3]. $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ ($a = 6.6665$ (1), $b = 6.8277$ (1), $c = 9.5478$ (1) Å, $\alpha = 94.2420$ (8)°, $\beta = 108.5210$ (8)°, $\gamma = 101.2840$ (8)°, $V = 399.76$ (1) Å³, $Z = 2$). Островной полианион бората $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ представлен $[\text{V}_4\text{O}_9]^{6-}$ тетраборатной группой (4B:3Δ□: <2Δ□>Δ).

Термическое поведение $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ изучалось *in situ* методом порошковой термоморфологии на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (CoK α , $2\theta = 10-70^\circ$, диапазон температуры 25–700 °C, шаг 25 °C). Фазовые переходы отсутствуют на всем температурном диапазоне. Термическое расширение резко анизотропно. Коэффициенты и параметры тензора теплового расширения при 25 °C: $\alpha_{11} = 3 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 15 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 7 \times 10^{-6}$, $a_\alpha = -3 \times 10^{-6}$, $a_\beta = 5 \times 10^{-6}$, $a_\gamma = 3 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, при 600 °C: $\alpha_{11} = 0.5 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 22 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 13.5 \times 10^{-6}$, $a_\alpha = -3 \times 10^{-6}$, $a_\beta = 10 \times 10^{-6}$, $a_\gamma = 2 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 36 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Температурные зависимости параметров триклинной элементарной ячейки показывают, что тепловое расширение структуры вдоль кристаллографических направлений a и c больше, чем вдоль направления b . Наблюдалось увеличение угла γ (с 101.3 до 101.8 °), уменьшение угла β (с 108.65 до 108.25 °) и незначительное увеличение угла α (с 94.2 до 94.4 °). Термическое расширение максимально вдоль оси тетраэдра, проходящая через вершину концевго атома кислорода тетраборатной группы.

Колебательная спектроскопия подтвердила наличие в структуре треугольников VO_3 , и тетраэдров VO_4 , и триборатных групп. Из спектров люминесценции определены интегральные интенсивности. Полученную зависимость в первом приближении можно считать линейной, концентрационного тушения люминесценции в измеренном диапазоне концентраций не наблюдается. Координаты цветности CIE люминофора $\text{CaBi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{V}_4\text{O}_{10}$ были рассчитаны по спектру излучения и оказались равными (0.63, 0.35).

1. A.P. Shablinskii, R.S. Bubnova, I.E. Kolesnikov, M.G. Krzhizhanovskaya, A. V. Povolotskiy, V.L. Ugolkov, S.K. Filatov, Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties, *Solid State Sci.* 70 (2017) 93–100.
2. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. Calcium-bismuth borates in the $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system // *Neorgan. materials.* 2008. V. 44, No. 1. P. 76–81.
3. Krzhizhanovskaya, M.G.; Bubnova, R.S.; Egorysheva, A.V.; Kozin, M.S.; Volodin, V.D.; Filatov, S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a novel oxoborate $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 1260–1264.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 18-03-00679).

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Южно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.

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

В работе представлены результаты синтеза, исследования кристаллических структур, термических и оптических свойств боросиликатов системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Методом твердофазного синтеза получен боросиликат $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердые растворы на его основе. Определена кристаллическая структура моноклинной низкотемпературной модификации $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Основой кристаллической структуры являются параллельные оси 2_1 боросиликатные псевдоцепочки, состоящие из связанных по вершинам полиэдров TO_x ($T = \text{B}, \text{Si}; x = 3\text{--}4$). Ориентационное упорядочение псевдоцепочек приводит к формированию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$ в моноклинной β -модификации относительно ромбической. В направлении боросиликатных псевдоцепочек тепловое расширение максимально.

Синтезированы две новые серии твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}(\text{Er})_x\text{B}_{0.5x}\text{SiO}_8$. Выяснено, что при увеличении содержания ионов $\text{REE} = \text{Yb}^{3+} (\text{Er}^{3+})$ происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный \leftrightarrow ромбический). Аналогичный полиморфный переход происходит с увеличением температуры. Методами терморентгенографии и ДСК определены температуры полиморфных переходов. Выявлено, что гетеровалентное замещение снижает температуру перехода. По монокристалльным рентгенодифракционным данным расшифрованы и уточнены кристаллические структуры двух представителей ряда ($x_{\text{Yb}} = 0.2$ и 0.3). В твердых растворах позиция Ca / Yb расщеплена и в результате гетеровалентного замещения $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ формируются вакансии.

Спектры поглощения исследуемых образцов демонстрируют пик в спектральной области 900–1000 нм, который соответствует электронному переходу ${}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$ ионов иттербия (III). Эта полоса поглощения образована переходами между нижним штарковским подуровнем основного состояния ${}^2\text{F}_{7/2}$ и подуровнем возбужденного состояния ${}^2\text{F}_{5/2}$. Накачка в полосу поглощения иттербия приводит к появлению сильной люминесценции с максимумом при 975 нм и плечом около 1000 и 1025 нм, что связано с электронным переходом ${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$ ионов иттербия. Интенсивность свечения возрастает вместе с концентрацией ионов иттербия.

Определена кристаллическая структура боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, обнаруженного ранее [1]: моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. Полное описание

дифракционной картины возможно с использованием шести моноклинных доменов. Кристаллическая структура подобна структуре минерала сперрита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ и состоит из каркаса полиэдров $[\text{CaO}_5]$ и $[\text{CaO}_6]$, в полостях которых расположены изолированные $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{VO}_3]$ группы.

В двойной системе $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ изучено термическое поведение боратов кальция (Ca_3VO_6 , $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, CaV_2O_4 , CaV_4O_7): исследованы полиморфные переходы в $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, определена структура полиморфа α - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, определены главные значения тензора термического расширения перечисленных фаз.

1. К. Suzuki, I. Hira, Study on the system of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ // J. Ceram. Assoc. Jpn. 1970. V.78. P.189.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ РДМИ и ОЛМИВ. Исследование выполнялось в рамках проекта РФФИ (18-03-00679 А).

**ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ
ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

ТРИС(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Антуганов Д.О.¹, Надпорожский М.А.¹, Шатик С.В.¹, Кондратенко Ю.А.²¹ФГБУ «РНЦРХТ им. акад. А.М. Гранова» МЗ РФ, Санкт-Петербург, Россия²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
dmantuganov@gmail.com

В настоящее время, радиофармацевтические препараты (РФП) на основе изотопа галлий-68 играют важную роль в диагностике злокачественных новообразований методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) [1]. Высокие выходы реакций комплексообразования ⁶⁸Ga ($T_{1/2} = 68$ мин; $\beta^+ 89\%$; $E_{\beta_{\max}} = 1.92$ МэВ) с бифункциональными хелатирующими агентами (БХА), входящими в состав клинически значимых соединений, обеспечиваются за счет правильного выбора буферного раствора для реакции. Ранее нами было установлено, что биологически активные соли трис(2-гидроксиэтил)аммония, трис(гидроксиметил)аммония и N-фенилдиэтаноламмония являются эффективными буферными агентами для получения клинически значимых соединений [⁶⁸Ga]Ga-ПСМА-11, [⁶⁸Ga]Ga-ПСМА-617, [⁶⁸Ga]Ga-ДОТА-ТАТЕ и [⁶⁸Ga]Ga-ДОТА-НОК с БХА различной структуры [2,3]. Цель данной работы заключается в изучении реакций радиомечения хелаторов и пептидов с БХА циклической и ациклической структуры в присутствии солей трис(2-гидроксипропил)аммония (ТПА).

Реакции проводили в среде карбоксилатов (бензоата (1), циннамата (2), салицилата (3), ацетилсалицилата (4), 2-метил-феноксиацетата (5), 2-метил-4-хлорфеноксиацетата (6), гидросукцината (7) и сукцината (8)) ТПА. В качестве модельной была выбрана реакция ⁶⁸Ga с хелатором *p*-SCN-Bn-DOТА, т.к. она требует наиболее жестких условий. [⁶⁸Ga]GaCl₃ получали из генератора ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga (ЗАО «Циклотрон», 75 мКи) в виде раствора в 0.1 М HCl. В модельной реакции в пробирке смешивали 10 мкг *p*-SCN-Bn-DOТА, 100 мкл 1М раствора буфера, 200 мкл EtOH и 500 мкл раствора ⁶⁸GaCl₃ (10-50 МБк). Полученную реакционную смесь нагревали при 95 °С в течение 10 минут и определяли выход мечения методом радио-тонкослойной хроматографии. В результате, высокие выходы (более 80%) были получены в случае использования буферов 1, 3 и 6. Поэтому они были выбраны для дальнейших экспериментов. Радиохимическая конверсия более 90% наблюдается при ⁶⁸Ga-радиомечении хелаторов с циклическими (*p*-NCS-Bz-DOТА-GA, *p*-SCN-Bn-NOTA, *p*-NCS-benzyl-NODA-GA и NCS-MP-NODA) и ациклическими (*p*-SCN-Bn-DFO, HBED) БХА. Образование комплекса (РХК более 90%) [⁶⁸Ga]Ga-ПСМА-11 в среде буферов 1 и 3 происходит уже при 37 °С, а в буфере 6 при нагревании до 70 °С. В случае пептида [⁶⁸Ga]Ga-ПСМА-617 высокие значения РХК (96.9±0.9%) достижимы только для буфера 6, в то время как буфер 3 показывает умеренные значения РХК, а в буфере 1 реакция не происходит вообще. Для соединений [⁶⁸Ga]Ga-ДОТА-ТАТЕ и [⁶⁸Ga]Ga-ДОТА-НОК в среде буферов 1 и 6 были получены практически количественные выходы продукта, в то время как для буфера 3 они были умеренными (43.6±2.6 и 62.3±4.1, соответственно).

Таким образом, протонные ионные жидкости на основе ТПА солей обладают большим потенциалом для радиомечения соединений с БХА различной структурой.

Возможность внедрения данной технологии в клиническое производство РФП в данный момент изучается.

1. Velikyán I. ^{68}Ga -Based Radiopharmaceuticals: Production and Application Relationship // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 12913-12943.
2. Antuganov D., Timofeev V., Timofeeva K., Antuganova Y., Kondratenko Yu.A. Evaluation of Protic Ionic Liquids Based on Triethanolammonium and Tris(hydroxymethyl)methylammonium Salts as Buffers for ^{68}Ga - Radiolabelling of PSMA- HBED- CC // *ChemistrySelect*. 2019. Vol. 4. P. 12524-12527.
3. Antuganov D., Nadporojskii M., Sysoev V., Shatik S., Kondratenko Yu.A. Alkanolammonium Protic Ionic Liquids for Low Temperature ^{68}Ga - Radiolabeling of DOTA- Functionalized Compounds // *ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5. P. 10953-10597

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00033).

МЕХАНИЧЕСКИЕ И СКЕЛЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГЕОМЕТРИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ТППМЭ)

Балабанов С.В., Сычев М.М.

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

В работе приведены результаты исследования физико-механических свойств структур с геометрией трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ). Для проведения испытаний были изготовлены образцы из полиамида по SLS (selective laser sintering) технологии, и из полилактида по FDM (Fused deposition modeling) технологии 3D печати, образцы выполнены в форме куба (размер 30x30x30 мм).

Прототипы представляют собой макропористые кубы, состоящие из двух взаимопересекающихся фаз – полимер и воздух [1]. В образцах объем пустот (воздушной фазы) в 3-5 раз превышает объем, занимаемый полимерной твердой фазой. Доля заполнения пространства полимерным материалом в образцах составляет φ = от 0,182 до 0,33

При создании 3D-моделей образцов мы использовали методы параметрического моделирования в CAD системе. Образующая поверхность образцов, описывается строгим математическим уравнением, уникальным для каждого типа ТППМЭ.

Для исследования влияния геометрии на механические свойства снимали кривые нагружения образцов в процессе сжатия в соответствии с ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002) на электромеханической машине марки Walter+ bai с максимальной нагрузкой до 400 кН, при температуре воздуха 25 °С и скорости нагружения 5 мм/мин [2]. Известно, что изделия, изготовленные методом 3D печати, обладают анизотропией механических свойств, отличающиеся в зависимости от направления испытания [3], поэтому испытания прочности для всех образцов проводили в направлении «выращивания» образцов (вдоль оси Z).

В работе определены прочностные и энергопоглощающие свойства ячеистых материалов с геометрией ТППМЭ. Показано, что изделия с геометрией ТППМЭ имеют преимущества по сравнению с традиционными сотовыми материалами при использовании в качестве конструкционного или амортизирующего материала. По

Технологии для решения задач современного материаловедения

результатам испытаний, наибольшей прочностью обладает образец, имеющий структуру ТППМЭ алмаз (diamond), удельная прочность составила: $24,78 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – для полилактида, $20,22 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – для – для полиамида. Все испытанные образцы продемонстрировали высокие энергопоглощающие характеристики.

Таблица 1. Свойства конструкционных элементов с геометрией ТППМЭ, изготовленных по SLS технологии

Вид ТППМЭ	Степень заполнения, %	σ , МПа	$\sigma_{\text{удель}}$ ($\text{МПа} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$)	$\varepsilon_{\text{СУ}}$, %	A_{30}^*
Примитив Шварца	18,2	2,67	14,57	6,94	0,65
Алмаз Шварца	33,0	5,9	20,22	10,22	1,67
Гироид	24,3	3,1	13,99	10,4	0,90
Поверхность Нёвиуса	26,7	6,245	18,04	11,7	1,76
I-WP	27,7	6,0	19,56	11,15	1,76

Таблица 2. Свойства конструкционных элементов с геометрией ТППМЭ, изготовленных по FDM технологии

Вид ТППМЭ	Степень заполнения, %	σ , МПа	$\sigma_{\text{удель}}$ ($\text{МПа} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$)	$\varepsilon_{\text{СУ}}$, %	A_{30}^*
Примитив Шварца	18,2	1,7	8,6	5,1	0,3
Алмаз	33,0	8,1	24,8	9,3	2,0
Гироид	24,3	4,7	18,3	7,7	1,1
Поверхность Нёвиуса	27,6	6,2	20,5	6,8	1,6
I-WP	27,7	6,5	21,5	8,7	1,6

Физико-механические свойства испытанных образцов превосходят классические сотовые структуры, которые широко используются в авиа- и космической промышленности [4].

Для анализа особенностей геометрии образцов в работе был применён метод скелетных графов (skeletal graphs). Скелетные графы представляют собой срединные оси фигуры, а результат скелетизации объекта – это набор скелетных геометрических параметров. Каждых тип ТППМЭ обладает уникальным набором скелетных параметров, которые отражают геометрические особенности конкретной ТППМЭ. Было выявлено, что механические свойства образцов имеют большую числовую корреляцию с геометрическими скелетными характеристиками (параметрами). Из предложенных в работе [5] параметров корреляция с механическими свойствами наблюдается для следующих параметров: доля заполнения пространства ϕ , общая длина арок L , количество арок в элементарной ячейке n , площадь поверхности в элементарной ячейке S . В работе авторами предложен эффективный параметр K :

$$K = \phi \cdot L \cdot S \cdot n$$

Коэффициент K имеет высокую степень корреляции с удельной прочностью образцов, независимо от материала образцов и технологии, по которым они изготовлены.

Благодаря топологической оптимизации геометрии возможно варьировать физико-механические характеристики пористых материалов на основе ТППМЭ. А

использование эффективного параметра К позволяет оценить и предсказать физико-механические свойства других ячеистых структур с геометрией ТППМЭ.

1. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов/ Пер. с англ. к.х.н. Л.П. Мезенцевой под ред. В.Я. Шевченко, В.Е. Дмитриенко. М.: ФИЗМАНАЛИТ, 2010. с. 264.
2. ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002). ПЛАСТМАССЫ. Метод испытания на сжатие (ISO 604:2002, MOD). Москва, Стандартинформ, 2014.
3. Дьяченко С.В., Лебедев, Л.А., Сычев, М.М., Нефедова, Л.А.. (2018). Физико-механические свойства модельного материала с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии типа гироид в форме куба. Журнал технической физики. 88. 1014. 10.21883/JTF.2018.07.46169.2555.
4. Марков В.А., Пусев В.И., Селиванов В.В. // Вопросы оборонной техники. 2012. № 7–8. С. 54–62.
5. <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/surface/global/skeletal/index.html>

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №20-73-10171).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ (Sm_{1-x}Ho_x)₂Fe₁₇ (x = 0.2; 0.4) И ИХ НИТРИДОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

Веселова С.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
sv_veselova@mail.ru*

Соединения R₂Fe₁₇ (R – РЗМ) – важнейшие представители высокоэнергоемких материалов для постоянных магнитов, которые являются важнейшими компонентами практически всех современных технологий и широко применяются в различных устройствах. На протяжении последних десятилетий активно продолжаются исследования в направлении улучшения их магнитных характеристик, поскольку данные соединения имеют относительно низкие значения температуры Кюри (расстояние Fe-Fe значительно меньше некоторого критического значения 2,45 Å необходимого для ферромагнитного обмена и формирования одноосной магнитокристаллической анизотропии). Таким образом, необходимо повысить общую анизотропию и температуру Кюри в интерметаллических соединениях (ИМС) 4f-редкоземельных элементов с переходными металлами группы железа. Ранее сообщалось о влиянии эффекта внедрения легких атомов (H, C, N) в кристаллическую решетку таких исходных соединений, как Nd₂Fe₁₄B, Sm₂Fe₁₇ на функциональные характеристики этих материалов. Для соединений Sm₂Fe₁₇(H, N) также выполнено достаточно большое количество работ как для замещений в подрешетке Fe, в том числе и для соединений с немагнитными РЗМ, так и в подрешетке РЗМ (как легкими, так и тяжелыми редкоземельными элементами) [1-3]. На сегодняшний день в литературе полностью отсутствует информация о соединениях (Sm, Ho)₂Fe₁₇, а также о гидридах и нитридах на их основе.

Целью данной работы являются синтез сплавов (Sm_{1-x}Ho_x)₂Fe₁₇ и нитридов на их основе и исследование магнитных свойств полученных образцов и измельченных порошков нитридов в статических и импульсных магнитных полях в широком диапазоне температур.

Технологии для решения задач современного материаловедения

Сплавы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{Fe}_{17}$ ($x = 0.2$ и 0.4) были приготовлены методом индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm , Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в инертной атмосфере. Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К в течение 4-8 дней в вакууме. После выплавки литых сплавов с целью контроля их химического состава проводился количественный анализ образцов на рентгенфлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (СЭМ), оборудованного приставкой для рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) анализа, в режиме вторичных электронов. Фазовый состав сплавов, их нитридов изучался с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000.

Синтез нитридов проводили абсорбцией азота образцом (измельченный порошок сплава диаметром менее 50 мкм; навеска массой до 25 г) после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования. После чего на неокисленную поверхность образца воздействовали газом N_2 высокой чистоты под давлением до 35 МПа и температуре $450 \pm 5^\circ\text{C}$. Количество поглощенного водорода/азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице “Пульверизетте 6” (“Fritsch”, Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения – 300 об/мин). Ультразвуковые устройства были применены к измельченным порошкам для их диспергирования и деагломерации.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) в широком диапазоне температур, в том числе с применением сильных магнитных полей до 60 Тл в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

По данным РФА и СЭМ, установлено, что после проведения высокотемпературной гомогенизации в исходных образцах наряду с основной фазой 2:17 присутствует в небольшом количестве побочная фаза $\alpha\text{-Fe}$ (до 10 масс. %). Основная фаза $(\text{Sm},\text{Ho})_2\text{Fe}_{17}$ в исходных образцах кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$). Синтезированы также стабильные нитриды $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ и $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$. Азотирование сплавов привело к увеличению параметров и объемов элементарных ячеек исходных соединений: наблюдается максимальное увеличение объема элементарной ячейки более чем на 6%.

Частичное замещение атомов самария гольмием в совокупности с внедрением атомов азота в кристаллическую решетку $(\text{Sm},\text{Ho})_2\text{Fe}_{17}$ повлияли на абсорбционную способность последнего по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, а также на его магнитные свойства (увеличиваются такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность, коэрцитивная сила и температура Кюри). Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошков образцов, измеренных в магнитных полях напряженностью до 2 и 9 Тл при комнатной температуре, показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm-Ho-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (в частности,

увеличивается коэрцитивная сила материалов) и появлению агломератов [4,5].

Впервые проведены исследования образцов $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ и $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ при температуре кипения жидкого гелия ($T = 4.2 \text{ K}$) в сильных магнитных полях до 60 Тл. Измерение полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях, позволило выявить, что переход отсутствует в исходном соединении $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ до полей 60 Тл, но в гидриде критическое поле перехода составляет 55 Тл, в то время как в нитриде он начинается в поле 43 Тл. Таким образом, в магнитных полях до 60 Тл в гидриде обнаружен спин-переориентационный переход, индуцированный полем, связанный с нарушением коллинеарной ферритмагнитной структуры. Рост намагниченности в нитриде начинается в меньших полях, чем в исходном соединении. Проведены также исследования свойств порошков $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$, имеющих различную дисперсность в результате различного времени помола в шаровой мельнице. Обнаружено, что она не оказывает заметного влияния на индуцированный полем спин-переориентационный фазовый переход и на обменное взаимодействие R-Fe в нитридах Sm-Ho-Fe-N. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-Ho-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

1. Rama Rao K.V.S., Ehrenberg H., Markandeyulu G., et al. On the Structural and Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}(\text{A,T})_x$ (R = Rare Earth; A = Al, Si, Ga; T = Transition Metal) Compounds // J. Phys status solidi. 2002. V. 189. № 2. P. 373-388.

2. Lu Y., Tegus O., Li Q.A., et al. Magnetic anisotropy of $(\text{Sm,Y})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ compounds // J. Phys B Condens Matter. 1992. V. 177. №. 1-4. P. 243-246.

3. Yiwei Z., Zhonghua L., Ning T., Xinwen L., Zhao R.W., Yang F.M. Structural, magnetic and microscopic physical properties of $(\text{Sm,Pr})_2\text{Fe}_{17}$ and their nitrides // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 139. № 1-2. P. 11-18.

4. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н., Карпенков А.Ю., Савченко А.Г. Влияние режимов измельчения порошковых материалов $(\text{Sm,Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x = 0; 2.4$) на их структуру и магнитные свойства // ЖТФ. 2020. Вып. 7. С. 1159-1167.

5. Veselova S.V., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Neznakhin D.S., Tereshina-Chitrova E.A., Kaminskaya T.P., Karpenkov A.Yu., Akimova O.V., Gorbunov D.I., Savchenko A.G. Structure and magnetic properties of $(\text{Sm,Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x = 0; 2.4$) // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166549.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ГАЛОГЕН-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ

Волков С.Н., Бубнова Р.С.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
zoom273@inbox.ru*

В докладе представлены результаты структурных исследований автора, проведенные в ИХС РАН за текущий год. Обнаружены и структурно охарактеризованы новые бораты

-первый Ag-содержащий борат висмута $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ (нецентросимметричный)

-первый I-содержащий борат висмута $\text{Bi}_4\text{VO}_7\text{I}$

-первый I-содержащий борат серебра $\text{Ag}_4\text{V}_4\text{O}_7\text{I}_2$ (нецентросимметричный)

-первый Br-содержащий борат серебра $\text{Ag}_4\text{V}_4\text{O}_7\text{Br}_2$ (нецентросимметричный)

Свойства новых соединений охарактеризованы методом рентгеноструктурного

анализа монокристаллов параллельно с уточнением структур методом Ритвельда, химический состав анализировали методами пламенной фотометрии и EDX-анализа, использовали методы термического анализа ИК- и Рамановской спектроскопии, UV-vis-NIR спектроскопии, порошковой терморентгенографии, проводили квантово-химическое моделирование методом функционала плотности с применением вычислительных мощностей суперкомпьютера Ломоносов. Также недавно нами синтезирован борат NaSrB_5O_9 , структура которого впервые определена по монокристалльным рентген-дифракционным данным.

Особо стоит отметить обнаружение семейства $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ со структурой солевого включения, открытым каркасом с каналами размером около 9 \AA и колоссальным ангармонизмом в Ag_2X -подрешетке, который был описан нами с использованием разложения структурного фактора в ряд Грам-Шарли (рис. 1). И хотя галоген-содержащие бораты на первый взгляд представляются весьма экзотическими объектами, их удивительная и крайне разнообразная кристаллохимия, как нам представляется, является прекрасной основой для разработки на их основе в будущем функциональных материалов для линейной и нелинейной оптики, а также нано- и мезопористых материалов.

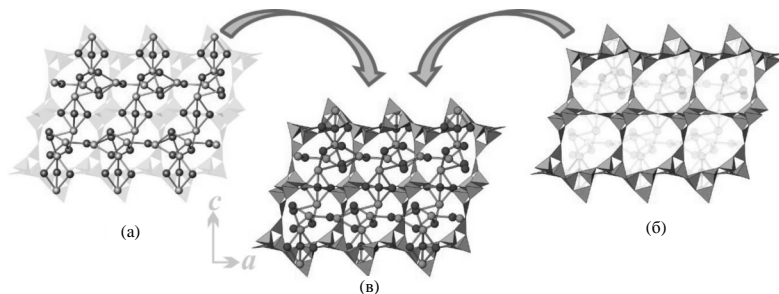


Рис. 1. Ионная $(\text{Ag}_2\text{I})^+$ (а) и ковалентная борокислородная (б) подрешетки в структуре $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{I}_2$ (в).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12106).

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ С РАСПЛАВАМИ LiCl-InCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

Вьюгин Н.А.¹, Хохлов В.А.^{1,2}, Докутович В.Н.¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

mforhw@gmail.com

Ниобат и танталат лития являются практически важными акусто- и оптоэлектрическими материалами и сегнетоэлектриками [1, 2]. Одним из основных способов изменения их оптических свойств является допирование ионами редкоземельных элементов. Также представляет интерес создание устойчивых тонких пленок на поверхности оптическиактивных монокристаллических образцов. И то, и

Технологии для решения задач современного материаловедения

другое потенциально может быть реализовано при помощи прямого химического взаимодействия ниобата и танталата лития с солевыми расплавами, которое изучалось в данной работе.

В качестве исходных веществ использовались порошки ниобата и танталата лития, полученные способом, описанным в работе [3], и безводные хлориды лития, церия, гадолиния иттербия. Эксперименты проводились следующим образом: в тигель помещали порошки ниобата (танталата) лития, хлорида лития и трихлорида одного из редкоземельных элементов (Ce, Gd, Yb), затем нагревали и выдерживали 6 часов при температуре 700 °С в инертной атмосфере. После остывания плав растворяли в дистиллированной воде, осадки промывали, отделяли фильтрованием и высушивали. Состав продукта определяли методами рентгенофазового анализа (РФА) и колебательной спектроскопии (ИК, КР). Для каждой пары веществ эксперименты повторяли 3-5 раз до получения повторяющихся результатов (). Концентрация трихлоридов РЗЭ в расплаве во всех экспериментах составляла 1.5-2.5 мол. %.

По данным РФА продукты взаимодействия ниобата лития с расплавленными смесями LiCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Gd, Yb}$) в основном состояли из ниобатов РЗЭ состава LnNbO_4 , LiNb_3O_8 , оксида ниобия Nb_2O_5 и остатков исходного вещества. Примеры рентгенограмм представлены на рисунках 1 и 2.

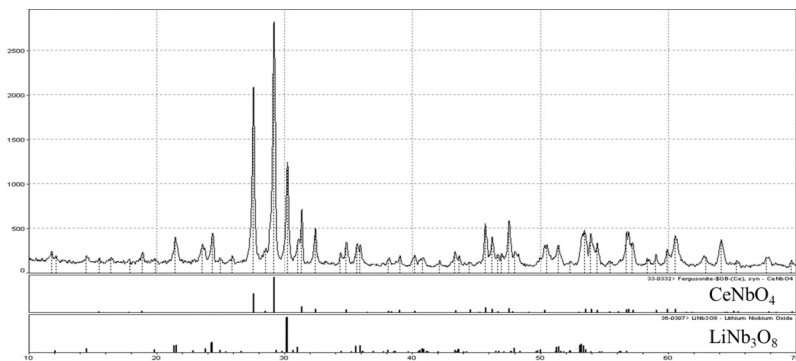


Рис. 1. Рентгенограмма продукта, полученного в расплаве LiCl-CeCl_3

В образцах, полученных взаимодействием танталата лития с расплавами LiCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Gd, Yb}$), наблюдалась более сложная картина. Помимо аналогов перечисленных выше веществ – LnTaO_4 , LiTa_3O_8 , Ta_2O_5 в небольших количествах образовывались фазы CeTa_3O_9 и $\text{GdT}_7\text{O}_{19}$. На спектрах ИК и КР присутствовали пики, характерные для ортониобатов и танталатов РЗЭ и соответствующие колебаниям связей Ln-O .

На основании этих результатов предложены следующие уравнения протекающих химических процессов (здесь и далее $\text{M} = \text{Nb, Ta}$):



Очевидно, что процессы (1) и (2) связаны между собой из-за возможности протекания твердофазной реакции $\text{LiMO}_3 + \text{M}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{LiM}_3\text{O}_8$ в солевом расплаве при достаточно низкой температуре (700°C).

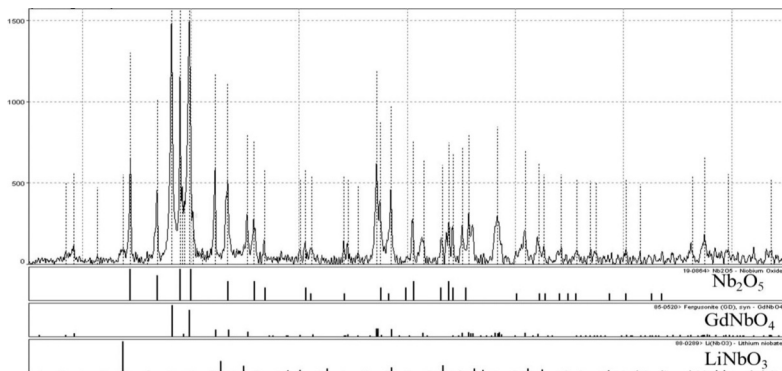
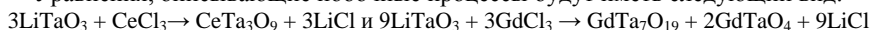


Рис. 2. Рентгенограмма продукта, полученного в расплаве LiCl-GdCl₃

Уравнения, описывающие побочные процессы будут иметь следующий вид:



Важно отметить, что, несмотря на небольшую концентрацию редкоземельных элементов в расплаве, последние во всех опытах были в избытке относительно стехиометрического соотношения компонентов в уравнениях (1) и (2). Учитывая это, можно сделать вывод о том, что фазы с большим содержанием РЗЭ не могут образоваться в данных условиях. Образующиеся ортониобаты и ортотанталаты редкоземельных металлов (LnMO₄) обладают структурой подобной структуре шeelита, для которой характерно тетраэдрическое окружение атома М, в отличие от исходных веществ LiMO₃ с октаэдрическим окружением. Подобное значительное изменение структуры косвенно свидетельствует о том, что существенный вклад в механизм реакции в данном случае будут вносить процессы растворения-осаждения и диффузия в жидкосолевой реакционной среде.

В ряду Ce-Gd-Yb заметно снижение полноты превращения исходных веществ, хотя все эксперименты проводились в одинаковых условиях, что свидетельствует о снижении скорости взаимодействия трихлоридов редкоземельных элементов с метаниобатом и метатанталатом лития при переходе от цериевой к иттриевой подгруппе, что, в свою очередь связано с упрочнением связи Ln-Cl по мере уменьшения радиуса ионов Ln³⁺.

1. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука, 2002. 302 с.
2. Weis R.S., Gaylord T.K. // Appl. Phys. A 1985. V. 37. P. 191–203.
3. Khokhlov V.A., Dokutovich V.N., Viugin N.A., Bobrova K.O. // Russ. Metall. (Metally). 2019. No. 2. P. 90–96.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №18-03-00475a).

Технологии для решения задач современного материаловедения
НОВЫЙ ПУТЬ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГЕРМАТРАНОЛ-ГИДРАТА И
ЕГО АНАЛОГОВ С L-ГЛИЦИНОМ

Гапанёнок Д.А.¹, Лёзов Д.В.², Кондратенко Ю.А.², Кочина Т.А.²

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

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

Открытие в 1960-х гг. специфической биологической активности германийорганических соединений, инициировало широкие исследования в этой области и поиск новых путей синтеза уже известных и новых соединений гипервалентного германия. Наиболее яркими представителями соединений гипервалентного германия являются герматраны – внутрикомплексные трициклические германиевые эфиры триэтаноламина с общей формулой $XGe(OCH_2CH_2)_3N$.

Эти соединения примечательны еще и тем, что содержат внутримолекулярную трансаннулярную координационную связь $N \rightarrow Ge$, длина и прочность которой определяется природой электроотрицательных заместителей, окружающих центральный атом германия. Природа заместителя определяет также специфическую биологическую активность этих соединений. [1]

Германийсодержащие соединения находят широкое применение в различных областях науки и техники, например как полупроводники, катализаторы при получении полиэфиров и полиолефинов, для изготовления оптических волокон для средств телекоммуникации, линз и стекол для ИК-спектроскопии.

В последнее время соединения германия из-за своей фармакологической активности нашли применение и в медицине. Среди биологических свойств соединений германия можно отметить способность обеспечивать перенос кислорода в тканях организма, повышать его иммунный статус, проявлять противоопухолевую активность.

Исаев А.Д. с сотрудниками запатентовали новый способ получения производного GeO_2 с амино- и карбоновыми кислотами в воде. Они показали, что оксид германия легко взаимодействует с аминокислотами и карбоновыми кислотами.

Такие соединения стабильны в твердом и жидком виде, обладают высокой биологической активностью [2].

Недавно получены производные 1-герматранол-гидрата с карбоновыми кислотами последовательной реакцией диоксида германия с триэтаноламином и карбоновыми кислотами в среде о-ксилола и изопентанола: 1-ацилоксигерматраны с заместителями в ацильной группе $RC(O)$, $R = CH_3$, 2- $MeC_6H_4CH_2OCH_2$, C_6H_5 , 2- $HOCH_2CH_2$. Доказано, что топахимическая реакция (нагревание реакционного остатка в вакууме), способствует повышению выхода 1-ацилоксигерматранов. [3]

Нами была поставлена цель, получить и исследовать строение и свойства производных 1-герматранол-гидрата и его аналогов с L-глицином. В качестве исходных гидроксикалиламинов были использованы: трисгидроксиэтиламин, трис(гидроксиметил)аминометан, трис(2-гидроксипропил)амин, бис(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)метан, N,N,N',N' тетракис(2-гидроксиэтил)этилендиамин.

Для получения новых производных 1-герматранол-гидрата и его аналогов с L-

Технологии для решения задач современного материаловедения

глицином, на первой стадии были получены соли германия с L-глицином при молярном соотношении реагентов 1:1 и 2:1 (рис. 1). Реакции проводили в воде при нагревании (90 °С). На второй стадии к растворам полученных солей были добавлены гидроксилалкиламины при молярном соотношении 1:1 и 2:1 (в случае THEED). Образование атранового цикла рассмотрено на примере синтеза соли L-глицина с триэтаноломином (1:1) (рис. 2).

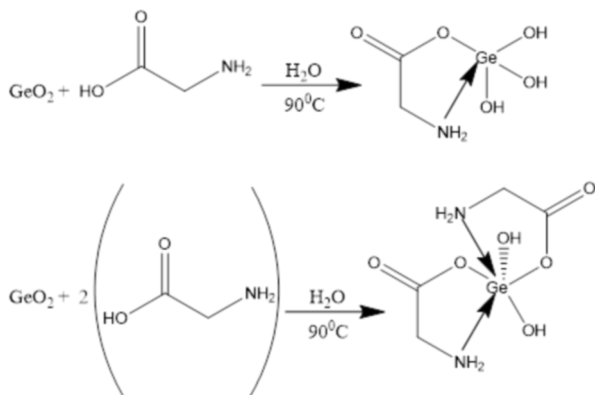


Рисунок 1. Схема синтеза солей германия с L-глицином

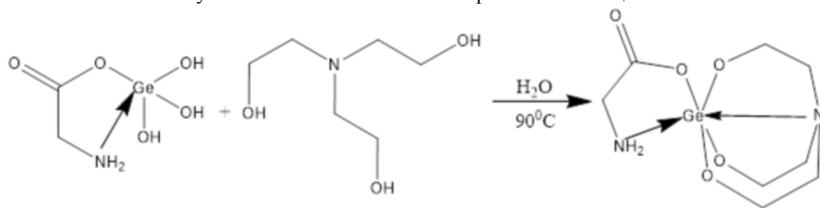


Рисунок 2. Схема синтеза производных 1-герматранол-гидрата

Исследование 1-герматранол-гидрата и его аналогов с аминокислотами, является шагом к открытию новых перспективных соединений, которые будут обладать специфической биологической активностью.

1. М.Г. Воронков, Т.А. Кочина, Г.С. Елисеев // ФХС. 2012. Т. 38. № 6. С. 921-925
2. Пат. 2476436 Рос. Федерация №2012102525/04. Комплексные соединения германия с аминокислотами и карбоновыми кислотами/ Исаев А.Д., Манашеров Т.О., Амбросов И.В., Мателю С.К. ; заявл. 25.01.12 ; опубл. 27.02.13, Бюл. №6. 29 с.
3. В.П. Барышок, Н.Т.З. Взаимодействие гидрата 1-герматранола с карбоновыми кислотами // Физика и химия стекла. 1995. Т. 32. №. 4. С.152-155

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

БОРАТЫ $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4\text{Er}^{3+}$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$: ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
 Демина С.В.^{1,2}, Шаблинский А.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Бирюков Я.П.¹, Поволоцкий А.В.⁴, Колесников И.Я.³, Филатов С.К.²

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

²Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³Ресурсный центр СПбГУ «ОЛМИВ», Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

demina.sofiya@bk.ru

Поиск новых высокоэффективных люминофоров в системе $\text{REE}_2\text{O}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$ на сегодняшний день является актуальной задачей. Допированные бораты этой системы являются хорошими люминофорами для применения в LED дисплеях [1].

При медленном охлаждении от температуры 1350 °С были получены монокристаллы боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$, относящихся к семейству $A_3\text{REE}_2(\text{BO}_3)_4$, где $A = \text{Ca, Sr, Ba}$, а $\text{REE} = \text{Y, Ln, Bi}$ [1–5]. Также было проведено допирование бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ по формуле: $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$).

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ впервые уточнена в анизотропном приближении методом рентгеноструктурного анализа до значения R -фактора $R = 0.037$. Оба бората кристаллизуются в ромб. синг., пр. гр. $Pnma$. Параметры элементарной ячейки бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$: $a = 7.708(2)$, $b = 16.614(6)$, $c = 8.943(2)$ Å, $V = 1145.3(4)$ Å³, а бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$: $a = 7.701(2)$, $b = 16.517(5)$, $c = 8.985(3)$ Å, $V = 1143.0(4)$ Å³, $Z = 4$.

Кристаллические структуры данных боратов содержат плоские треугольные радикалы BO_3 , предпочтительно ориентированные в плоскости bc . В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур для $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$. Коэффициенты термического расширения бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ при температуре 25 °С: $\alpha_a = 14.1(2)$, $\alpha_b = 6.0(7)$, $\alpha_c = 12.4(1)$, $\alpha_v = 32.5(3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. При температуре приблизительно 600 °С происходит изгиб на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры. Коэффициенты термического расширения бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ при температуре 25 °С: $\alpha_a = 10.5(9)$, $\alpha_b = 13.0(1)$, $\alpha_c = 12.9(5)$, $\alpha_v = 36.4(5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. При температуре приблизительно 700 °С также происходит изгиб на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры.

Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые измерялись при помощи спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3. Узкие полосы в спектральной области 350–550 нм соответствуют прямому возбуждению ионов эрбия. Широкая полоса в области 300–350 нм – накачка через матрицу.

1. Хамаганова Т.Н. Особенности структур и свойства боратов щелочноземельных и редкоземельных металлов // Известия Академии Наук. 1995. С.187-200.

2. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф. и др. Результаты рентгеновской дифракции и пространственная группа смешанных боратов $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17. №. 4. С. 341-343.

3. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and

thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ // Z. Kristallogr. 2013, P. 436-443.

4. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V. et al. Novel $Sr_3Bi_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // Solid State Sciences. 2017. P. 1-19.

5. Shablinskii A.P., Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V. et al. A novel thermally stable $Ba_3Bi_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ red phosphor for solid state lighting application. Journal of Luminescence // Journal of Luminescence. 2019. P.116714

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №18-03-00679).

3D-ПЕЧАТЬ КОРУНДОВЫМИ ПАСТАМИ

Долгин А.С.¹, Богданов С.П.², Макогон А.И.^{1,2}

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

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

Санкт-Петербург, Россия

dolgin.andrey@inbox.ru

На сегодняшний день 3D-печать керамикой является активно развивающимся направлением, позволяющим достигнуть новых качеств материала и развивать новые направления. В работах академика В.Я. Шевченко предложена идея использования керамических материалов с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для условий экстремальных нагрузок [1]. Создать такие материалы возможно только с использованием 3D печати.

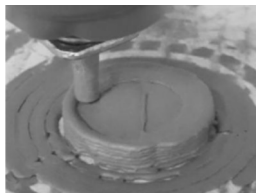
Оксид алюминия является одним из самых распространённых керамических материалов. Главным недостатком изготовления изделий из корунда, является его высокая температура спекания (1800°C). Для снижения температуры спекания корундовых изделий используют порошки со спекающими добавками. Основываясь на работе [2], в качестве спекающих добавок были выбраны соли Ti и Mn.

В качестве материалов для 3D-печати в работе использованы керамические пасты – шликер, представляющие собой смесь порошков корунда разного состава с парафином. Содержание парафина в шликере 15 %.

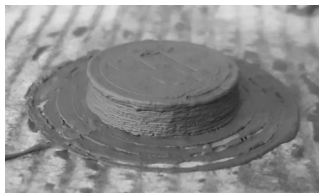
Разработанный экструдер для печати керамикой состоит из подогреваемого резервуара, поршня и системы шестерёнок, которые с помощью двигателя от 3D-принтера приводят поршень в действие.

Были напечатаны тестовые образцы: диски диаметром 20 мм, высотой – 3,5-5,4 мм (рисунок 1б), а так же коробочка квадратного сечения со стороной 17 мм и толщиной стенки 4 мм (рисунок 1в). Образцы печатали на 3D-принтере с диаметром сопла 2 мм, при температуре экструдера 60 °C, со скоростью 20 мм/мин.

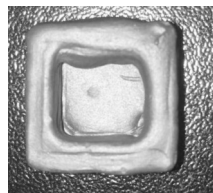
Полученные после печати изделия по своим свойствам ничем существенно не отличаются от заготовок, получаемых традиционными методами шликерного литья. Поэтому их дальнейшую обработку проводили по традиционной технологии: сушка заготовок (медленный нагрев до 200 °C) и последующее спекание сырца (температура спекания 1410 °C и выдержка 2 часа).



а – 3D-печать изделий



б - напечатанный диск



в – напечатанная коробочка

Рисунок 1. Печать восковым шликером на 3D-принтере и напечатанные образцы

1. В.Я. Шевченко, М.М. Сычев, А.Е. Лапшин, Л.А. Лебедев. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузжений. *ФиХС* 2017, т. 43, №6, С. 88-91

2. Павлушкин Н.М. Спечённый корунд, М.: Гос. Изд-во по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961, - 195 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Al_2O_3 МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Ерофеев М.Е., Чукин А.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
erofeevmark.e@gmail.com*

Функциональные характеристики покрытий из оксида алюминия Al_2O_3 известны уже достаточно давно. Покрытия из $\alpha-Al_2O_3$ обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая твердость, химическая инертность и термостойкость. Известны различные способы синтеза однофазных $\alpha-Al_2O_3$ покрытий при температурах, превышающих 700 °С [1]. В последнее время интерес исследователей вызывает возможность получения подобных материалов при низких температурах (около 500 °С и ниже) [2,3]. Однако, низкотемпературный синтез – это не простая задача, требующая контроля как фазообразования, так и микроструктурных характеристик образующихся кристаллитов [2].

В зависимости от условий получения Al_2O_3 может существовать в различных кристаллических и аморфных модификациях. При температурах 400-500 °С получают тонкие пленки оксида алюминия в аморфном состоянии. В случае физического синтеза кристаллизация пленки достигается путем бомбардировки поверхности низкоэнергетическими ионами. При определенном уровне энергетического воздействия формируется кристаллическая фаза $\gamma-Al_2O_3$. При более высоких температурах (700-800 °С) возможно появление $\alpha-Al_2O_3$ [4]. Возникающие при этом кристаллиты сильно текстурированы и имеют вид крупных клиновидных кристаллов α -фазы в объеме γ -фазы.

При увеличении энергии ионов сопровождения снижается температура формирования кристаллитов α -фазы, из-за возрастающей дефектности кристаллической решетки и увеличения микронапряжений, что вызывает

рекристаллизацию покрытия. В то же время уменьшается размер кристаллитов α -фазы. При этом существует некоторая критическая величина размера кристаллита, при достижении которой формирование γ -фазы становится более выигрышным из-за различия в поверхностной энергии.

Подобную конкуренцию α - и γ -фаз на начальном этапе фазообразования позволяет избежать использование подслоя из оксида хрома Cr_2O_3 , являющегося изоструктурным кристаллографическим шаблоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом пленки, нанесенные на зародышевые слои хрома, имеют столбчатую структуру и состоят из кристаллического α -оксида алюминия с сильной текстурой по плоскостям (300) [3].

Очевидные трудности при низкотемпературном синтезе α -фазы Al_2O_3 , могут быть минимизированы, если мы способны в достаточной мере контролировать процесс фазообразования и рекристаллизации, а также оценивать физические характеристики кристаллитов. Современные возможности рентгеновской дифрактометрии позволяют эффективно решать эти задачи в многофазных образцах с сильной текстурой и присутствием аморфной компоненты.

В настоящей работе мы использовали методы рентгеновской дифрактометрии для идентификации фазового состава и определения микрохарактеристик покрытий Al_2O_3 полученных реактивным испарением и осаждением в условиях интенсивной низкоэнергетической ионной бомбардировки. Фазовый анализ показал наличие в покрытии смеси α - и γ -фаз Al_2O_3 (рис. 1).

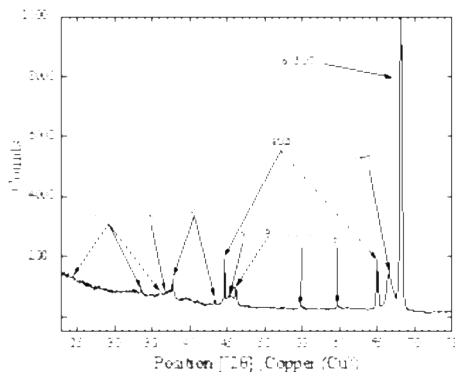


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы

Из-за того, что пленка синтезировались в неравновесных условиях, интенсивности и положения рефлексов фаз несколько отличаются от табличных данных, что говорит о формировании искаженных кристаллитов с сильной текстурой. Тем не менее, использование полнопрофильного анализа Ритвельда [5] позволило получить удовлетворительные фазовые модели соответствующих покрытий и разделить вклады от α - и γ -фаз Al_2O_3 , а также определить размеры областей когерентного рассеяния, микронапряжений и коэффициентов текстурирования.

1. Muller J., Schierling M., Zimmermann E., Neuschütz D. Chemical vapor deposition of smooth $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ films on nickel base superalloys as diffusion barriers // Surface and Coating Technology. 1999. Vol.

120-121. p.16-21.

2. Gavrilov N.V., Kamenetkikh A.S., Tretnikov P.V., Chukin A.V. Ion assisted deposition of α - Al_2O_3 coatings by anodic evaporation in the arc discharge // Surface and Coating Technology. 2018. Vol. 337. №.8. p. 453-460.

3. Pedersen K., Bøttige J. r, Sridharan M., Sillassen M., Eklund P. Texture and microstructure of Cr_2O_3 and $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2010.Vol. 518. №. p. 4294-4298.

4. Zywitzki O., Hoetzsch G., Fietzke F., Goedicke K. Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al_2O_3 layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 82. p.169-175.

5. Hill R. J. and Howard C. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // Journal of Applied Crystallography. 1987. Vol. 20. Iss. 6. p. 467-474.

РАЗРАБОТКА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА И ТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Ершов В.А., Арбенин А.Ю., Данилов С.Е., Петров А.А.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

valentin.ershov2015@yandex.ru

Литий-серные аккумуляторы - одно из возможных прорывных решений в области современной энергетики. К примеру, удельная емкость серы составляет порядка 1678 миллиампер-часов на грамм, а, лучшие катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов - порядка 220-260 миллиампер-часов на грамм, то есть увеличение ёмкости более, чем на 500%.

Однако у них два основных недостатка. Первый недостаток заключается в том, что сера вымывается из катодного материала, что существенно уменьшает с каждым циклом запасаемую ёмкость. Вторая важная проблема - образование дендритов, что приводит к короткому замыканию аккумулятора.

На данный момент, обе эти проблемы не решены эффективно до конца, в научных статьях отсутствуют данные, демонстрирующие уровень решений, достаточный для реального промышленного применения.

Один из способов, описанный в научных статьях, для предотвращения образования дендритов - создание полимерных цепей, которые будут мешать вымываться сере и мигрировать к литиевому аноду. Другой способ - изготовление не целькового литиевого электрода, а диспергированного лития в композиционном анодном материале.

Преимущество нашего решения в том, что, во-первых, мы можем создать композиционный анодный материал с участием оснований Шиффа, где пришитая карбоксигруппа будет “улавливать” из раствора литий, не давая ему образовывать дендриты.

Такой материал не запатентован для данных целей, а его потенциал применения для решения схожих задач показан в статье [1]. При этом данный полимерный материал может сохранять свою электрохимическую стабильность больше, чем 1000

циклов заряда-разряда.

Во-вторых, мы будем защищать катодный материал при помощи технологии молекулярного наслаивания, то есть проводить инкапсуляцию катода. При этом, данный способ не только не запатентован, но и отсутствует в литературе, ближайший аналог - технология CVD для инкапсуляции перовскитов. При этом технология молекулярного наслаивания обладает преимуществом за счёт большей точности в нанесении слоёв, а также в больших возможностях для контроля процесса, при этом получают плотные кристаллические плёнки.

Таким образом, нет ни патентных, ни литературных данных по двум способам защиты электродных материалов, имеющих больший потенциал по сравнению с существующими аналогами.

На данный момент обе эти проблемы не решены до конца, в научных статьях нет данных, демонстрирующих уровень решений, достаточный для реального промышленного применения.

Преимущество нашего решения состоит в том, что, во-первых, мы можем создать композитный анодный материал с участием оснований Шиффа, где присоединенная карбоксильная группа будет «улавливать» литий из раствора, не давая ему образовывать дендриты.

Такой материал не запатентован для этих целей, и его возможности для решения подобных задач показаны в статье [2]. Более того, этот полимерный материал может сохранять свою электрохимическую стабильность в течение более 1000 циклов заряда-разряда.

Во-вторых, мы защитим катодный материал с помощью технологии молекулярного наслаивания, то есть герметизируем катод. Эта технология имеет преимущество в большей точности при нанесении слоёв, а также в больших возможностях управления процессом, что позволяет получать плотные кристаллические пленки.

1. Zhi Wei Seh, Weiyang Li, Judy J. Cha, Guangyuan Zheng, Yuan Yang, Matthew T. McDowell, Po-Chun Hsu & Yi Cui// Nature Communications volume 4, Article number: 1331 (2013)

2. S. A. Samokhvalova, V. A. Ershov, D. A. Lukyanov, P. S. Vlasov, O. V. Levin// Russian Journal of General Chemistry, 89/4, (2019).С.152-155.

Работа выполнена при поддержке Фонда Содействия Инновациям, конкурс УМНИК-Роснано-ТЕХНОКРАТ (проект №№У-64565).

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Me = Sr; Pb) МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ

Ершов Д.С.¹, Погодина К.С.², Синельщикова О.Ю.¹, Беспрозванных Н.В.¹

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

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

ershov.d.s@yandex.ru

Легированный различными металлами или оксидами металлов Bi_2O_3 образует большое количество твердых растворов, имеющих высокую ионную и смешанную

проводимость [1], данные материалы могут найти применение в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). При рассмотрении потенциального использования керамики на основе Bi_2O_3 в ТОТЭ, были исследованы двухслойные электролиты, состоящие из тонкого слоя диоксида циркония на материалах на основе Bi_2O_3 . Удельные мощности подобных двухслойных электродов могут быть на несколько сотен процентов больше (более 670 %), чем у аналогичных полностью циркониевых конструкций, что делает их получение перспективной задачей. Одним из основных недостатков висмутатов, препятствующих их применению в данных устройствах, является недостаточная стабильность в присутствии топливных газов.

По результатам [2] наиболее стабильным в восстановительной среде из кристаллизующихся в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) изоструктурных ромбоэдрических твердых растворов, проявляющих высокую кислород-ионную электропроводность, являлся сложный висмутат стронция.

Наравне с электрофизическими свойствами, материалы в исследуемых системах представляют интерес в качестве композитных фотокатализаторов способных инициировать разложение красителей под действием видимого света [3]. Для повышения эффективности фотокатализа за счет увеличения удельной поверхности, в качестве альтернативы традиционному твердофазному методу синтеза, зачастую применяют методы "мягкой химии", одним из которых является пиролиз органо-солевых композиций [4].

Целью данного исследования являлся синтез новых перспективных керамических материалов, кристаллизующихся в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$), методом пиролиза органо-солевых композиций, определение плюсов и минусов данного метода в сравнении с традиционным твердофазным, а также изучение влияния параметров получения на свойства получаемых композитов.

В качестве реагентов при синтезе использовались растворы нитрата висмута (III) марки «о.с.ч.», нитрата железа (III), нитрата стронция и нитрата свинца марки «ч.д.а.», а также лимонной кислоты или маннита в качестве топлива. Исходные композиции выпаривались в термостате при 80°C до получения ксерогеля, а затем и подвергались термической обработке в диапазоне температур $590 - 800^\circ\text{C}$ в зависимости от выбранного состава образца. Повторные обжиги производились с промежуточным перетираем и прессованием и осуществлялись для совершенствования кристаллической структуры образующихся фаз.

Состав синтезированных образцов, формирующихся в разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$; $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследуемых тройных систем, на различных стадиях синтеза исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на дифрактометре ДРОН-3М, съемку производили на CuK_α -излучении. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных PDF-2.

В точке $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$ была получена однофазная керамика, соответствующая твердому раствору на основе соединения $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ (по данным порошковой дифракционной картотеки PDF, 41-405), поэтому для синтеза трехкомпонентного композита был выбран разрез $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Основными фазами, формирующимися в данном разрезе при содержании Fe_2O_3 5 и 10 мол.%, являются соединения $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ (41-405) и силленит $\text{Pb}_{25}\text{FeO}_{40}$ (46-416).

Технологии для решения задач современного материаловедения

В разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ при содержании Fe_2O_3 0 мол.% удалось получить однофазный ромбоздрический твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417), а при увеличении содержания Fe_2O_3 до 25 и 45 мол.%, основными фазами являлись BiFeO_3 (14-181) и силленит $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (46-416).

Фотокаталитическую активность исследовали в реакции разложения метиленового оранжевого (МО). Значение светопропускания фиксировалось с помощью спектрофотометра ПФ-5400. Полученные составы проявили фотокаталитическую активность под воздействием видимого и ближнего ультрафиолетового света. Образцы, полученные пиролизом цитратно-нитратных композиций, показали более высокий уровень деградации красителя МО, чем образцы того же состава, синтезированные ранее твердофазным методом. Также, установлено, что увеличение содержания Fe_2O_3 ведёт к уменьшению фотокаталитической активности материалов. Так, в разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ минимальный уровень красителя: $C/C_0 = 0.35$ показала керамика на основе твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ не содержащая железа, а в разрезе $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ минимальный показатель C/C_0 равный 0.1 также показало соединение $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$.

1. Sammes, N. M. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity / N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger // Journal of the European Ceramic Society. –1999. –V.19 – P.1801-1826.
2. Fung, K. Z. Thermodynamic and kinetic considerations for Bi_2O_3 -based electrolytes / K. Z. Fung, H.D. Baek, A. V. Virka // Solid State Ionics. –1992. –V.52 – P.199-211.
3. Wang Y. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites under visible light / Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai, M. Luo, L. Zhao // Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 189-190. P. 473-481.
4. Deganello F. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach / F. Deganello, G. Marci, G. Deganello // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. P. 439-450.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ на 2019-2021гг. № 19-33-90226 (Аспиранты).

КОМПЛЕКСЫ ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ С ПИРОМЕЛЛИТАТАМИ БИОМЕТАЛЛОВ

Завьялова Д.А.^{1,2}, Кондратенко Ю.А.¹, Кочина Т.А.¹

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

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

Санкт-Петербург, Россия

Starshova18@gmail.com

В современном мире биологически активные вещества играют все более значимую роль в таких областях, как медицина, микробиология и сельское хозяйство. В связи с этим одной из наиболее важных задач научного сообщества является поиск новых потенциально биологически активных веществ широкого спектра действия. При этом биологически активные вещества должны обладать низкой токсичностью и быть экологически безопасными для окружающей среды. К таким веществам относятся соединения класса атранов. Атраны – это органические,

элементоорганические и координационные производные триэтанолamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ и его структурных аналогов (гидроксиалкиламинов) би- или трициклического строения, содержащих трансаннулярную донорно-акцепторную связь $N \rightarrow \text{Э}$. Многолетние исследования атранов показали, что они являются иммуномодуляторами, адаптогенами, а также оказывают ростостимулирующее действие [1]. Атраны нашли широкое применение в медицине и сельском хозяйстве (препарат трекрезан (крезацин), мивал и др.). К атранам относятся: протатраны, металлатраны и гидрометаллатраны. Гидрометаллатраны представляют собой координационные соединения гидроксиалкиламинов с солями металлов. Благодаря содержанию сразу трех активных компонентов – биометалла, биоактивных анионов и малотоксичных гидроксиалкиламинов гидрометаллатраны обладают ярко выраженной биологической активностью. Гидрометаллатраны являются потенциальными донорами микробиоэлементов, основой металлоферментов. В ряду гидрометаллатранов выявлены антитоты смертельных и тяжелых отравлений этиловым спиртом и угарным газом [2, 3]. Кроме того, известно применение гидрометаллатранов в качестве катализаторов, в частности, в реакциях окисления циклоалканов пероксидом водорода [4].

Целью данной работы является получение и исследование гидрометаллатранов на основе комплексов гидроксиалкиламинов с солями пиромеллитовой кислоты (пиромеллитатов). В качестве исходных гидроксиалкиламинов были выбраны трис(2-гидроксиэтил)амин (TEA), трис(гидроксиметил)аминометан (TRIS) и трис(2-гидроксипропил)амин (TPA).

Пиромеллитовая кислота (PMA) или 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота является четырехосновой ароматической карбоновой кислотой. Благодаря содержанию четырех карбоксильных групп PMA является перспективным лигандом для получения металлорганических каркасных структур (MOFs). MOFs представляют собой координационные полимеры, решетчатая структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных органическими лигандами. MOFs относятся к быстро растущей области супрамолекулярной химии и материаловедения благодаря их структурному разнообразию и потенциальному применению в таких областях, как адсорбция/разделение газов, катализ, оптика, и др.

Мы предполагаем, что взаимодействие гидроксиалкиламинов с пиромеллитатами переходных биометаллов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)) приведет к формированию координационных полимеров. В литературе известны MOFs на основе комплексов Cu(II) пиромеллитатов с TEA – 2Dкоординационного водорастворимого полимера $Cu_2(\mu-H_2TEA)_2\{\mu_3-Na_2(H_2O)_4\} \cdot (\mu_6-PMA)_n \cdot 10nH_2O$ (рис. 1а) и 1Dкоординационного полимера $[Cu_2(H_3TEA)_2(\mu_4-PMA)]_n$ (рис. 1 б) [5].

Для получения ранее неизвестных MOFs мы синтезировали ряд солей пиромеллитовой кислоты по известной методике, основанной на получении водных растворов натриевых солей PMA (Na_4PMA) с последующим добавлением водных растворов неорганических солей - $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnCl_2$ при молярном соотношении реагентов 1:2 для получения солей состава $[M_2(PMA) \cdot mH_2O]_n$. Продукты реакции были выделены в виде осадков, отфильтрованы, промыты водой и высушены на воздухе.

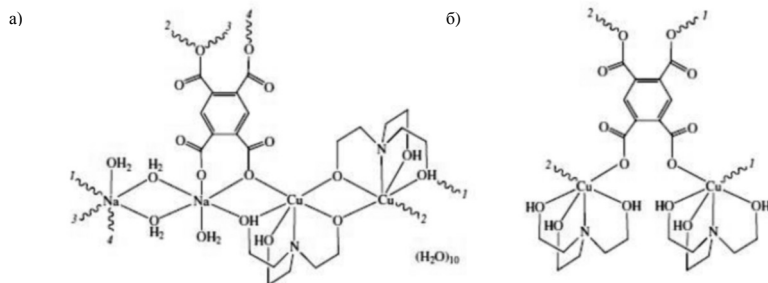


Рис. 1. Строение координационных полимеров на основе комплексов ТЕА с пиромеллитатом меди (II): а) $\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{TEA})_2\{\mu_3\text{-Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\mu_6\text{-PMA})_n \cdot 10n\text{H}_2\text{O}$ и б) $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{TEA})_2(\mu_4\text{-PMA})]_n$ [5].

Выбор ионов металлов обусловлен тем, что Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), относятся к эссенциальным микроэлементам, которые необходимы в ничтожных количествах для поддержания процессов жизнедеятельности, роста и развития живого организма. Например, медь встречается в дофамине-β-гидроксилазы, кобальт входит в состав витамина В, никель содержится в крови в виде комплексов с гистамином и альбуминами.

На втором этапе были подобраны условия для проведения реакций с гидроксисиланами. Было обнаружено, что водная среда является наиболее подходящим растворителем для получения Cu(II) и Co(II) комплексов с TRIS и TPA. Реакции проводили как при соотношении 1:2, так и 1:3 (в случае комплексов с TRIS). Дополнительно в реакционную среду вводили NaOH (при 0.4 мол. соотн. к соли). Целевые продукты были выделены в виде окрашенных порошков медленным упариванием растворителя при комнатной температуре. В данный момент исследуется состав и строение синтезированных соединений методами ИК, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. Атраны – новое поколение биологически-активных веществ // Вестник Российской академии наук. 2010. Т. 80. № 11. С. 985-992.

2. М. Г. Воронков, Г. А. Кузнецова, А. Ю. Федорин [и др.]. Цинксодержащий антидот отравления этанолом и способ лечения с его использованием. Патент РФ, №2418580. 20.05.2011, Бюл. №14.

3. М. Г. Воронков, А. Ю. Федорин, А. В. Машанов [и др.]. Антидот монооксида углерода и способ его применения. Патент РФ, №2425676. 10.08.2011, Бюл. № 22.

4. Alexander M. Kirillov, Marina V. Kirillova, Armando J.L. Pombeiro, Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes // Coordination Chemistry Reviews. 2012. N 256. P. 2741– 2759.

5. Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Naukka, M. N. Kopylovich, A. J.L. Pombeiro, Copper(II) coordination polymers derived from triethanolamine and pyromellitic acid for bioinspired mild peroxidative oxidation of cyclohexane // Journal of Inorganic Biochemistry. 2008. N 102. P. 1190–1194.

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

Технологии для решения задач современного материаловедения
ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кондратенко Ю.А.

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

kondratencko.iulia@vandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – это соли, состоящие из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов и переходящие в жидкое состояние при температуре до 100 °С. ИЖ привлекают большое внимание в качестве альтернативы традиционным органическим растворителям из-за их уникальных свойств. Среди этих свойств выделяют ионную проводимость, низкую летучесть, высокую химическую и термическую стабильность, низкую горючесть и электрохимические свойства [1]. ИЖ принято разделять на две большие группы: апротонные (АИЖ) и протонные (ПИЖ). В последние годы большинство исследований было сосредоточено на АИЖ. Однако ПИЖ стали выделять из-за их низкой стоимости, легкости синтеза и биодеструкции.

Среди ПИЖ особо следует выделить протонные алканоламмониевые ионные жидкости (ПААИЖ), образующиеся взаимодействием соответствующего гидроксикаламина с протонной кислотой в среде полярного растворителя. Особый научный интерес представляет применение ПААИЖ в биохимии и молекулярной биологии в качестве буферов. Исходные алканоламины, такие как трис(2-гидроксиэтил)амин, трис(гидроксиметил)аминометан, бис-(2-гидроксиэтил)амино-трис(гидроксиметил)метан входят в группу буферов Гуда. ИЖ буферы Гуда – это новый класс ИЖ с собственной буферной емкостью в физиологическом диапазоне pH для биологических исследований.

В данной работе была получена серия ПААИЖ на основе трис(2-гидроксиэтил)аммониевых (ТЕА), трис(гидроксиметил)метил аммониевых (TRIS) и трис(2-гидроксипропил)аммониевых (ТРА) солей биологически активных карбоновых кислот для изучения их буферной активности в реакциях радиомечения пептидов изотопом галлия-68.

Целевые соединения были получены взаимодействием соответствующих гидроксикаламинов с карбоновыми кислотами в спиртовой среде и выделены в виде порошков или вязких маслянистых жидкостей. Состав и строение ТЕА, TRIS и ТРА солей был подтвержден данными ЯМР (^1H , ^{13}C), ИК спектроскопии и элементного анализа. Проведено сравнительное исследование их термической устойчивости. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции изучена конформация катионов ТЕА, TRIS и ТРА. Катионы трис(2-гидроксиэтил)аммония в основном характеризуются трициклической *эндо*-конформацией. В редких случаях наблюдается бициклическая *эндо-экзо*-конформация [1]. Для катионов TRIS характерны три различные конформации: «плоскостная», «экзо»- и редкая «эндо-экзо»-конформация. Среди них «плоскостная» конформация, в которой три гидроксиметильные группы лежат в плоскости четвертичного атома углерода, является наиболее распространенной [2]. В случае солей трис(2-гидроксипропил)аммония вероятность образования бициклической *эндо-экзо*-конформации существенно возрастает по сравнению с ТЕА солями благодаря наличию трех дополнительных метильных групп.

Противомикробная активность синтезированных ТЕА, ТРА и TRIS солей была изучена по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium tuberculosis* и грибам *Candida albicans*, *Aspergillus niger*. Несмотря на сходство строения катионной части (ТЕА, TRIS, ТРА), природа катиона оказывает существенное влияние на характер противомикробной активности гидроксикалциаммониевых солей.

Впервые была показана эффективность применения ТЕА, TRIS и ТРА солей в качестве буферов в реакциях радиомечения пептидов изотопом галлия-68. Результаты показали, что исследуемые соли оказались более перспективными буферами по сравнению с буфером НЕРЕС для получения меченных изотопом галлия-68 пептидов. Эффективность солей была показана в условиях как высокотемпературного, так и низкотемпературного радиомечения [3,4].

1. V.S. Fundamensky, T.A. Kochina, Y.A. Kondratenko, A.A. Zolotarev, Yu.G. Vlasov, I.S. Ignatyev. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction // Journal of Molecular Liquids. 2017. Vol. 230. P. 113–120.

2. Yu.A. Kondratenko, A.A. Nikonorova, A.A. Zolotarev, V.L. Ugolkov, T.A. Kochina. Tris(hydroxymethyl)methyl ammonium salts of biologically active carboxylic acids. Synthesis, properties and crystal structure // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1207. 127813.

3. D. Antuganov, V. Timofeev, K. Timofeeva, Y. Antuganova, Y.A. Kondratenko. Evaluation of Protic Ionic Liquids Based on Triethanolammonium and Tris(hydroxymethyl)methylammonium Salts as Buffers for ⁶⁸Ga-Radiolabelling of PSMA-HBED-CC // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. P. 12524–12527.

4. D. Antuganov, M. Nadporojskii, D. Sysoev, S. Shatik, Y. Kondratenko, Alkanolammonium Protic Ionic Liquids for Low Temperature ⁶⁸Ga- Radiolabeling of DOTA- Functionalized Compounds // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 10953-10957.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00033).

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

ПОЛУЧЕНИЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

Кудряшова Ю.С.¹, Здравков А.В.¹, Абиев Р.Ш.^{1,2}

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

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

Санкт-Петербург, Россия

kadulinajul@mail.ru

Допированный ионами редкоземельных элементов иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) проявляют интенсивные люминесцентные свойства и обладают стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной устойчивостью, высокой теплопроводностью, стойкостью к деформации и окислению, а также низкой электропроводностью. Благодаря этому такие материалы могут использоваться в качестве активных сред в твердотельных лазерах, оптоволоконных

Технологии для решения задач современного материаловедения

телекоммуникационных системах, катодных трубках, томографах, люминесцентных дозиметрах, детекторах и дисплеях. В связи с этим исследованием, направленные на выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый размер частиц люминофора, являются весьма актуальными.

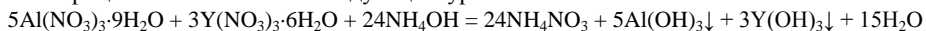
Методы синтеза гранатов достаточно разнообразны, однако каждый из них имеет свои достоинства и существенные недостатки. Поэтому разработка новых методов синтеза гранатов, позволяющих снизить температуру обработки и контролировать размеры частиц, имеет важное значение.

Одна из новых идей для синтеза таких веществ заключается в использовании микрореактора со свободно сталкивающимися струями на стадии соосаждения гидроксидов, что интенсифицирует данный процесс и после термической обработки смеси гидроксидов позволяет получать ультрадисперсные оксидные наночастицы.

Сочетание большой кинетической энергии струй реакционных растворов с очень малым реакционным объёмом делает микрореакторные подходы незаменимыми для получения новых веществ и материалов с ценными функциональными свойствами. Они способны создавать область сверхбыстрого микросмешения, длительность которого составляет порядка миллисекунд. Этот эффект объясняется высокой интенсификацией процесса перемешивания по сравнению с обычными типами реакторов, и тем более с традиционным соосаждением гидроксидов. В микрореакторах со свободно сталкивающимися струями концентрация рассеянной кинетической энергии в месте, где встречаются две струи реагентов, чрезвычайно высока. В случае процедуры соосаждения этот подход позволяет синтезировать наночастицы гидроксидов с меньшими размерами, чем при использовании традиционного метода. Это, в свою очередь, открывает возможность после дополнительной термической обработки получать ультрадисперсные наночастицы простых и сложных оксидов с высокой морфологической однородностью и узким распределением по размерам.

В данной работе описанный выше микрореакторный подход был использован для синтеза наночастиц иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), и проведены исследования их структурных и морфологических особенностей.

Процесс можно описать следующим уравнением:



Состав исходных растворов представлен в таблице 1. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака разной концентрации.

Таблица 1. Состав исходных растворов при синтезе образцов 1-4.

№ образца	Расходы растворов, мл/мин	$m(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, г/ $m(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, г/ $m(H_2O)$, г	$m(NH_4OH)$, г/ $m(H_2O)$, г
1	200	9.375/5.745/100	4.2/100
2	200	9.375/5.745/100	6.2/100
3	500	9.375/5.745/100	4.2/100
4	500	9.375/5.745/100	6.2/100

Для получения смеси гидроксидов в микрореактор со свободно сталкивающимися струями через сопла подавали водные растворы нитратов иттрия, алюминия и аммиака с расходами 200-500 мл/мин. При столкновении струй в центре

Технологии для решения задач современного материаловедения

аппарата образовывалась устойчивая жидкостная пелена, в которой происходило интенсивное перемешивание растворов. Суспензия с образовавшимися частицами аморфных гидроксидов иттрия и алюминия сливалась из реактора в приемную емкость. На следующем этапе полученную суспензию сушили, а затем прокаливали до 1000-1250 °С и анализировали. Необходимо отметить, что величина расходов растворов не оказывала заметного влияния на конечный продукт. Этот вопрос еще следует изучить более подробно в дальнейшем. Исследование морфологии образцов говорит о наличии в них как малых, так и больших агломератов, размер которых находится на уровне 200 нм – 200 мкм (рис. 1а-в).

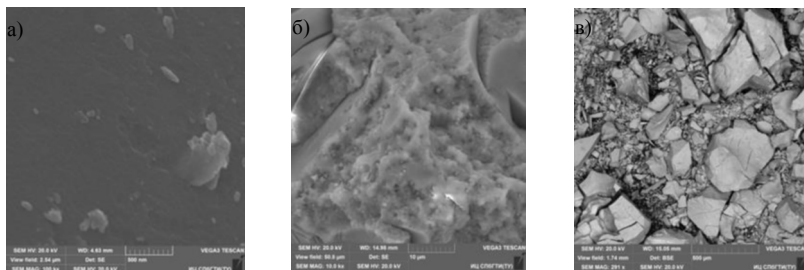


Рис. 1. Микрофотографии образца 4 при разном увеличении

Таким образом, методом соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в МРСС и последующей термообработкой до 1000-1100 °С (и выдержкой при указанной температуре в течение 10 минут) получены образцы ИАГ. На получение образцов в МРСС при расходе 200 мл/мин было затрачено менее 1 минуты. Был проведен комплексный термический анализ порошков прекурсоров. Было показано, что двукратный избыток количества осадителя критически необходим для формирования фазы ИАГ. Методом РФА было установлено, что формирование кристаллической структуры граната завершается при 1100 °С, а в интервале 1000-1100 °С полностью удаляются примеси других фаз.

Работа выполнена в рамках Государственного задания.

УТОЧНЕНИЕ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

Ломакин М.С.^{1,2}, Проскурина О.В.^{1,3}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
lomakinmakariv@gmail.com

В настоящее время среди сложных оксидов со структурой пирохлора весьма активно изучаются тройные системы вида $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Me}'\text{O}_x\text{-Me}''\text{O}_y$ (Me' и/или Me'' - d-элемент). Большое разнообразие сочетаний элементов и широкие области варьирования состава стимулирует изучение перспективных для практической

реализации физико-химических свойств пирохлоров, содержащих висмут и d-элементы. В связи с этим актуальными являются задачи установления областей устойчивости фазы пирохлора в различных оксидных системах при различных температурах и определения вида функциональных зависимостей физико-химических свойств фазы пирохлора от состава.

Работа направлена на уточнение области устойчивости фазы пирохлора переменного состава (далее BFWO) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ в гидротермальных условиях при $T=200$ °С. В работе [1] методом гидротермального синтеза была впервые получена и структурно охарактеризована фаза BFWO (номер в CSD - 1961005) в составе двухфазных композитов BFWO/ Bi_2WO_6 и BFWO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Были определены составы фазы BFWO в двухфазных смесях, что позволило приближенно охарактеризовать границы (в данном случае толщину) области устойчивости этой фазы как со стороны Fe_2O_3 , так и со стороны Bi_2O_3 , хотя характерная длина этой области осталась неизвестной. В работе [2] было установлено, что рН гидротермального флюида заметно влияет как на состав продуктов реакции после гидротермальной обработки, так и на морфологические и размерные параметры нанокристаллов на основе фазы BFWO. Было определено, что получить фазу BFWO заданного состава в виде однофазного образца можно только при рН гидротермального флюида, равном 4. Этот результат можно распространить на любую другую область фазовой диаграммы в рассматриваемой тройной оксидной системе, т.е. условием сохранения состава, заложенного по синтезу, в условиях методов "мягкой химии" будет являться установление определённого рН (~ 4), предшествующее термообработке.

В настоящей работе в качестве синтетического подхода использовалась методика, отработанная в [2]. Была получена серия многофазных образцов, состав которых лежит за границей области устойчивости фазы BFWO, но вблизи этой границы, а также серия однофазных образцов, состав которых лежит внутри области устойчивости фазы BFWO. Комплексом методов физико-химического анализа были установлены состав, структура, морфология, средние размеры частиц и кристаллитов полученных образцов. Валовые составы всех полученных в работе образцов в пределах погрешности соответствуют составам, заложенным по синтезу. Дальнейшие исследования полученных однофазных образцов будут посвящены установлению зависимостей комплекса физико-химических свойств, в частности оптических, магнитных, транспортных и фотокаталитических, фазы BFWO от её состава.

1. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. Hydrothermal Synthesis, Phase Formation and Crystal Chemistry of the pyrochlore/ Bi_2WO_6 and pyrochlore/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composites in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ System // Journal of Solid State Chemistry. 2020. V. 282. Art. 121064.

2. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the composition of the pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. V. 11. №. 2. P. 246–251.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016).

Технологии для решения задач современного материаловедения
ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАММОНИЕВЫЕ СОЛИ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

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

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

Санкт-Петербург, Россия

makovskai_olya@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития современной науки и техники являются исследования в области ионных жидкостей (ИЖ). Интерес к этому классу соединений связан в первую очередь с их уникальными физико-химическими свойствами и экологической безопасностью, отвечающей требованиям «зеленой» химии. Ионные жидкости представляют собой огромный класс веществ - низкотемпературных ($T_{пл} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$) расплавов солей, содержащих объемные органические катионы. ИЖ нелетучи, малотоксичны, негорючи, устойчивы по отношению к высоким температурам и различным химическим веществам, в широком интервале температур остаются в жидком состоянии, являются отличными растворителями для различных химических соединений. Представляет интерес применение ИЖ в роли катализаторов и реакционных сред при получении органических, металлорганических и полимерных соединений, электролитов в электрохимии, гальванических элементов, экологически безопасных растворителей и экстрагентов, в частности катионов металлов [1].

Некоторые гидроксиалкиламмониевые соли являются представителями класса протонных ИЖ (ПИЖ). В частности, к ним относятся трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли (ТЕА соли) карбоновых кислот. ТЕА соли легко образуются взаимодействием трис(2-гидроксиэтил)аммина с карбоновой кислотой в среде полярного растворителя. Рентгеноструктурные исследования этих солей показали, что в катионах трис(2-гидроксиэтил)аммония три гидроксильные группы окружают аммонийный атом водорода с образованием трех внутримолекулярных водородных связей (структура «трехлепестковый бутон») (рис. 1а). Благодаря своему трициклическому строению ТЕА соли также широко известны как протатраны – представители класса атранов. Многолетние фармакологические исследования этого класса соединений под руководством академика М.Г. Воронкова позволили открыть лекарственный препарат адаптогенного и иммуномодулирующего действия трекрезан на основе трис(2-гидроксиэтил)аммониевой соли 2-метилфеноксиуксусной кислоты (рис. 1 б), разрешенный к применению на территории РФ [2].

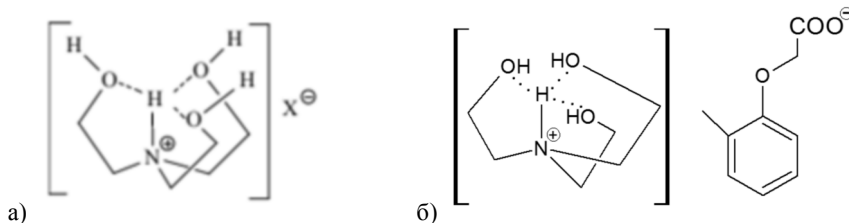


Рисунок 1. Строение а) ТЕА солей (протатранов) и б) 2-метилфеноксиацетата трис(2-гидроксиэтил)аммония (трекрезан)

Технологии для решения задач современного материаловедения

В Лаборатории кремнийорганических соединений и материалов ИХС РАН исследования протатранов и их аналогов активно продолжаются. В частности, недавно синтезирован и охарактеризован широкий ряд новых представителей протатранов, которые относятся к классу ПИЖ – трис(2-гидроксиэтил)аммониевых, трис(гидроксиметил)метил аммониевых и трис(2-гидроксипропил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот [3]. Впервые было показано, что гидроксиалкиламмониевые соли являются перспективными буферными системами для проведения реакций радиомечения пептидов изотопом галлия-68 [4]. Таким образом, синтез и исследование новых гидроксиалкиламмониевых солей является перспективным направлением для получения биологически активных веществ и ПИЖ уникального строения.

В связи с этим целью настоящей работы является получение новых протонных ионных жидкостей на основе малоизученного гидроксиалкиламина - *N,N,N',N'*-тетраakis(2-гидроксиэтил)этилендиамина (THEED). Благодаря содержанию двух аминогрупп, каждая из которых связана с двумя гидроксиэтильными группами (рис. 2а), следует ожидать, что катионы THEED солей будут характеризоваться протатрановой структурой. В литературе практически отсутствует информация о получении и строении THEED солей. Известно лишь о взаимодействии THEED с солями некоторых металлов с образованием комплексов, обладающих ярко выраженной противомикробной активностью [5].

В данной работе для получения ранее неизвестных THEED солей были выбраны следующие кислоты: бензойная, коричная, салициловая, 2-метилфеноксиуксусная, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная, фталевая, терефталевая, пиромеллитовая, янтарная, яблочная, малоновая и щавелевая. Взаимодействие THEED с карбоновыми кислотами было исследовано в среде метанола при соотношении реагентов 1:2 (для одноосновных кислот), 1:1 (для двухосновных). Только в случае пиромеллитовой кислоты соотношение реагентов составило 2:1. Схема реакции представлена на рисунке 2. Продукты реакции были выделены в виде вязких маслянистых жидкостей или порошков после упаривания растворителя при пониженном давлении. Состав и строение продуктов реакции в данный момент устанавливается с помощью методов ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии и элементного анализа.

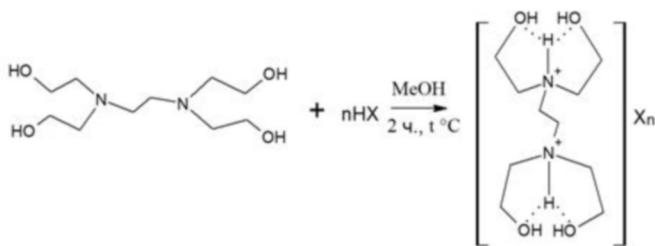


Рис. 2. Схема синтеза THEED солей карбоновых кислот ($n = 1, 2$ за исключением реакции с пиромеллитовой кислотой)

1. Чабаква А.К., Щепетова Е.В., Абдурахманова Н.М. Ионные жидкости в органическом синтезе//Успехи современного естествознания. 2018. № 12. Ч. 1. С. 216-226.

2. Воронков М.Г., Расулов М.М. Трекрезан – родоначальник нового класса адаптогенов и

3. Kondratenko Y.A., Nikonorova A.A., Zolotarev A.A., Ugolkov V.L., Kochina T.A. Tris(hydroxymethyl)methyl ammonium salts of biologically active carboxylic acids. Synthesis, properties and crystal structure // Journal of Molecular Structure 2020 V. 1207. №127813.

4. Antuganov D., Nadporojskii M., Sysoev D., Shatik S., Kondratenko Y. Alkanolammonium Protic Ionic Liquids for Low Temperature 68Ga- Radiolabeling of DOTA- Functionalized Compounds // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 5. P.10953-10957.

5. Kumar R., Obrai S., Kaur A., Hundal M.S., Meehnan H., Jana A.K. Synthesis, crystal structure investigation, DFT analyses and antimicrobial studies of silver(I) complexes with N,N,N',N''-tetrakis(2-hydroxyethyl/propyl)ethylenediamine and tris(2-hydroxyethyl)amine // New Journal of Chemistry. 2014. V.38. P.1186-1198.

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

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛЛАТА КАЛЬЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Tm^{3+}

Марьин А.П., Марьина У.А., Воробьев В.А.

ООО НПФ «ЛЮМ», Ставрополь, Россия

kosmostech@vandex.ru

Люминесцентные материалы широко используются во многих областях современной науки и техники. Интерес представляют также инфракрасные (ИК) люминофоры, излучающие в диапазоне 1000-2000 нм при возбуждении в области 790-980 нм [1]. Материалы с такими свойствами применяют для создания невидимых глазу защитных меток, маркеров, в качестве фотопреобразователей, активных сред для лазеров, поэтому актуальность их исследования не вызывает сомнения.

Коллективом авторов разработана методика синтеза и исследованы свойства ИК-люминофора на основе галлата кальция $CaGa_2O_4$, активированного редкоземельными ионами Tm^{3+} . В качестве исходных компонентов использовали особо чистые материалы: карбонат кальция $CaCO_3$, оксид галлия Ga_2O_3 , оксид тулия Tm_2O_3 . Ионы активатора Tm^{3+} вводили в шихту в виде раствора нитрата тулия в концентрациях от $5 \cdot 10^{-2}$ до 5 мол.%. Синтез экспериментальных образцов проводился в высокотемпературной печи твердофазным способом на воздухе при температуре 1250 °С в течение 18 часов. Исследования показали, что при возбуждении $CaGa_2O_4:Tm^{3+}$ излучением с длиной волны 790 и 812 нм возникает ИК-люминесценция в областях 790-805, 1370-1550, 1600-2000 нм (рис. 1). Люминесценция в этих полосах обусловлена переходами электронов в ионах Tm^{3+} из возбужденного состояния в основное: излучение в полосе 790-805 нм с максимумом на длине волны 792 нм соответствует переходу $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, в области 1350-1550 нм с максимумом на длине волны 1470 нм соответствует переходу $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, в области 1600-2000 нм с максимумом на длине волны 1745 нм соответствует переходу $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (рис. 2, а). Диапазон 1350-2000 нм широко используется в современных оптоволоконных линиях передачи данных [2], поэтому излучение в этой области представляет научный интерес.

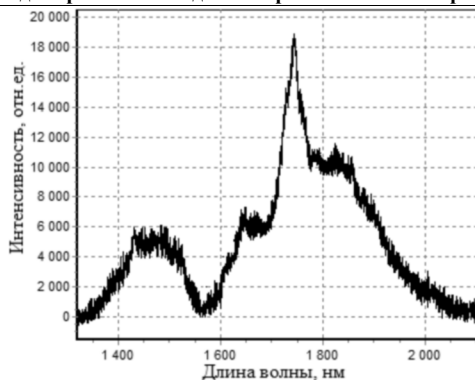


Рис. 1. Спектр люминесценции $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}$ в полосе 1350-2000 нм при возбуждении лазером с длиной волны 790 нм.

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации активатора в полосах 792 нм и 1745 нм приведена на рисунке 2, б. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при концентрации тулия 0,5 мол. %.

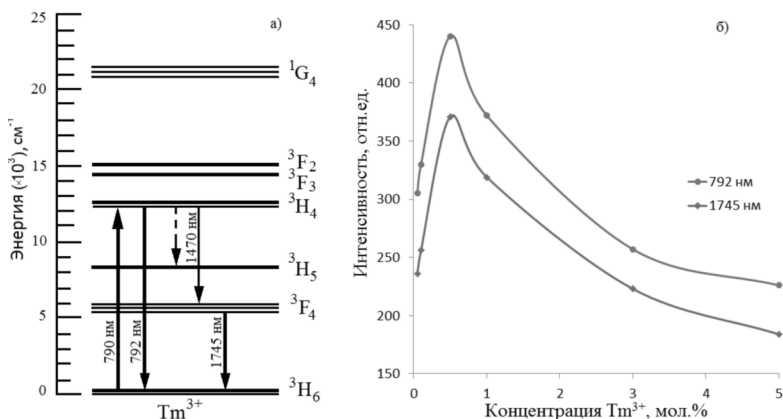


Рис. 2. а) – Диаграмма переходов в ионах Tm^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 790 нм; б) – Зависимость интенсивности люминесценции $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}$ от концентрации активатора.

Полученные люминесцентные составы на основе галлата кальция CaGa_2O_4 , активированного редкоземельными ионами Tm^{3+} , обладают свойствами, которые могут найти практическое применение, поэтому исследования в этой области будут продолжены.

1. U.A. Mar'ina, V.A. Vorob'ev, A.P. Mar'in IR luminescence of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}$ excited by 940 and 980 nm radiation // Modern Electronic Materials. 2020. V. 6(1). P.31-36.

2. Кавецкая И.В., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю., Шульгин В.А. Источники излучения для волоконно-оптических линий связи: Учебно-методическое пособие. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. - 35 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ

ГИДРОКСИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ РАДИОМЕЧЕНИЯ ПЕПТИДА
ПСМА-11 ИЗОТОПОМ ^{18}F

Антуганов Д.О.¹, Надпорожский М.А.¹, Шатик С.В.¹, Кондратенко Ю.А.²

¹Российский научный центр радиологии и хирургических технологий имени академика А.М. Гранова
Минздрава России (РНЦРХТ), Санкт-Петербург, Россия

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

Разработка радиофармпрепаратов (РФП) на основе изотопа фтор-18 является одним из наиболее перспективных направлений в диагностике методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). По сравнению с другими радиоизотопами, применяемых в ПЭТ, изотоп ^{18}F обладает рядом преимуществ, среди которых относительно большой период полураспада (110 мин) и наименьший пробег позитронов в ткани, что обеспечивает максимальное пространственное разрешение. Ранее нами было установлено, что протонные ионные жидкости на основе солей триэтанолamina (ТЭА) и трис-2-гидроксиэтиламина (ТРИС) являются эффективными буферными агентами для хелатирования изотопа ^{68}Ga к пептиду PSMA-NBED-CC с ациклическим хелатором, используемым в ПЭТ-диагностике рака предстательной железы [1]. Помимо этого, высокие выходы были достигнуты при радиомечении хелаторов и пептидов с циклическим хелатором DOTA (DOTA- 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота) [2]. Основные недостатки применения РФП на основе изотопа ^{68}Ga связаны с $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ генераторами, которые могут обеспечить не более 4-5 клинических доз за один синтез, а также с относительно короткий период полураспада ^{68}Ga (68 минут), поэтому перспективным направлением в ПЭТ является разработка РФП на основе изотопа [^{18}F], который обладает наиболее подходящими для ПЭТ характеристиками.

Цель данной работы заключалась в исследовании буферных свойств гидроксилалкиламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот в реакциях радиомечения хелатора NBED, а также пептида ПСМА-11 изотопом ^{18}F .

Для получения данного РФП проводят реакцию радиомечения предшественника NBED-CC комплексом $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$. Для получения оптимального выхода реакции важно подобрать подходящую буферную систему, в которой протекает реакция.

Реакции радиомечения проводили по стандартной методике: 3 мкл раствора AlCl_3 (NaAc 0.1 М рН = 4) загружали в 2 мл пробирку, и далее добавляли 100 мкл 0.05 М водного раствора гидроксилалкиламмониевой соли, 100 мкл растворителя и 10 мкл водного $[\text{Al}^{18}\text{F}]$ -фторида. После образования комплекса $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$, к реакционной смеси добавляли 20 мкл предшественника NBED (0.5 мг/мл), нагревали при 50 °С в течение 20 мин и определяли выход радиомечения методом радио-ТСХ.

В качестве буферных систем применялись соли на основе ТЭА, N-фенилдиэтанолamina (ФДА), трис(гидроксиэтил)аминометана (ТРИС) и триизопропанолamina (ТПА). Из результатов скрининга 87 ионных жидкостей мы установили, что РХВ более 95% достигается при использовании следующих солей в качестве буферов: ТЭА бензоат, и ТПА хлоркрезоксиацетат, крезоксиацетат, циннамат. Для всех остальных солей выходы оказались значительно меньше. При

Al¹⁸F-радиоимечении пептида ПСМА-11 выходы реакции составляли не менее 40% при массе предшественника всего 40 мкг. Таким образом, можно сделать вывод, что соли ТЭА и ТПА, обладают большим потенциалом для радиоимечения пептида ПСМА-11 изотопом ¹⁸F. В настоящий момент проводятся исследования по автоматизации разработанной методики для получения РФП ¹⁸F-ПСМА-11 на автоматическом модуле синтеза.

1. Antuganov D., Timofeev V., Timofeeva K., Antuganova Y., Kondratenko Yu.A. Evaluation of Protic Ionic Liquids Based on Triethanolammonium and Tris(hydroxymethyl)amino-methylammonium Salts as Buffers for ⁶⁸Ga-Radiolabelling of PSMA-HBED-CC // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. P. 12524-12527.

2. Antuganov D., Nadporojskii M., Sysoev D., Shatic S., Kondratenko Yu.A. Alkanolammonium Protic Ionic Liquids for Low Temperature ⁶⁸Ga- Radiolabeling of DOTA- Functionalized Compounds // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 10953-10957.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00033).

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ

Павлушков П.И., Масленникова Т.П.

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

В настоящее время актуален вопрос об использовании соединений с нанотрубчатой морфологией в качестве катализаторов и сорбентов, благодаря их развитой поверхности, а также в качестве армирующих добавок и матриц для расплавов солей, радионуклидов и прочих веществ.

Целью работы является синтез и исследование нанотрубчатых материалов на основе гидросиликата никеля, а также формирование на их основе пористых композитов.

Для проведения работы по получению и изучению наноструктурированных материалов были синтезированы химически и структурно-однородные гидросиликатные нанотрубки состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Гидросиликат никеля получали в гидротермальных условиях при 400 °С, 70 МПа в среде водного раствора NaOH с концентрацией 1.5 масс. %. Продолжительность синтеза 24 часа. В качестве исходных компонентов использовали смесь NiSiO₃ и Ni(OH)₂ с соотношением NiO₂:SiO₂=3:2 [1]. По окончании синтеза продукты гидротермальной обработки отмывали от щелочных компонентов методом декантации и проводили их сушку в термостате. Затем подтверждали состав образцов с помощью РФА, химического анализа и микроскопического анализа, определяя состав, форму и размеры синтезированных образцов. Термические свойства гидросиликатных наночастиц были исследованы с помощью комплексного термического анализа.

По результатам рентгенофазового анализа РФА установлено, что образцы представляют собой гидросиликат никеля со структурой пекораита. По результатам

ПЭМ установлено, что нами были получены наночастицы с морфологией типа «свиток». Размеры наносвитков составляли: длина 150-300 нм, внешний диаметр 15-25 нм, внутренний 5-12 нм. Результаты ДСК/ТГ анализа согласуется с данными термического анализа природного пекораита [2] и синтетических нанотрубок [3]. Полученные образцы были запрессованы в таблетки в цилиндрических пресс-формах при давлении 4–6 МПа.

В рамках данного исследования была изучена каталитическая активность образцов и изменение фазового состава при длительной температурной обработке. На основании данных экспериментов было установлено, что при термообработке образцов в течение 1 часа разложение нанотрубок начинается уже при температуре 550 °С. Каталитическую активность полученных образцов в реакциях окисления СО ($C_0=2$ об. % +98 об. % воздуха) и H_2 ($C_0=3$ об. % +97 об. % воздуха) исследовали на проточных установках. Объем гранул спрессованного пекораита фракции 0,5-2 мм составил 3 и 4 см³ соответственно; расход газовой смеси V-3,3 см³/с. На кривых производительности окисления можно отметить наличие гистерезиса. Максимальная производительность окисления H_2 и СО достигается при одинаковой температуре.

Материалы на основе гидросиликатов никеля могут использоваться в промышленном катализе, сорбции, а также в качестве нанокompозитной матрицы для хранения РАО.

1. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 99-107.

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

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

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

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН TiO_2/Gd_2O_3 И $TiO_2/Gd_2O_3/Ag$

Паромова А.А., Сеницына А.А.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург,
Россия*

aaaromova@mail.ru

Оксид титана(IV) является одним из самых распространенных фотокатализаторов. Вместе с тем, эффективность фотокаталитических реакций с его участием лимитируется высокой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон-дырка и нечувствительностью к видимому свету. Для расширения оптического диапазона на видимую область спектра, а также для снижения возможности рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, часто

применяется легирование TiO_2 наночастицами меди, серебра, золота, сульфидов кадмия и меди(I). За последние 15 лет был опубликован ряд сообщений о применении лантаноидных элементов в качестве легирующих добавок к TiO_2 [1,2] и было показано, что использование в качестве легирующей добавки гадолиния, имеющего наполовину заполненный 4f-подуровень, приводит к увеличению фотокаталитической активности TiO_2 .

Целью данной работы является разработка метода синтеза $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ материалов и установление корреляций между составом и строением материалов и их каталитическими свойствами в реакции фотодегradации метилового оранжевого.

Установлено, что отжиг волокон целлюлозы, последовательно обработанных спиртовыми растворами тетра-н-бутоксидом титана, нитрата гадолиния и нитрата серебра, приводит к формированию пористых волокнистых материалов состава $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, характеризующихся высокой удельной поверхностью, что делает их весьма перспективными для использования в качестве катализаторов. Каталитические свойства образцов исследовались в модельных реакциях фотодегradации метилового при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм.

В работе представлены результаты исследования влияния температуры (диапазон 500-950 °C), продолжительности (20-60 мин) отжига и концентрации реагентов на фазовый состав, размер кристаллитов, степень кристалличности образцов. Типичные дифрактограммы образцов представляют собой серии ярко выраженных дифракционных рефлексов, характерных для поликристаллических материалов, содержание кристаллической фазы составило 20%. $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ – пики, соответствующие анатазу, при 2θ равном 25.3 (101), 48.1° (200), рутилу при 27.4 (110), 35.9 (101), 41.1 (111) и 54.3° (211), оксиду гадолиния кубической сингонии при 28.6 (222), 32.5 (400), 47.6 (440) и 56.4° (622). В дифрактограммах $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ также присутствуют пики, соответствующие рефлексам серебра при 2θ равном 38.1 (111), 44.5 (200), 64.4 (220) и 78.0° (311), что доказывает кубическую кристаллическую структуру металла. По данным СЭМ волокна состоят из кристаллитов, при этом средний размер кристаллитов анатаза составил 22,7 нм, рутила – 21,8 нм, Gd_2O_3 – 23,3 нм, серебра – 33,8 нм.

Оптимальными условиями для получения образцов, проявляющих каталитические свойства, являются: время отжига 40 мин при температуре 750 °C, содержание Gd_2O_3 – не более 5%, содержание серебра 0,2%. Введение Gd_2O_3 при прочих равных экспериментальных условиях приводит к увеличению фотокаталитической активности TiO_2 в реакции дегradации метилового оранжевого в 1.25 раза, в то время как дополнительное легирование частицами серебра – в 1,40 раза.

1. Weber A.S., Grady A.M., Koodali R.T. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts // Catal. Sci. Technol. 2012. № 2. P.683-693.

2. Xu A.W., Gao Y., Liu H.Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles // J. Catal. 2002. V. 207. № 2. P.151-157.

Технологии для решения задач современного материаловедения
ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ПРОВОДИМОСТЬ
МЕХАНОКОМПОЗИТОВ «ИОННАЯ СОЛЬ – КЛИНОПТИЛОЛИТ»

Патенюк Т.П., Дабижа О.Н.

Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, Россия
laperdina.lapi@yandex.ru

Цеолиты представляют собой кристаллические водные алюмосиликаты, структуры которых содержат однородные поры молекулярных размеров, вмещающие слабо связанные с каркасом различные катионы и молекулы воды. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что мало влияет на алюмосиликатный жесткий каркас. При этом электрические свойства цеолита полностью будут определяться ионами металлов. При выдерживании обезвоженных кристаллов во влажной атмосфере происходит их регидратация. При этом электропроводность минерала в зависимости от степени их гидратации может быть либо ионной, либо ионной и протонной одновременно. Однако проводимость цеолитов невелика и для ее повышения целесообразно увеличивать концентрацию подвижных частиц и концентрацию дефектов структуры, модифицируя поверхность минерала механохимическим методом ионными солями [1].

Цель настоящей работы: исследование влияния влажности воздуха на транспортные свойства твердых электролитов «ионная соль-клиноптилолит». Механокомпозиты синтезировали совместной механоактивацией (МА) смеси воздушно-сухой тонкодисперсной фракции ($r < 50$ мкм) клиноптилолит-стильбитовой (I) породы Холинского и клиноптилолитовой (II) породы Шивиртуйского месторождений и K_2HPO_4 , $KHSO_4$ при массовом соотношении (1:1); (2:1) и (3:1) в течение 3 и 5 минут в истирателе вибрационном ИВЧ-3. Наименование образцов, принятое в настоящей работе, включает тип породы, условное обозначение ионной соли («с» - K_2HPO_4 ; «d» - $KHSO_4$), соотношение в массовых частях соли и цеолита и длительность МА в минутах. Например, П-d50-3 - композит, полученный из клиноптилолитовой породы и $KHSO_4$ в соотношении соль: цеолит равном 1:1, а длительность механосинтеза – 3 минуты.

Максимальную гигроскопическую влажность образцов (W, %) определяли согласно ГОСТ 28268. Таблетки из механокомпозитов диаметром 16 мм и толщиной 3– 4 мм получали методом сухого прессования на лабораторном прессе ИП – 1А – 1000. Электропроводность механокомпозитов измеряли с помощью тераомметра Е6-13А, в качестве охранного и измерительного использовали медный и графитовые электроды соответственно. Объемную электропроводность плоского образца рассчитывали по формуле:

$$\sigma_V = \frac{4l}{\pi d^2 R_V},$$

где l – толщина образца; R_V – объемное сопротивление образца; d – величина, определяемая по формуле:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2},$$

где d_1 – диаметр измерительного электрода, d_2 – внутренний диаметр охранного электрода. Влажность воздуха регулировали в эксикаторах с серной кислотой разной

Технологии для решения задач современного материаловедения

концентрации. Образцы помещали в эксикатор и выдерживали в нем в течение часа, далее измеряли сопротивление тераомметром Е6-13А. Влажность воздуха в эксикаторе контролировали с помощью измерителя влажности и температуры ИВТМ-7 М.

На рисунке 1 приведены результаты измерения гигроскопической влажности для 10 исследуемых образцов. Выявлено, что с увеличением времени МА гигроскопическая влажность образцов снижается в диапазоне от 3 до 37 % для образцов на основе KHSO_4 , однако для образцов на основе K_2HPO_4 наблюдается обратная зависимость вследствие высокой гигроскопичности соли.

Анализ рисунка 1 показал, что механокомпозиты на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (I) отличаются более высокими значениями гигроскопичности в связи с высокой удельной поверхностью ($S_{уд}=1820 \text{ см}^2/\text{г}$) цеолитовой породы Холинского месторождения. Уменьшение содержания соли в композите приводит к снижению влажности. Среди исследуемых образцов наибольшими значениями гигроскопической влажности отличаются образцы на основе KHSO_4 .

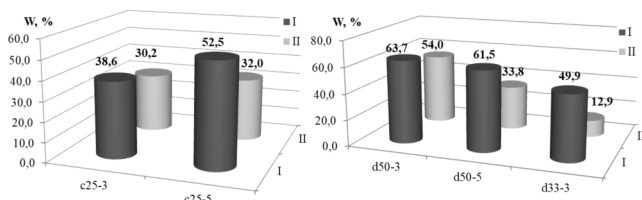


Рис. 1. Максимальная гигроскопическая влажность природных цеолитов, модифицированных K_2HPO_4 и KHSO_4 .

На рисунке 2 показано влияние влажности воздуха на проводимость твердых электролитов «ионная соль-клиноптилолит».

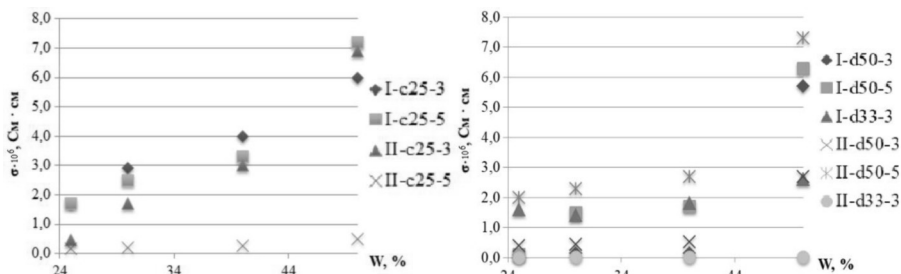


Рис. 2. Зависимость объемной электропроводности природных цеолитов, модифицированных K_2HPO_4 и KHSO_4 , от относительной влажности воздуха.

Установлено, что с увеличением влажности воздуха от 25 до 50 % электропроводность композитов на основе K_2HPO_4 возрастает в среднем на 38-99 %, а на основе KHSO_4 – на 66-93 %. Увеличение длительности механоактивации обуславливает структурно-химические преобразования, приводящие к увеличению и уменьшению проводимости композитов на основе клиноптилолит-стильбитовой и

клиноптилолитовой пород соответственно.

$$\sigma[\text{I-c25-3}] < \sigma[\text{I-c25-3}];$$

$$\sigma[\text{I-d50-3}] < \sigma[\text{I-d50-5}];$$

$$\sigma[\text{II-c25-3}] > \sigma[\text{II-c25-5}];$$

$$\sigma[\text{II-d50-3}] < \sigma[\text{II-d50-5}].$$

Транспортные свойства исследуемых механокомпозитов зависят, очевидно, и от соотношения соль : цеолит: $\sigma[\text{I-d50-3}] > \sigma[\text{I-d33-3}]; \sigma[\text{II-d50-3}] > \sigma[\text{II-d33-3}]$.

Найдено, что наиболее высокие значения проводимости и, одновременно высокая гигроскопическая влажность, характерны для образцов: I-d50-5; I-c25-5. Таким образом, увеличение влажности воздуха в диапазоне от 25 до 50 % способствует повышению электропроводности механокомпозитов на основе клиноптилолитовых пород и K_2HPO_4 или KHSO_4 на 38-99 %. Выявлено, что перспективно применять эквивалентное соотношение соль: цеолит для получения материала с улучшенными транспортными свойствами.

1. Барышников С.В. Влияние типа иона на диэлектрические свойства клиноптилолита // Современные наукоемкие технологии. 2004. № 6. С. 26-27.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРА ТРЕНИЯ

Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

e.v.pogoreltsev@yandex.ru

Сегментированные полиуретанмочевины (СПУМ) относятся к числу наиболее универсальных полимерных материалов. Особенностью их строения является наличие в полимерной цепи чередующихся гибких и жестких сегментов, что и позволяет варьировать свойства таких материалов в широком диапазоне. Важнейшим преимуществом СПУМ является неплохая износостойкость в условиях абразивного изнашивания. Известно, однако, что возможности повышения абразивной стойкости указанных материалов в традиционном виде ограничены их структурными особенностями [1-2].

Большие возможности для регулировки описанных выше характеристик полимеров предоставляются при введении неорганических наполнителей, способных играть роль эффективных модификаторов трения. Однако, ввод такого рода наполнителей может приводить к снижению уровня прочностных свойства полимерных материалов, что может оказывать негативное влияние на их износостойкость [3].

Цель работы – исследование возможности повышения абразивной стойкости СПУМ при оптимизации их трибологических и физико-механических свойств путем введения в материал модификатора трения.

В качестве основы полимерного связующего был выбран уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ. В качестве отвердителя использовали 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан. В качестве наполнителей использовали стеарат кальция (CaSt_2) с размером частиц $5\div 20$ мкм. Соотношения между исходными компонентами системы отверждения СКУ-ПФЛ-100 и получение образцов соответствовало

методике, приведенной в работе [4]. Стеарат кальция вводили в пределах 0-10 % масс.

Механические испытания образцов полученных материалов проводили на испытательной машине INSTRON 3365 при температуре (25 ± 1) °C согласно ISO 37–2013. Абразивный износ (V) определяли на абразивном тестере GT-7012-D согласно ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85.

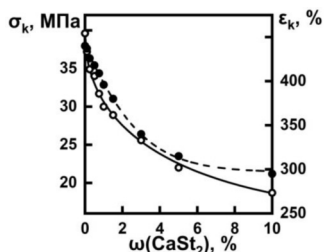


Рис. 1. Изменение прочности (—) и критической деформации (---) полученных материалов от содержания стеарата кальция.

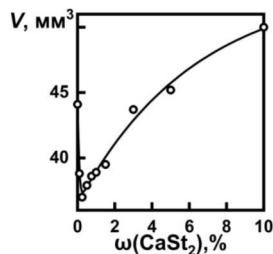


Рис. 2. Изменение объемного износа полученных материалов от содержания стеарата кальция.

Введение в состав полиуретанмочевин порошкообразных наполнителей, способных играть роль модификаторов трения, оказывает прямое воздействие на их важнейшие характеристики. Как видно из рис. 1, повышение содержания наполнителя в СПУМ ведет к последовательному снижению уровня прочности и критических деформаций при разрыве, что можно объяснить образованием малопрочных агломератов стеарата кальция различного размера. Такие агломераты являются причиной формирования дефектной структуры материала. При наложении растягивающего напряжения, агрегаты из «слипшихся» микрочастиц легко разрушаются и начинают действовать как концентраторы напряжений [5].

На рис. 2 видно, что изменение объемного износа от содержания стеарата кальция характеризуется экстремальной зависимостью. Введение стеарата кальция в состав от 0.1 до 0.25 % масс. приводит к снижению объемного износа, при этом минимум наблюдается при содержании стеарата кальция 0.25 % масс. Это можно объяснить тем, что такое небольшое количество порошкообразного наполнителя оказывает незначительное влияние на прочностные характеристики материала и играет роль внутренней смазки. Дальнейшее увеличение содержания стеарата кальция приводит к возрастанию объемного износа материала и при содержании стеарата кальция 5-10 % масс. объемный износ становится выше по сравнению с материалом без модификатора. Это связано с тем, что введение большего количества порошкообразного наполнителя приводит к резкому ухудшению деформационно-прочностных характеристик материала и нарушению надмолекулярной структуры полимерной матрицы, что в свою очередь приводит к снижению когезионной прочности.

Таким образом, установлено наличие экстремальной зависимости объемной степени износа сегментированных полиуретанмочевин от количества введенного стеарата кальция. Оптимальное содержание такого модификатора находится примерно на уровне 0.25 % масс.

1. Sonnenschein M. F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. – New York: John Wiley & Sons. 2014. 432 p.
2. Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. – Springer Science & Business Media. 2011. 280 p.
3. Abdelbary A. Wear of polymers and composites. - Amsterdam: Woodhead Publishing. 2015. 208 p.
4. Senichev V. Y., Pogoreltsev E. V. The relationship between abrasive wear behavior and chemical structure of polyurethane urea elastomers // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1399. ID 044006.
5. Волкова Е. Р. Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 53-58.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК».

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МИКРОСМЕШЕНИЯ В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ

Сироткин А.А.^{1,2}, Абиев Р.Ш.^{1,2,3}

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

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

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
jobsirotkinaa@gmail.com

Одно из перспективных направлений синтеза функциональных материалов с заданными размерными и структурными характеристиками – разработка новых процессов и оборудования. К числу таких процессов относится «растворный» синтез при условиях, обеспечивающих высокое качество микросмешения, например, в микрореакторах со сталкивающимися струями (МРСС, рис. 1).

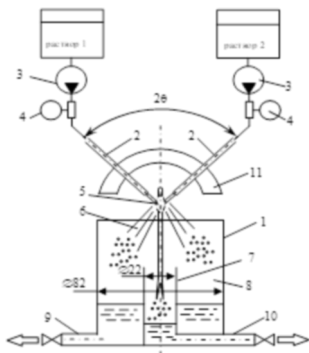


Рис. 1. «Бескорпусной» МРСС для исследования микроперемешивания: 1 – корпус МРСС; 2 – сопла; 3 – насосы; 4 – расходомеры; 5 – зона столкновения струй; 6 – зона разлета брызг; 7 – сборник проб в центре; 8 – кольцевая зона для сбора жидкости из брызг; 9, 10 – патрубки для отбора проб.

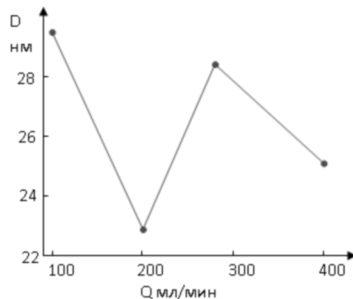


Рис. 2. Зависимость размера частиц GdFeO₃ от расхода растворов в микрореакторе со сталкивающимися струями.

Технологии для решения задач современного материаловедения

Ранее показано [1], что интенсивное микросмешение (со скоростью диссипации энергии более 10^4 Вт/кг) с последующей термообработкой позволяет получить нанокристаллический феррит висмута BiFeO_3 без примесей других фаз, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (без образования муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ или силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, имеющего место при гидротермальном синтезе). Аналогичные результаты достигнуты при синтезе еще нескольких видов оксидных материалов. Актуальным является вопрос о связи между условиями и параметрами микросмешения, с одной стороны, и их влиянием на размеры формируемых в МРСС кристаллических частиц или их прекурсоров (гидроксидов).

Полученные в предыдущих работах результаты нуждаются в объяснении с точки зрения влияния гидродинамических условий синтеза на размеры частиц, получаемых непосредственно после «мокрой» фазы процесса. В частности, необходимо было найти объяснение таким факторам, как влияние расхода струй и температуры растворов на размеры получаемых частиц [3].

Цель данной работы – исследование интенсивности микросмешения в МРСС, с оценкой влияния микросмешения на размеры формируемых наночастиц. Для достижения этой цели проведены экспериментальные исследования в «бескорпусном» МРСС с дифференциальным отбором проб [2] (рис. 1) с использованием йодид-иодатной методики. В ходе исследований в МРСС с диаметром сопел 1 мм получены зависимости: распределение массы проб по центральной и периферийной зонам, влияние расхода в струях на качество микросмешения. Показано, что при расходе более 100 мл/мин массовая доля в центральной зоне составляет около 20%, а микросмешение в ней от 6 до 12 раз лучше, чем в периферийной. Этот эффект связан с ухудшенным смещением брызг, попадающих в кольцевую зону. Обнаружено наличие нескольких оптимумов по расходу, первый из которых приходится на 200-300 мл/мин, второй – на 700-100 мл/мин. Первый из них коррелирует с данными по размерам частиц феррита гадолиния, полученного в МРСС [3], представленными на рис. 2, где при 200 мл/мин получены частицы с минимальными размерами. Проведенные нами расчеты позволили определить влияние на качество микросмешения расходов струй и температуры растворов, влияющей на их вязкость.

Одним из привлекательных вариантов применения микроаппаратов для синтеза наноразмерных оксидных материалов является микрореактор со сталкивающимися струями (МРСС). Ранее в МРСС были синтезированы наночастицы, BiFeO_3 и GdFeO_3 со средним размером менее 50 нм и 30 нм соответственно (рис. 3).

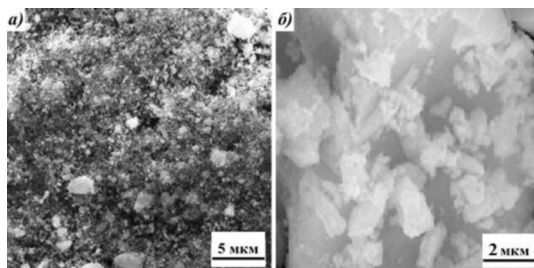


Рис. 3. Микрофотографии образцов, синтезированных в МРСС, с последующей термообработкой: а) GdFeO_3 [3]; б) BiFeO_3 [1].

1. O.V. Proskurina, R.S. Abiev, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor//Chem. Eng. Proc. 143 (2019) 107598 DOI: 10.1016/j.cep.2019.107598
2. R.S. Abiev, A.A. Sirotkin. Influence of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Microreactors with Free Impinging Jets//Fluids 2020, 5, 179; doi:10.3390/fluids5040179
3. Албади Я., Сироткин А. А., Семенов В. Г., Абиев Р. Ш., Попков В. И. Синтез суперпарамагнитных наночастиц GdFeO₃ с использованием микрореактора со свободно сталкивающимися струями// Известия Академии наук. Серия химическая, 2020, № 7. 1290–1295.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № № 20-63-47016).

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВУХЪЯДЕРНЫХ АЗОЛОВ

Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Жилинская М.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
yuliya_butina@mail.ru*

Появление новых видов и повышение резистентности бактерий и вирусов требуют разработки современных функциональных материалов. Создание антибактериальных средств, как и любых других фармацевтических препаратов, – это долгий и дорогостоящий процесс. В связи с этим перед трудоемким синтезом следует проанализировать фундаментальную зависимость «структура – свойство». В настоящее время разработан ряд программ, находящихся в открытом доступе в сети Internet и позволяющих по заданной структурной формуле молекулы спрогнозировать ее биологические и антибактериальные свойства, а также предсказать возможную токсичность. К таким программам относятся PASS [1], GUSAR [2] и Anti-Bac-Pred [3].

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны 1,3-тиазол- и 1,3,4-тиадиазолсодержащие двухъядерные диамины, в которых гетероциклические фрагменты связаны метильным, этильным, этильным, пропильным и бутильным спейсерами (Рис. 1).

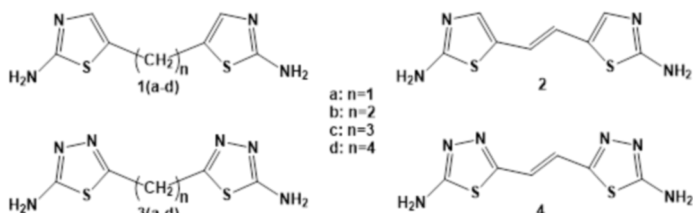


Рис. 1. Структуры исследованных соединений

С использованием вышеназванных программ нами был выполнен прогноз биологической и антибактериальной активности объектов исследования, который показал, что соединение 1a может являться антагонистом фактора роста инсулина с вероятностью 98,6 %, молекулы 1b-d, 2 гипотетически могут обладать свойствами ингибитора карбоксипептидазы, причем вероятность этого уменьшается от 86,5 % до 84,2 % в ряду 1b > 2 > 1c > 1d. Молекулы 3a, 3b и 4 с большой вероятностью могут

Технологии для решения задач современного материаловедения

выступить в роли ингибиторов АТФ-азы, в то время как 3с может быть использован как антидиабетик, а 3d – в качестве мукомебранного протектора, который выполняет защитную функцию слизистых оболочек организма, что становится очень актуальным в связи со сложившейся в мире эпидемиологической обстановкой.

Бистиазолы (1a-d, 2) потенциально могут проявлять противомикробную активность по отношению к грамположительным бактериям *Clostridium ramosum*, т.е. теоретически могут использоваться для восстановления микрофлоры кишечника и лечения дисбактериоза. Бистиадиазолы (3a-d, 4) с вероятностью 60-63 % могут обладать антибактериальной активностью по отношению к грамотрицательному штамму бактерий *Shigella sp.*, причем с увеличением длины алкильного спейсера происходит снижение активности.

Проведенный прогноз показал, что синтез исследуемых соединений является целесообразным, а на проявляемые свойства оказывает влияние как природа гетероциклического фрагмента, так и характер спейсера.

Нами были подобраны наиболее эффективные условия для синтеза 1,3,4-тиадиазолсодержащих объектов исследования путем взаимодействия тиосемикарбазида с соответствующей дикарбоновой кислотой в среде оксихлорида фосфора или соляной кислоты (Рис. 2).

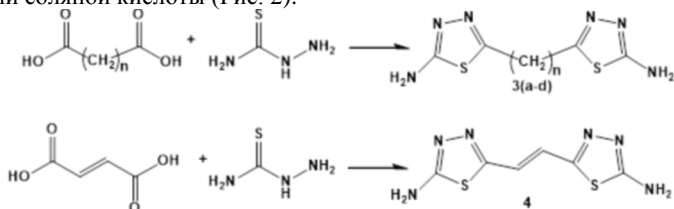


Рис. 2. Схемы синтеза соединений 3(a-d) и 4

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа (Рис. 3 и 4).

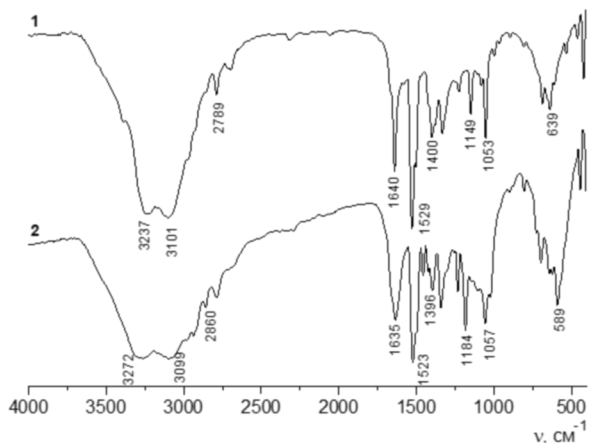


Рис. 3. ИК спектры соединений 3(b) и 3(d)

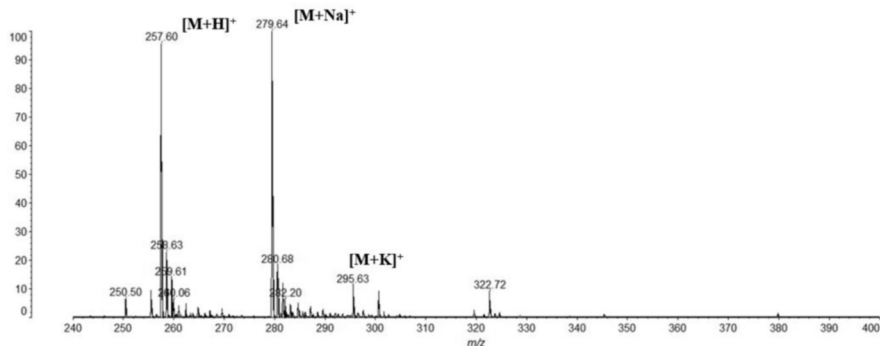


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра соединения 3(d)

1. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the Biological Activity Spectra of Organic Compounds Using the PASS Online Web Resource // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. V. 50. Iss. 3. P. 444–457.
2. Lagunin A., Zakharov A., Filimonov D., Poroikov V. QSAR Modelling of Rat Acute Toxicity on the Basis of PASS Prediction // Molecular Informatics. 2011. V. 30. Iss. 2–3. P. 241–250.
3. Компьютерная программа *Anti-Bac-Pred*. <http://way2drug.com/antibac/>.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-1396.2020.3).

ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ И ГИДРОКСИДОВ ИТТРИЯ (III), ГАДОЛИНИЯ (III) И ГОЛЬМИЯ (III)

Титова М.Е., Кашурин Р.Р., Свахина Я.А., Жадовский И.Т.

Горный университет, Санкт-Петербург, Россия

marina-titova-2000@mail.ru

С каждым годом общее количество техногенного сырья по России увеличивается более чем на 5 млрд тонн [1]. Рост объемов образования отходов таких отходов, как красный шлам (КШ), полученного в результате содового выщелачивания глинозема из бокситовых руд, и фосфогипс, образованный в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты путем переработки природных фосфатов [2], приводит к обострению экологической обстановки. В результате этого встает актуальный вопрос рециклинга отходов химико-металлургического комплекса с попутным извлечением редкоземельных металлов (РЗМ).

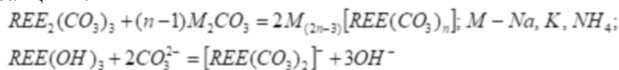
В настоящее время интерес к РЗМ со стороны различных отраслей промышленности растет, но из-за недостаточных термодинамических и кинетических данных процесса извлечения РЗМ организовать производственный процесс на конкретном предприятии невозможно, для этого требуются дальнейшие исследования в данной области [3].

По данным РФА редкоземельные металлы содержатся в красном шламе преимущественно в виде оксидов, а также в карбонатной и гидроксидной формах. Высокий pH среды позволяет сделать вывод, что оксидная форма РЗМ частично

Технологии для решения задач современного материаловедения

переходит в гидроксидную, а из-за высокого содержания соды в КШ образуются осадки карбонатов иттрия и лантаноидов.

В ходе исследования был предложен карбонатно-щелочной способ выщелачивания твердых нерастворимых осадков РЗМ, в ходе которого редкие земли переходят из твердой фазы в раствор в виде карбонатного комплекса. Получение растворимых в воде карбонатных комплексов РЗМ в процессе выщелачивания идёт по следующим реакциям:



При проведении эксперимента использовались модельные растворы карбоната калия K_2CO_3 с диапазоном концентраций 0.2-0.95 моль/л. Навеска РЗМ массой 0,05 г помещалась в раствор объемом 100 мл. Раствор перемешивался в течение 50 минут при постоянной температуре 293 К и затем выдерживался в темном месте 24 часа до достижения состояния равновесия. Концентрация ионов РЗМ в растворе определялась трилонометрическим методом титрования аликвоты исследуемого раствора объемом 10 мл с использованием индикатора арсеназо (III).

В ходе растворения были получены изотермы растворения карбонатов и гидроксидов гольмия, гадолиния и иттрия, представленные на рис. 1 и рис.2.

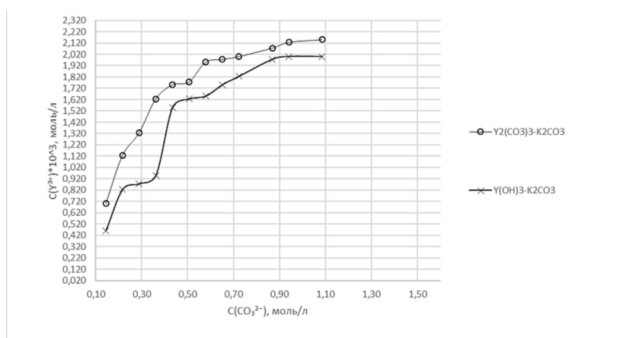


Рис. 1. Изотермы растворения карбоната и гидроксида иттрия (III)

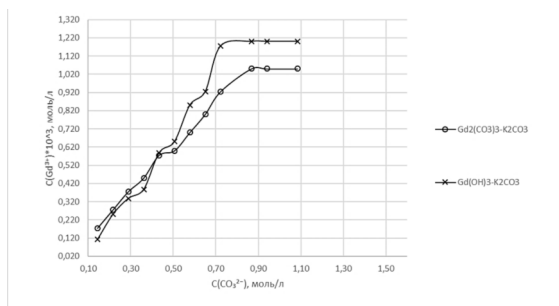


Рис. 2. Изотермы растворения карбоната и гидроксида гадолиния (III)

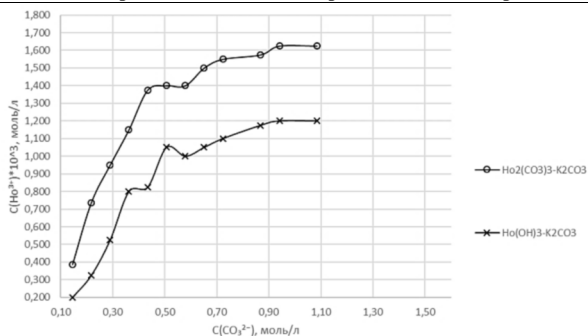


Рис. 3. Изотермы растворения карбоната и гидроксида гольмия (III)

Анализируя полученные графики, можно сделать вывод, что карбонаты РЗМ растворяются в K₂CO₃ интенсивнее, чем гидроксиды РЗМ. Наибольшая растворимость как карбонатных, так и гидроксидных форм в присутствии карбонат-иона наблюдается у иттрия, наименьшая – у гадолиния.

При обработке полученных изотерм растворения были построены зависимости концентрационных констант от ионной силы раствора. При интерполяции линейной функции к нулевой ионной силе графическим способом была получена константа процесса растворения осадков РЗМ. Значения констант процесса растворения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Константы процесса растворения

Форма	Элемент		
	Ho	Gd	Y
Карбонат	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид	$9,76 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, в ходе проведенного исследования были получены изотермы твердых осадков иттрия, гольмия и гадолиния в присутствии карбонат-иона в растворе. На основании полученных данных был рассчитан такой термодинамический параметр процесса, как термодинамическая константа равновесия процесса растворения.

1. Волынкина Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 2 (20). С. 43–49.
2. Мольков А.А., Дергунов Ю.И., Сучков В.П.: Способ переработки фосфогипса, Известия Челябинского научного центра, вып. 4, 2006. – С. 59-60.
3. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение гидроксидов и оксалатов лантана // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. -Т. 30, № 3(172). - С.24-25.

**РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИЙ КОНФОРМАЦИЙ ОЛИГОМЕРОВ
ОРТОКРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ
МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Чапланов В.В., Петрова А.А., Рудакова М.А., Изотова Е.Д.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
woornad@gmail.com

Олигомеризация кремниевых кислот $n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})$ является частью, распространённого в природе, процесса биосилификации. Процесс биосилификации подразумевает формирование олигомеров ортокремниевых кислот при нормальных для жизни организма условиях. Силикатные структуры по своей природе являются биокomплекментарными, из этого появляется возможность создавать костные и хрящевые ткани с заведомо известными механическими характеристиками, подобным экзоскелетам живых организмов, для которых характерен процесс биосилификации. Также есть возможность создавать флюоресцентные агенты - наноточки и нанонити: для биомедицинских целей [2]. Из всего этого целью проекта является изучение процесса олигомеризации ортокремниевых кислот.

Для изучения олигомеров использовался программный пакет «ORCA». Расчеты проводились методами теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G, для олигомеров со степенью олигомеризации от 1 до 6 атомов Si, с учетом геометрии внутри каждой группы олигомеров. Для каждого олигомера кремниевой кислоты была рассчитана свободная энергия основного состояния для его нейтральной, частично депротонированной и дегидроксигированной формы, а также энергия образования из простых субстратов (молекул ортокремниевой кислоты $(\text{Si}(\text{OH})_4)$ с выделением молекулы воды. Был проведен анализ полученных результатов и сравнение с ранее полученными методами молекулярной динамики [3] и ЯМР спектроскопией [4].

1. Wiens M., Wang X., Natalio F. et al. Bioinspired Fabrication of Bio- Silica- Based Bone- Substitution Materials // *Advanced Engineering Materials*. 2010. Т. 12. №. 9. С. B438-B450.

2. Okamoto H., Sugiyama Y., Nakano H. Synthesis and modification of silicon nanosheets and other silicon nanomaterials // *Chemistry—A European Journal*. 2011. Т. 17. №. 36. С. 9864-9887.

3. Изотова Е.Д., Рудакова М.А., Акберова Н.И. Молекулярная динамика кремниевых кислот в водном растворе: качественная и количественная характеристика олигомеров // *Учен. зап. Казан. Унта. Сер. Физ.-матем. науки*. 2020. Т. 162, кн. 1. С. 5-26.

4. Cho H., Felmy A.R., Craciun R., Keenum J.P. Solution state structure determination of silicate oligomers by ^{29}Si NMR spectroscopy and molecular modeling // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Т. 128. №. 7. С. 2324-2335.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Аверкина А.С., Целищев Ю.Г.

ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия

anastasiya.av11@yandex.ru

Использование дисперсных частиц в качестве наполнителей полимерных материалов является одним из способов придания композициям необходимых функциональных качеств. При этом изменение дисперсности частиц также сопровождается количественным и качественным изменением свойств порошкообразного наполнителя. Так как смешение компонентов полимерных композиционных материалов сопровождается их течением, то характеристики композиций в значительной степени будут зависеть от их реологических и физико-химических свойств и, в частности, от дисперсности частиц твёрдых наполнителей.

Целью работы являлось определение влияния размеров частиц дисперсных наполнителей и режимов течения на реологические свойства полимерной композиции.

В качестве наполнителей использовались наноразмерный диоксид кремния (аэросил марки А-175 и полученный нами темплатным гидротермальным синтезом мезопористый МСМ-800) и микроразмерный полиметилметакрилат (ПММА). Полимерная матрица состояла из полидиенуретанэпоксида, пластифицированного диоктилсебационатом.

Реологические свойства полимерных композиций с дисперсными компонентами определялись на ротационном вискозиметре «Rheotest RN4.1». Размеры и морфология поверхности частиц дисперсных наполнителей получены с использованием оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии. Текстульные характеристики наполнителей – площадь поверхности ($S_{БЭТ}$, $S_{КВ}$), объём и размер мезо- и микропор (V_c , D_{cp} и V_m , D_m) определялись методами адсорбции БЭТ, ВЖН, t-plot и Дубинана-Астахова на сорбтометре.

Таблица 1. Текстульные и геометрические характеристики дисперсных наполнителей

Дисперсный наполнитель	Размеры частиц	Форма частиц	Мезопоры			Микропоры		
			$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_c , см ³ /г	D_{cp} , нм	V_m , см ³ /г	D_m , нм	$S_{КВ}$, м ² /г
А-175	10-40 нм	овальная	195	10,64	11,1	0,0055	1,52	135,12
МСМ-800	5-30 нм	овальная	966	0,789	2,5	0,29	1,85	352
ПММА	200-300 мкм	сферическая	0,13	0,0004	11,1	-	-	-

Видно (табл. 1), что размеры частиц, площадь их поверхности, размеры и объём мезо- и микропор наполнителей SiO₂ и ПММА существенно отличаются, соответственно, поверхность взаимодействия частиц с олигомерной матрицей и образуемые ими структуры в матрице также будут значительно отличаться.

По результатам реологических исследований полимерных композиций получено, что введение в матрицу наноразмерного наполнителя, в сравнении с микроразмерным, приводит к существенным изменениям кривых течения композиции – появлению на них выраженных гистерезисных областей с преимущественно неразрушенной или разрушенной структурой, образуемой частицами. Определено влияние температуры и скорости сдвига среды на изменение гистерезисных областей на кривых течения.

Оценено влияние дисперсности частиц наполнителя, его содержания,

температуры среды и скорости сдвига на величину энергии, характеризующей изменение структурных образований частиц в полимерной композиции при течении.

Определено влияние амплитуды и частоты приложенных деформационных колебаний на вязкоупругие свойства наполненной полимерной композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00861-а).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА

Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Мельников А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.,

Сушкова К.А.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия
AlexBat.93@yandex.ru*

Оксид цинка (ZnO) универсальный материал. Он применяется в качестве полупроводникового материала, белого пигмента красок, в газовой, резиновой промышленности, а также является компонентом косметических препаратов, а также для создания устройств отображения информации, солнечных батарей, гибких экранов, световых панелей. Также он один из наиболее широко используемых адсорбентов для процессов очистки газов от сернистых соединений. Это связано с необратимостью реакций взаимодействия ZnO с соединениями серы.

В работе рассматривается механохимическая активация (МХА) чистого оксида цинка и в присутствии поверхностно-активного вещества ПАВ с различной концентрации в роliko-кольцевой вибромельнице “VM-4”. Интервалы времени МХА варьировались от 5 до 75 мин. В качестве ПАВ выбран триэтанолламин (ТЭА). Предварительные эксперименты показали, что триэтанолламин является наиболее эффективной добавкой при измельчении оксида цинка. После прокаливания полученного оксида цинка при 200 °С в течении часа, ТЭА и продукты его деструкции аналитически не обнаруживаются в продукте. Концентрацию ТЭА изменяли в пределах от 0,005 до 0,02 %.

Полученные образцы были исследованы с помощью: метода БЭТ, сканирующей электронной микроскопии, лазерного дисперсионного анализа.

Из полученных микрофотографий видно, что с увеличением концентрации ТЭА изменений в морфологии образцов не происходит. Однако у образцов, имеющих наибольшую удельную поверхность, наблюдается изменение цвета оксида цинка с белого на светло-розовый.

Данные метода БЭТ показывают, что с увеличением времени МХА происходит рост удельной поверхности полупродуктов при всех используемых концентраций ТЭА. Добавление к оксиду цинка ТЭА 0,01 и 0,015 % позволяет получить образцы с большей удельной поверхностью во всем диапазоне времени МХА, чем полученные при активировании ZnO без ТЭА. Максимальную удельную поверхность имеет образец, активированный с 0,015 % ТЭА в течении 75 минут (25,4 м²/г). Удельная поверхность всех полученных образцов превышает поверхность оксида цинка без активации (5,3 м²/г).

Из данных полученных по пористой структуре образцов, следует, что они состоят

из мезопор. Наибольшую долю имеют поры диаметром 3-30 нм. Макропоры отсутствуют.

Показано влияние концентрации ТЭА и времени МХА на степень дисперсности образцов. Установлено, что высокая степень дисперсности достигается при концентрациях ТЭА до 0,02 %. Максимальную степень дисперсности имеет ZnO, активированный с 0,015 % ТЭА в течении 75 минут, что обуславливают его самую высокую удельную поверхность.

Таким образом, показано, что применение ТЭА позволяет увеличить удельную поверхность получаемого полупродукта, по сравнению с активированным ZnO без ПАВ. Определены оптимальное время МХА и оптимальная концентрация ТЭА необходимые для получения механоактивированного оксида цинка со значительной удельной поверхностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР.

Тема № FZZW-2020-0010. В части синтеза и исследования свойств оксида цинка в вибрмельнице. Обзорная часть работы выполнена при финансовой поддержке Стипендии президента РФ (проект СП-3800.2019.1). Тематика согласована с Научным советом РАН по физической химии на 2020 (№20-03-460-28).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С BODIPY

Бобров А.В., Кишалова М.В., Марфин Ю.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bobrovalexanderv@gmail.com

Люминофоры на основе BODIPY (boron dipyrgrins) активно используются как сенсоры молекулярного окружения в биохимических исследованиях, сенсоры на отдельные молекулы, среди которых можно выделить молекулы ацетона и этанола. Наличие определенных концентраций данных веществ в выдыхаемом воздухе может свидетельствовать о наличии паталогических состояний, в том числе сахарного диабета, заболеваний печени и почек, а нахождение в воздухе помещения производства концентраций около ПДК говорит о возможной утечке на линии производства. Следовательно, есть востребованность в быстрых и селективных сенсорах на определение концентраций данных веществ. Молекулы BODIPY обладают выраженным и селективным откликом на изменение природы молекулярного окружения, включая наличие полярных молекул этанола и ацетона. Но, большинство таких сенсоров – жидкофазные, что представляется эксплуатационно не удобным. Одним из способов решения данной задачи является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц-носителей. В качестве матрицы нами была выбрана этилцеллюлоза, которая в настоящее время доступна, относительно недорога и позволяет закрепить краситель на своей поверхности.

В данной работе описывается получение и исследование сенсорных свойств материалов на основе этилцеллюлозы и *мезо*-дибутиламинофенил BODIPY (рис. 1), которые дают отклик на пары ацетона, этанола.

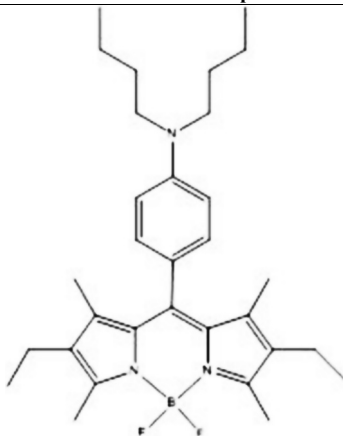


Рис.1 Используемый BODIPY

В ходе работы получены гибриды таблетированной формы BODIPY@EtCel. С помощью флуориметрического метода исследованы зависимости интенсивности флуоресценции материала от времени нахождения в парах ацетона/этанола. Методом ИК спектроскопии показано, что закрепление люминофоров в матрице происходит за счет водородных связей между матрицей и люминофором. Доказано, что данный материал может быть использован в качестве сенсора на наличие ацетона и этанола. Определены эксплуатационные характеристики сенсоров – время отклика и регенерация материала. Установлен предел обнаружения паров ацетона и этанола в газовой смеси, который составил 8500 ppm и 21000 ppm соответственно. Дальнейшее развитие работы направлено на повышение значений спектрального отклика за счет модификации BODIPY.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90172).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И КОМПОЗИТАХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ (ИТТРИЯ) И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Бульга Д.В.¹, Евстропьев С.К.^{1,2,3}

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия
dvbulvga@niuitmo.ru

Хорошо известно, что многие органические полимеры, выступая донором электронов, способны формировать комплексы с ионами переходных металлов. Так, поливинилпирролидон (ПВП), применяемый для стабилизации в растворах различных наночастиц [1], образует комплексы с наночастицами [2], иодом и ионами различных

металлов (Zn^{2+} ; Ag^+) [3].

В работе методами оптической и ИК спектроскопии исследовано формирование в водных растворах и композитах комплексов молекул ПВП с ионами Yb^{3+} и Y^{3+} .

Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о сдвиге полос поглощения, связанных с колебаниями карбонильной группы $C=O$ и связи $C-N$ в молекулах ПВП, при введении в растворы и композиты ионов Yb^{3+} и Y^{3+} . Это свидетельствует об образовании комплексов между этими ионами и молекулами полимера.

На рис.1 приведены спектры поглощения водных растворов $Yb(NO_3)_3$ (кривая 1), ПВП (кривая 2) и ПВП с добавкой $Yb(NO_3)_3$. В спектрах поглощения растворов и композитов, содержащих сформировавшиеся комплексы ПВП- Yb^{3+} (Y^{3+}) при 450÷490 нм наблюдается полоса Core , характерная для комплексов ионов металлов с порфириновыми соединениями.

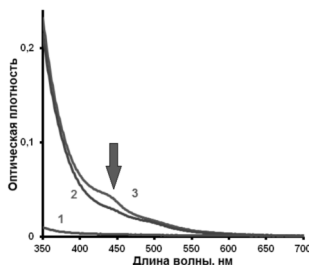


Рис. 1. Спектры поглощения растворов

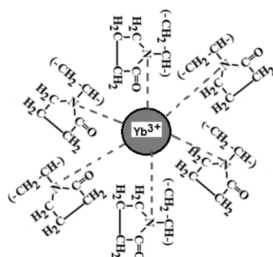


Рис.2 Схема структуры комплекса ПВП- Yb^{3+}

Полученные в работе результаты свидетельствуют об образовании в растворах комплексов ПВП с ионами Yb^{3+} и Y^{3+} . На рис.2 приведена схема, иллюстрирующая структуру сформировавшихся комплексов.

1. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон. Оптика и спектроскопия, 2016, т.120, №3, с.434-441.

2. R. Perumal, S. Casale, L. de Stefano, J. Spadavecchia, Synthesis and characterization of Ag-protoporphyrin nano structures using co-polymer method. Frontiers in Laboratory Medicine 1 (2017) 49-54.

3. Н.А. Волкова, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, К.С. Евстропьев Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК спектроскопии. Оптика и спектроскопия, 2019, Т.127, вып.4, С.687-690.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №20-58-00054).

НОВАЯ ЯРКАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СИСТЕМЕ $EuHal_2 \cdot Bu_2AlH-O_2-TGF$ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЁ ПРИМЕНЕНИЯ

Василюк К.С., Якупова С.М., Газеева Д.Р., Галимов Д.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

kristina.vasiluk@inbox.ru

Жидкофазная хемиллюминесценция (ХЛ) с участием ионов двухвалентных лантанидов известна достаточно давно (с 80-х годов прошлого столетия) [1-3].

Однако, эмиттерами данных хемилюминесцентных реакций являются электронно-возбужденные ионы не двух-, а трехвалентных лантанидов (Ln^{3+*}), которые генерируются при окислении Ln^{2+} водой, пероксидом водорода или кислородом. В то же время хемилюминесценция, эмиттерами которой являются ионы двухвалентного лантанида Ln^{2+*} (на примере Eu^{2+}), обнаружена нами относительно недавно [4], при взаимодействии кристаллогидрата трихлорида европия $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с диизобутилалюминий гидридом ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии примесных количеств кислорода. Эмиттер данной ХЛ является двухвалентный ион европия Eu^{2+*} , который образуется в системе «*in situ*», т.е. в результате дегидратации $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} . Эти два процесса требуют определенного времени (более 5 минут), что не позволяет быстро достигнуть максимальной концентрации ионов Eu^{2+} в реакционном растворе и, соответственно, максимальной яркости ХЛ. С целью увеличения яркости ХЛ в данной работе нами изучена возможность генерации ХЛ в системе, где в качестве исходных соединений использовались дигалогениды EuCl_2 , EuBr_2 , EuI_2 , содержащие уже «готовый» ион двухвалентного европия.

Установлено, что при введении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ в раствор EuHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ТГФ (содержание O_2 в ТГФ составляет 8,5 мкмоль/мл) возникает очень яркая ХЛ [5], наблюдаемая невооруженным глазом даже на свету в виде красивого свечения (Рис. 1).

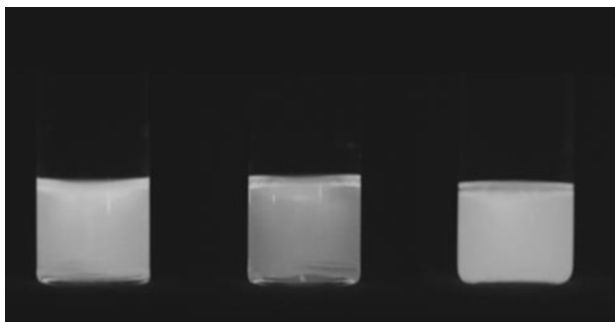


Рис. 1. Фотографии ХЛ при автоокислении ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (0.8 ммоль) кислородом в ТГФ (2 мл) в присутствии дигалогенидов EuHal_2 (0.02 ммоль)

При этом длительность, яркость и цвет обнаруженной ХЛ значительно зависит от природы галоид-аниона, связанного с катионом европия (Рис. 1-3). В хемилюминесцентной системе с загрузкой EuI_2 наблюдается зеленое ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) и продолжительное свечение: около 2-3 часов при барботировании O_2 через реакционный раствор и несколько дней при умеренном доступе кислорода. Такая рекордная длительность ХЛ делает ее перспективной для создания новых химических источников зеленого света. Для дигалоидов EuHal_2 , где $\text{Hal} = \text{Cl}$ или Br , наблюдается голубая ХЛ ($\lambda_{\text{max}} = 468-470$ нм) со временем высвечивания около 20 мин. Также стоит отметить, что для систем с загрузкой дихлорида или дибромиды европия наблюдаются кинетические кривые в форме всплеска. Причем интенсивность ХЛ прямо пропорциональна количеству вводимого (примесного) кислорода в систему.

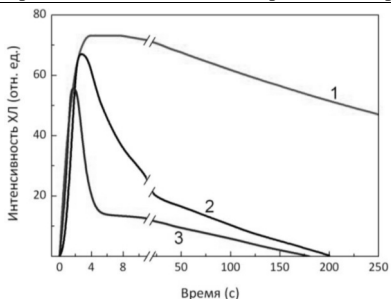


Рис.2. Кинетика ХЛ при окислении $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в ТГФ в присутствии EuI_2 (1), EuCl_2 (2), EuBr_2 (3), $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 10^{-2}$ М, $[i\text{Bu}_2\text{AlH}]_0 = 0.4$ М, $V(\text{ТГФ}) = 2$ мл

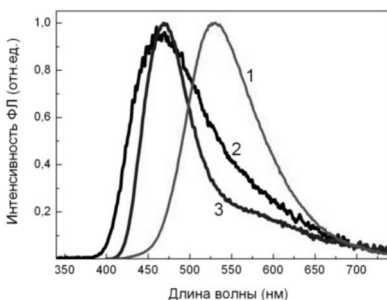


Рис. 3. Спектры ХЛ при окислении $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в ТГФ в присутствии EuI_2 (1), EuCl_2 (2), EuBr_2 (3)

Квантовые выходы $\phi_{\text{ХЛ}}$, измеренные с использованием «люминольного стандарта Гастингса» [6], в зависимости от природы галоида уменьшаются в ряду: 0.48% (I⁻) > 0.027% (Cl⁻) > 0.015% (Br⁻).

Таким образом, обнаружены новые хемилуминесцентные системы, перспективные для создания новых высокочувствительных сенсоров для определения низких концентраций кислорода и химических источников видимого света, отличающиеся высокой яркостью и легкостью регулирования цвета хемилуминесценции от голубого до зеленого путем варьирования природы галоидного аниона.

1. Thomas A.C., Ellis A.B. Chemiluminescent reactions of bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium derivatives // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 19. P. 1270-1271.

2. Elbanowski M., Makowska B., Staninski K., Kaczmarek M. Chemiluminescence of systems containing lanthanide ions // J. Photochem. Photobiol. 2000. Vol. 130. № 2-3. P. 75-81.

3. Bulgakov R.G., Galimov D.I. Chemiluminescence of lanthanide ions. In book: «A Comprehensive Guide to Chemiluminescence», Ed.: L. Silva, Nova Science Publisher, 2019, P. 97-159.

4. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu^{2+*} ion in the new chemiluminescent system $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Bu}^i_2\text{AlH} - \text{O}_2$ and the energy transfer from Eu^{2+*} ion to the trivalent ion, Tb^{3+} // J. Lumin. 2013. Vol. 136. P. 95-99.

5. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G., Bright two-color halogen-dependent

Органо-неорганические и полимерные материалы

chemiluminescence of Eu^{2+} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides // *J. Photochem. Photobiol. A*, 2020, Vol. 397. P. 112587.

6. Lind J., Merényi G. Determination of the chemiluminescence quantum yield of luminol in rapid chemical reactions // *Chem. Phys. Lett.* 1981. Vol. 82. №2. P. 331-334.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90199).

СПИРТОВЫЕ ГИБРИДЫ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА

Войтович В.В., Курносенко С.А., Силуков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

st062003@student.spbu.ru

Научно-технический прогресс на рубеже XX–XXI вв., вследствие которого начался новый цикл бурного развития промышленности, привёл к интенсивному использованию и, следовательно, истощению мировых запасов традиционных видов топлива, а так же загрязнению окружающей среды. Поиски решения этих проблем привели человечество к выводу, что новые источники энергии должны соответствовать требованиям энергетической выгоды и экологичности в их использовании. Одним из таких альтернативных источников энергии может стать водородное топливо, для чего требуется нахождение эффективного и экономически выгодного способа получения водорода.

Одним из способов получения водорода является разложение воды. И если классический её электролиз требует существенных энергетических затрат, то использование фотокатализа может отлично решить данную проблему. Помимо всего прочего, фотокаталитический подход может позволить перерабатывать растительную биомассу и растворы органических субстратов, в том числе являющихся отходами в других видах промышленности. Таким образом, практическая значимость фотокатализа состоит в том, что для получения водородного топлива могут использоваться условно-бесплатные ресурсы. Также переработка вышеописанных субстратов позволяет решать проблему загрязнения водоемов, что делает фотокатализ очень перспективным направлением исследований.

На данный момент самыми популярными гетерогенными фотокатализаторами являются полупроводниковые оксиды и композитные материалы на их основе. Но зачастую эффективность этих материалов оказывается слишком низкой для их коммерческого использования, что сподвигает ученых со всего мира искать им более эффективную замену.

Перспективными заменителями традиционных фотокатализаторов являются слоистые перовскитоподобные оксиды, активно изучающиеся в последние десятилетия. Важной особенностью таких материалов является возможность модификации их межслоевого пространства, позволяющая повышать фотокаталитическую эффективность применительно к получению водорода. В качестве исследуемого объекта в данной работе выбран слоистый ниобат $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, относящийся к структурному типу Диона-Якобсона, а предметом исследования является влияние его ковалентной модификации *n*-алкоксильными группами спиртов

на фотокаталитическую активность.

В рамках данной работы успешно синтезированы 6 органо-неорганических производных вышеупомянутого слоистого перовскитоподобного оксида и полностью охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа. В качестве исследуемой реакции выбрана фотокаталитическая генерация водорода из модельного 1% (мол.) водного раствора метанола под ультрафиолетовым облучением. Установлено, что продукты органической модификации проявляют значительно более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с исходным ниобатом, также существенно превосходя традиционный фотокатализатор TiO_2 .

Исследование проведено с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа поддержана грантами РФФИ (проект 18-03-00915) и РНФ (проект 19-13-00184).

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПФССО ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В МОРСКОЙ СРЕДЕ

Вошиков В.И., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А.

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

В ведущих лабораториях мира проблемам защиты материалов от коррозии и биоразрушения уделяется большое внимание. Ведутся интенсивные исследования, направленные на создание экологически безопасных средств и способов защиты. Еще более усложняется задача для объектов, находящихся в контакте с водой. Они подвергаются биообрастанию, что является серьезной проблемой при эксплуатации кораблей, судов, пирсов, а также различных коммуникаций, в том числе трубопроводов. Одним из способов защиты от морской коррозии и обрастания являются противокоррозионные и противообрастающие лакокрасочные покрытия [1,2]. Задачи, стоящие перед разработчиками покрытий, еще более усложняются, если необходимо использовать покрытия в более жестких климатических условиях – при высокой или низкой температуре, а также при воздействии химических реагентов. Известно, что значительную часть лакокрасочных покрытий изготавливают на основе органических соединениях, которые не отличаются термоустойчивостью. Наиболее термостойкими являются покрытия на основе кремнийорганических соединений, но для того, чтобы они могли длительное время контактировать с морской водой, как правило, требуется горячее отверждение нанесенных покрытий. Это не всегда технологично, особенно если нужно покрывать большие площади поверхности, конструкции, которые уже установлены на сооружениях и устройствах морской техники. Другая технологическая проблема обусловлена тем, что одни и те же покрытия необходимо наносить в разных климатических условиях, при разной температуре – как в арктическом, так и в тропическом климате. В связи с вышесказанным наиболее перспективны в настоящее время покрытия, получаемые на

Органо-неорганические и полимерные материалы

основе гибридных органо-неорганических соединений, смеси органических полимерных связующих или их аддуктов с кремнийорганическими соединениями [3].

Нами был разработан и исследован ряд лакокрасочных покрытий на основе кремнийорганической смолы (раствора полифенилсилесквиоксана в толуоле) и быстросохнущего атмосферостойкого алкида – без биоцидной добавки и с биоцидом. В качестве биоцида использовались: наночастицы биогенных металлов на высокодисперсном носителе, чтобы обеспечить постепенное вымывание биоцида.

Разработанные покрытия на алкидно-силиконовой основе являются однокомпонентными, что вполне технологично. В отличие от широко используемых покрытий на основе эпоксидных смол их можно наносить в широком температурном диапазоне от -10 до $+35^{\circ}\text{C}$ и влажности 98%. Они быстро отверждаются в естественных условиях в широком температурном диапазоне.

Разработанные покрытия обладают хорошими физико-механическими свойствами. Адгезия соответствует 1 баллу (ГОСТ 15140, метод 2), относительная твердость составляет 0,4-0,6 отн.ед. (ГОСТ Р 52166, метод Б). Покрытия обладают высокими прочностными свойствами – прочность на удар $225 \text{ кг}\cdot\text{с}\cdot\text{см}$ (ГОСТ 4765).

Покрытия выдержали испытания в дистиллированной и морской воде в течение 50 суток без изменения внешнего вида, проявили стойкость к переменному воздействию морской воды и морской атмосферы.

Полученные покрытия выдержали испытания в 5% растворе сульфаминовой кислоты в течение 24 часов без изменений внешнего вида.

Полученные покрытия (на стали 08пс при н.у.) являются диэлектриками: удельное объемное сопротивление на пластине $>10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, электрическая прочность $>10 \text{ кВ/мм}$.

Проведена ИК-спектроскопия покрытий и отдельных составных.

1 Дринберг А.С., Каменская Т.В., Уденко И.А. Технология судовых покрытий. М.: «Издательство «ЛКМ-Пресс», 2016. 669с.

2 Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н.. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных знаний КМК, 2007, 156 с.

3 Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Progress in Organic Coatings. 2017, V. 111, p. 124-163.

РЕАКЦИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ГРАФТИНГА В $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гак В.В., Минич Я.А., Силуков О.И.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st062004@student.spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это кристаллические соединения, в которых чередуются слои перовскита и слои другой структуры, которые называют межслоевым пространством. Им могут быть присущи такие свойства как: сверхпроводимость, ферромагнетизм, ионная проводимость, а также фотокаталитическая активность. Особый интерес представляют процессы графтинга органических молекул (например спиртов) в межслоевое пространство слоистых соединений, приводящие к образованию органо-неорганических гибридов, где

органические молекулы ковалентно связаны с неорганической матрицей [1,2]. Такие гибриды могут иметь улучшенные по сравнению с исходными соединениями свойства. Прекурсорами для графтинга спиртов обычно служат их протонированные производные и органо-неорганические интеркаляты, которые получают из исходных щелочных форм ионным обменом межслоевых катионов на протоны и последующим кислотно-основным взаимодействием протонированных форм с органическими основаниями (например, н-аминами).

В представленной работе рассматривается возможность графтинга различных спиртов, в зависимости от условий, в интеркалированные н-бутиламином и метиламином производные протонированной гидратированной формы $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Начальная щелочная форма $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ была получена путем твердофазного высокотемпературного синтеза из оксидов TiO_2 , Bi_2O_3 и KNO_3 при температуре 750°C . Протонированная форма получена из щелочной с помощью обработки последней 1М азотной кислотой (подробные методики описаны в статье [3]), после чего в межслоевое пространство были интеркалированы метиламин и н-бутиламин, при гидротермальных условиях и при обычных соответственно. Для синтеза графтированных форм из полученных интеркалятов были использованы такие спирты как метанол, н-пропанол, н-бутанол и н-гексанол, синтез проводился при гидротермальных условиях. Также варьировалась концентрация спиртов. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

1. Tahara S. et al. Reactivity of the Ruddlesden–Popper Phase $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with Organic Compounds: Intercalation and Grafting Reactions. Chem. Mater. American Chemical Society, 2007. Vol. 19, № 9. P. 2352–2358.

2. Tahara S., Sugahara Y. Interlayer Surface Modification of the Protonated Triple-Layered Perovskite $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with n-Alcohols. Langmuir, 2003. Vol. 19, № 22. P. 9473–9478.

3. Iana A. Minich, Oleg I. Silyukov, Liliia D. Kulish, Irina A. Zvereva. Study on thermolysis process of a new hydrated and protonated perovskite-like oxides $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{yH}_2\text{O}$. Ceramics International, 2019, Vol. 45, Issue 2, Part B, P. 2704-2709.

Работа поддержана грантами президента РФ (проект МК-480.2020.3) и РФФИ (проект 20-73-00027).

Автор выражает благодарность Ресурсным центрам Научного Парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Оптические и лазерные методы исследования веществ, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии».

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ И АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Голубева Н.К., Кондратенко Ю.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
Ngolubeva99@yandex.ru*

подавляющее большинство конструкционных материалов эксплуатируется в условиях атмосферного воздействия. В связи с этим особенно актуальна проблема защиты материалов от агрессивного воздействия окружающей среды [1]. Одним из

эффективных способов борьбы с атмосферной коррозией является использование защитных покрытий.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых атмосферостойких гибридных защитных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксикаучуком (ЭКАН-3), полиуретановыми группами, а также диметилсилоксановым каучуком (СКТН-А).

В качестве основного компонента была выбрана циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000. За счет циклоалифатических фрагментов данная смола обладает повышенной атмосферостойкостью, характеризуется низкой вязкостью и хорошей совместимостью с различными компонентами.

Модификация эпоксидной смолы ST-3000 эпоксикаучуком осуществлялась непосредственным смешением компонентов при различных массовых соотношениях. Массовое содержание полимерного связующего составило 60 %. В качестве наполнителей были использованы слюда (35%) и TiO_2 (5%). Отверждение композиций с условным обозначением ST-EP-5, ST-EP-10 и ST-EP-20 достигалось добавлением смеси отвердителей: полиэфирамина Т-403 в количестве 35 масс. % (к циклоалифатической эпоксидной матрице) и полиэтиленполиамина (ПЭПА) (8 масс. % к эпоксикаучуковому компоненту). Отверждение композиции на основе немодифицированной эпоксидной смолы (ST-EP-0) достигалось добавлением полиэфирного отвердителя Т-403 в количестве 35 масс. % (в пересчете на полимерное связующее). На основе немодифицированной (ST-EP-0) и модифицированной эпоксикаучуком (ST-EP-5, ST-EP-10, ST-EP-20) эпоксидной смолы разработаны составы защитных покрытий. Было обнаружено, что увеличение содержания эпоксикаучука приводит к заметному ухудшению свойств покрытия - твердости и прочности на изгиб. Нами было установлено, что для получения покрытий с хорошими физико-механическими свойствами (твердость, прочность на удар, адгезия) наиболее оптимальным соотношением полимерных связующих являются (50-55) масс. % для циклоалифатической эпоксидной смолы и (5-10) масс. % для эпоксикаучукового клея. На основе полученных данных для дальнейших исследований была выбрана композиция ST-EP-5, которой в дальнейшем было присвоено условное обозначение ОС-16-03. Данную композицию отверждали только с помощью полиэфирамина Т-403 в количестве 40 масс. % (к циклоалифатической эпоксидной матрице), поскольку отвердитель ПЭПА имеет низкий срок службы, что приводит к образованию липкого матового слоя на поверхности покрытия. При использовании только отвердителя Т-403 покрытия характеризовались гладкой глянцевой поверхностью. Следует также отметить, что улучшились такие показатели покрытия ОС-16-03, как твердость (0,59 усл. ед. (Т-403, 40 масс. %) и 0,45 усл. ед. (Т-403 + ПЭПА)) и прочность на изгиб (1 мм (Т-403, 40 масс. %) и 10 мм (Т-403 + ПЭПА)).

Для повышения биостойкости разработанных покрытий в состав композиции ОС-16-03 (40 масс. % Т-403) был введен биоцид в количестве 5 масс. % и 10 масс. % (на сух. остаток), ранее разработанный в ИХС РАН [2]. Текстолитовые пластины с нанесенными составами были исследованы на противоположающиеся свойства на морском испытательном стенде МНИИС Дам Бай. После 12, 17 и 49 суток экспозиции в Южно-Китайском море, был проведен осмотр образцов, в результате которого

Органо-неорганические и полимерные материалы

выяснилось, что после 49 суток присутствует небольшой процент макрообрастания (площадь обрастания $\approx 0.5\%$). Покрытия ОС-16-03 без биоцида и с 5 масс. % Со(II)-содержащего биоцида были также исследованы на атмосферную коррозию в условиях тропического климата (испытательные стенды в г. Ханой и г. Нячанг). В головном отделении (г. Ханой) испытания проводились на открытой площадке. Образцы покрытий ОС-16-03 проявили высокую стойкость к атмосферной коррозии. После четырех месяцев экспозиции на пластинах с нанесенными составами ОС-16-03 процесс коррозии не был зафиксирован. Высокую стойкость к атмосферной коррозии разработанных составов можно объяснить хорошей атмосферостойкостью исходной циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000. Испытания на атмосферную коррозию продолжаются.

Модификацию эпоксидной смолы ST-3000 полиуретановыми группами осуществляли кипячением реакционной смеси с метилендифенилдиизоцианатом (5, 7, 10 масс. %) в тетрагидрофуране в течение 3 часов с последующей отгонкой растворителя при пониженном давлении. Для дальнейшей модификации смолы диметилсилоксановым каучуком в реакционную смесь добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) (3 масс. %), СКТН-А (5, 10, 15 масс. %), оловоорганический катализатор (0.5 масс. %) и нагревали в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Взаимодействие между группами эпоксидной смолы, АГМ-9 и СКТН-А было исследовано методом ИК и ЯМР спектроскопии.

На основе модифицированных гибридных полимерных связующих, характеризующихся различным соотношением уретановых и силоксановых групп, были разработаны новые композиции. Массовый процент полимерного связующего составил 60%. В качестве наполнителей были также использованы слюда (35 %) и TiO_2 (5%). Отверждение композиций достигалось разными способами: с помощью отвердителя Т-403 (40 масс. %) при комнатной температуре, а также добавлением изофорондиамин (28 масс. %) с последующим отверждением при 80 °С в течении 3 часов. В настоящий момент исследуются физико-механические свойства разработанных составов. В дальнейшем планируется изучить антикоррозионные и противообрастающие свойства наиболее перспективных составов в условиях тропического климата.

Таким образом, показано, что циклоалифатическая смола является перспективным полимерным связующим для разработки атмосферо- и коррозионностойких защитных покрытий.

1. Гиннэ С.В. О современных способах борьбы с атмосферной коррозией строительных металлоконструкций. Красноярск: Изд-во Ачинск. филиала Красноярского гос. аграрного университета, 2020. - С. 24-30.

2. Yulia A. Kondratenko, Valery L. Ugolkov, Dmitry Yu. Vlasov, Tatyana A. Kochina. Synthesis and characterization of triethanolamine complexes with cobalt(II) and zinc(II) cinnamates // Mendeleev Commun. 2020. 30. P/ 639-641.

Натурные испытания разработанных составов выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

Органо-неорганические и полимерные материалы
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АМФИФИЛЬНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иванова А.С., Полоцкий А.А.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
sasinaas@yandex.ru

Современные способы направленного синтеза открыли широкие возможности для получения полимеров сложной архитектуры. Среди них особый интерес представляют амфифильные гребнеобразные сополимеры, макромолекулы которых содержат два типа сильно различающихся по природе и свойствам цепей – сольвофобные и сольвофильные компоненты. Способность к самоорганизации в растворителях различной полярности, а также возможность контролируемо и в широких пределах варьировать структурные параметры таких макромолекул, делает их перспективными объектами для создания новых многокомпонентных биоматериалов, имитирующих живые ткани.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механического разворачивания и процессов внутримолекулярной самоорганизации макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями в селективном растворителе, а также установление зависимости морфологии наноструктур, образуемых такой макромолекулой, от качества растворителя и архитектурных параметров. С помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира было исследовано растяжение макромолекулы с фиксированной длиной основной цепи M при варьировании длины боковых цепей n от 5 до 20 мономерных звеньев, плотности прививки боковых цепей m от 2 до 10 и качества растворителя для боковых цепей (параметр Флори взаимодействия полимер - растворитель χ варьировали от 1 до 2 для боковых цепей). В условиях плохого растворителя для боковых цепей такая макромолекула формирует унимолекулярную мицеллу с ядром из сольвофобных боковых цепей и «коронай» из участков растворимой основной цепи (Рис. 1).

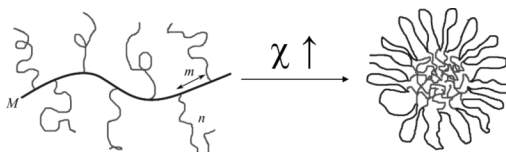


Рис. 1. Формирование унимолекулярной мицеллы с ядром из сольвофобных боковых цепей и «коронай» из участков растворимой основной цепи.

Было показано, что при фиксированной длине боковых цепей характер кривых деформации сильно зависит от плотности прививки. Для редко привитой гребнеобразной макромолекулы во всем диапазоне χ и в случае более плотной прививки в «умеренно плохом» растворителе не образуется унимолекулярная мицелла, и деформационное поведение полностью определяется растяжением основной цепи. В очень плохом растворителе в случае «умеренной» и плотной прививки боковых цепей амфифильная гребнеобразная макромолекула образует унимолекулярную мицеллу сферической формы с плотным ядром из боковых цепей и растворимой короной из участков основной цепи. Разворачивание унимолекулярной

мицеллы происходит через три основные стадии и сопровождается микрофазовым разделением на «голову» и «хвост». В случае плотной прививки и сильного эффективного притяжения боковых цепей друг к другу кривая деформации имеет сложный пилообразный вид (Рис. 2).

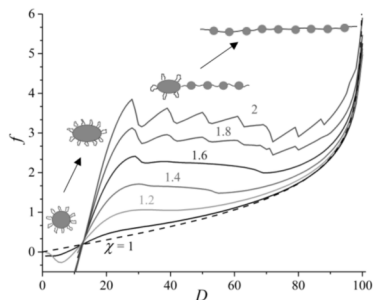


Рис. 2. Кривые деформации гребнеобразной макромолекулы $M = 101, n = 10, m = 2$. Пунктирная линия – кривая деформации свободно-сочлененной цепи из M звеньев.

Это связано с формированием на «хвосте» кластеров из нескольких боковых цепей. Были получены зависимости общего количества кластеров, числа звеньев боковых цепей в большой мицелле («голове») и среднего числа боковых цепей в меньших кластерах от степени растяжения макромолекулы.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА

Курносенко С.А., Войтович В.В., Силоков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st040572@student.spbu.ru

В основе преодоления многих экологических проблем мирового масштаба, возникших в связи с бурным промышленным развитием и активным использованием традиционных видов топлива в XX–XXI веках, лежит освоение человечеством безотходных технологий и альтернативных источников энергии, в том числе водородного топлива [1]. Экологичность и высокая теплотворная способность делают водород потенциальным заменителем нефтепродуктов и природного газа в двигателях различного назначения, что имеет огромное значение в условиях надвигающегося энергетического кризиса.

Одним из перспективных подходов к получению водорода является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических субстратов, часто представляющих продукты переработки растительной биомассы [2]. Поскольку вода и солнечное излучение являются общедоступными условно-бесплатными ресурсами, фотокаталитические процессы с их участием становятся эффективными как с экологической, так и с экономической точки зрения. Фотокаталитическая деструкция органических соединений (в частности, продуктов переработки биомассы

– биоспиртов, углеводов и т.д.) с последующим использованием получаемого водорода в качестве топлива обладает существенно большей энергетической эффективностью по сравнению с непосредственным сжиганием биомассы, поскольку последняя, как правило, характеризуется относительно низкой теплотворной способностью. Более того, фотокаталитическое получение водорода может одновременно служить методом очистки водных сред, если разлагаемые при этом органические компоненты выступают в роли их загрязнителей [3].

Наиболее изученными на данный момент гетерогенными фотокатализаторами являются простые полупроводниковые оксиды (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 и другие), а также материалы на их основе. Однако их активность часто оказывается недостаточной из-за таких факторов, как низкая эффективность разделения зарядов и малая удельная площадь поверхности, что мотивирует исследователей изучать другие виды фотокаталитически активных материалов.

Одним из широко исследуемых в настоящее время классов фотокатализаторов является класс слоистых перовскитоподобных оксидов – соединений с уникальным типом структуры, физико-химические свойства которых сильно зависят от состава межслоевого пространства, рассматриваемого как отдельная реакционная зона в фотокаталитическом процессе. Возможность управления слоистой перовскитной структурой с использованием различных физико-химических подходов делает соответствующие соединения перспективными фотокаталитическими материалами, допускающими гибкую настройку требуемых свойств и обладающими большим потенциалом для дальнейшей модификации. В частности, для улучшения фотокаталитических характеристик слоистых перовскитов осуществляются катионное и анионное замещение, создание композитов с частицами сокатализаторов, сенсибилизация красителями, а также расщепление на нанослои [4].

В настоящей работе подробно рассматривается практически не освещённый в литературе подход к управлению фотокаталитической активностью слоистых перовскитоподобных оксидов – модификация их межслоевого пространства ионно и ковалентно связанными органическими компонентами (создание органо-неорганических производных). При этом в качестве исследуемых объектов выбраны линейки аминных и спиртовых производных титанатов $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) со структурным типом Раддлесдена-Поппера, а в качестве исследуемой реакции – фотокаталитическое выделение водорода из модельного 1% (мол.) водного раствора метанола под ультрафиолетовым облучением.

В рамках работы успешно синтезированы 24 органо-неорганических производных, являющихся продуктами нековалентной интеркаляции аминов и ковалентного графтинга спиртов в межслоевое пространство титанатов. Синтез большей части соединений осуществлён впервые по разработанным автором методикам. Характеризация продуктов проведена с использованием широкого круга современных физико-химических методов исследования, таких как рентгенодифракционный анализ, рамановская спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, спектроскопия диффузного отражения, термогравиметрия, элементный CHN-анализ и сканирующая электронная микроскопия.

Показано, что при модификации межслоевого пространства органическими компонентами происходит его расширение, пропорциональное длине их

углеводородных цепей. Полученные производные содержат в среднем 0.4 единицы органического компонента в расчёте на протон исходного соединения, а также некоторое количество интеркалированной воды. При переходе от исходных титанатов к их органо-неорганическим производным ширина запрещённой зоны практически не изменяется, однако имеет место уменьшение размера частиц и их частичное расслоение с образованием щелей.

В ходе фотокаталитических экспериментов установлено, что модификация межслоевого пространства титанатов органическими компонентами является действенным подходом к повышению их фотокаталитической активности. Кратность её увеличения по сравнению с активностью исходных протонированных форм составляет до 117 раз, а при дополнительном покрытии поверхности наночастицами Pt в качестве сокатализатора достигается кажущаяся квантовая эффективность более 40%. При этом скорость генерации водорода с наиболее активными фотокатализаторами стабильно сохраняется на протяжении всего времени измерения. Сопоставление количества выделяющегося за время измерения водорода с количеством межслоевого органического компонента гибридных фотокатализаторов позволяет заключить, что первый действительно образуется из водного раствора метанола, а не из органического материала образца.

Фотокаталитическая активность титанатов и их производных коррелирует со степенью гидратации межслоевого пространства, рассматриваемого как отдельная реакционная зона в фотокатализе. Органическая модификация существенно повышает его доступность для участников реакции, что, вероятно, и объясняет многократное возрастание наблюдаемой активности. При этом заметное изменение ширины запрещённой зоны при внедрении органических компонентов, их функционирование в роли фотосенсибилизаторов, повышенная кристалличность производных, а также их расщепление на нанослои в ходе фотокатализа не наблюдаются.

1. Moiseev I.I. Green chemistry: development trajectory // Russian Chemical Reviews. 2013. V. 82. № 4. P. 616–623.
2. Puga A.V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // Coordination Chemistry Reviews. 2016. V. 315. № 1. P. 1–66.
3. Udom I., Myers P.D., Ram M.K., Hepp A.F., Archibong E., Stefanakos E.K., Goswami D.Y. Optimization of photocatalytic degradation of phenol using simple photocatalytic reactor // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 5. № 11. P. 743–750.
4. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. № 3. P. 248–279.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа поддержана грантами РФФИ (проект 18-03-00915) и РНФ (проект 19-13-00184).

СОЗДАНИЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) И КОМПОНЕНТОВ ЯНТАРЯ НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА

Ларина В.В., Чупахин Е.Г., Козенков И.И.

Балтийский Федеральный университет имени И. Канта, Калининград, Россия
surinac@mail.ru

Создание оболочки на наночастицах позволяет повысить их устойчивость к окислению и агрегации [1], уменьшить их токсичность. В литературе встречается описание различных методов создания оболочек [2, 3], однако предлагаемый в данной работе механотермический способ допирования с использованием наночастиц янтаря и оксида молибдена ранее не встречался. Данный метод отличается простотой и воспроизводимостью. Наночастицы янтаря служили источником органических компонентов, обеспечивающих образование комплексных соединений с молибденом.

Наночастицы магнетита были получены по методу, описанному в работе [4]. Для создания оболочки было проведено механотермическое допирование частиц при температуре 150 °С (образец 1). Образец 2 был получен аналогичным способом, но с дополнительной обработкой ацетонитрилом. Полученные образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и магнитометрии.

Снимки СЭМ показали, что после модификации образцы сохранили свою наноразмерность (рис. 1).

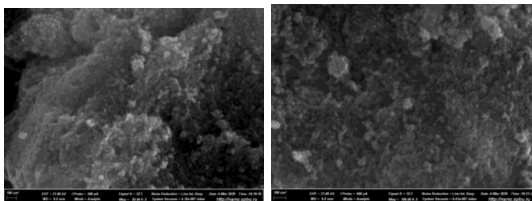


Рис. 1. Снимки СЭМ для образца 1 (слева) и образца 2 (справа)

Методом EDX было обнаружено присутствие атомов молибдена в образцах, при этом в образце 2 содержание молибдена достигает 24.53 масс. %, в то время как в образце 1 содержание допирующего металла не достигало более 4.24 масс. % (рис. 2).

Методом магнитометрии были получены узкие петли гистерезиса (рис. 3), характерные для «мягких» магнитов.

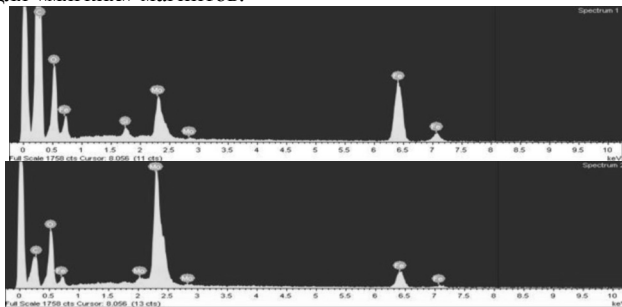


Рис. 2. Спектры EDX для образца 1 (сверху) и для образца 2 (снизу)

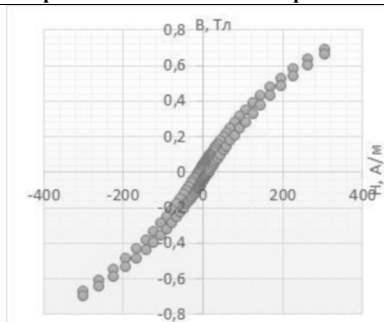


Рис. 3. Результаты магнитометрического анализа для образца 2

Таким образом, описываемая в данной работе методика предлагает простой и эффективный способ допирования наночастиц магнетита соединениями молибдена. Частицы янтаря, вероятно, выступают связующим звеном в системе магнетит – оболочка.

1. Губин С. П. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. №. 6. P. 539-574.
2. Tregubov A. A. et al. Magnetic hybrid magnetite/metal organic framework nanoparticles: facile preparation, post-synthetic biofunctionalization and tracking in vivo with magnetic methods // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Т. 449. P. 590-596.
3. Peller M. et al. Metal-organic framework nanoparticles for magnetic resonance imaging // Inorg. Chem. Front. 2018. Т. 5. P. 1760-1779.
4. Jovanović S. et al. pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived CoFe_2O_4 // Journal of alloys and compounds. 2014. Т. 589. P. 271-277.

Выражаем благодарность научному парку СПбГУ за исследования материалов методом EDX и электронной микроскопии.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АНАЛОГОВ 1-ГЕРМАТРАНОЛ-ГИДРАТА

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

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

Развитие химии германийорганических соединений в гипервалентном состоянии – герматранов, началось с 1965 года, когда впервые был сгенерирован атрановый фрагмент переалкоксилированием: взаимодействием трис- или тетрааксилкоксидов германия с триалканоламинами [1]. Другим методом генерирования атранового остова является реакция GeO_2 с алканоламинами в воде без участия катализаторов при 90°C , которая приводит к образованию гидросигерматранов. Впервые такую реакцию провел М.Г. Воронков с участием GeO_2 и триэаноламина в воде и получил первого представителя герматранового ряда – 1-герматранол-гидрат ($\text{OHGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$). Полученное соединения имело атрановый остов и трансаннулярную связь $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$, образование и стабильность которой указывают на значительно большую гидролитическую устойчивость по сравнению с силатранами, а также на повышенную

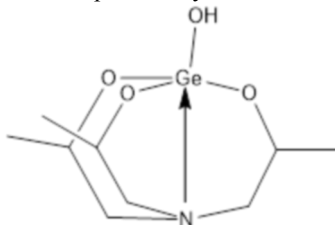
способность кислородных атомов в герматраноле образовывать водородные связи [2].

Дальнейшее изучение 1-герматранола (моногидрата) показало чрезвычайно низкую токсичность (ЛД₅₀ от 6000 до 10000 мг/кг). Соединение обладало широким спектром биологической активности: противоопухолевая, антиоксидантная, адаптогенная, противогипоксическая, нейротропная, актопротекторное действие, стимулирует биосинтез иммуноглобулинов, стимулирует восстановительные процессы в организме вследствие усиления митохондриального (тканевого) дыхания в клетках организма [3].

Так же изучено воздействие 1-герматранол-гидрат на активацию триптофанил-тРНК-синтетазы. Результаты исследования показали, что 1-герматранол-гидрат в дозе соответственно 15 мкг/мл, повышают экспрессию тРНК - одного из ключевых ферментов внерибосомного этапа белкового синтеза триптофанил тРНК синтетазы (ТРСазы). 1-герматранол-гидрат, будучи в меньшей дозе, проявляет более высокую активность, увеличивая экспрессию на 33-45% больше, чем трекрезан. Сообщалось, что комбинация 1-герматранола с рядом лекарственных средств усиливает их лечебный эффект и снижает побочное токсическое действие [4].

Реакция оксида германия с другими алканоламинами, например, диэтаноломином привела к образованию бициклического аналога 1-герматранола-гидрата – квазигерматрану ($\text{OH}_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}$). Развитие исследований в этом направлении привели к моноциклическому гипогерматранолу ($\text{OH}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}_2$), синтезированному взаимодействием диоксида германия с 2-гидроксиэтиламином в водно-спиртовой среде при 80°C в отсутствие катализатора [5].

Согласно патенту CN 107245083 реакция GeO_2 с трис(2-гидроксипропил)амином привела к аналогу 1-герматранола-гидрата следующего вида:



На сегодняшний день синтезирован небольшой ряд гидроксигерматранов, что требует дальнейших исследований в этом направлении.

В связи с этим, цель настоящей работы заключалась в получении ранее неизвестных герматранолов со следующими алканоламинами: трис(гидроксиметил)аминометан, бис(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)метан, *N,N,N',N'*-тетраakis(2-гидроксиэтил)этилен-диамин (THEED).

Взаимодействие GeO_2 с алканоламинами было изучено в водной среде при нагревании (90 °C) при молярном соотношении 1:1 и 2:1 (в случае THEED). В результате был получен новый ряд аналогов 1-герматранол-гидрата. Состав и структуру определяли элементным анализом, ЯМР (¹³C, ¹H) и ИК-спектроскопией. Структура синтезированных соединений в данный момент исследуется методом

рентгеноструктурного анализа. Ожидается, что полученные аналоги 1-герматранол-гидрата, будут обладать специфической биологической активностью, что является основанием для дальнейшего синтеза и исследования таких структур.

1. Mehrotra R.C., Chandra G. Reactions of ortho esters of germanium. VII. Reactions of alkyl orthogermanates with ethanolamines // Indian Journal of Chemistry. 1965. Vol. 3. P.497-499.
2. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. Синтез 1-герматранола и его С-замещенных // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. 1987. Т. 4. С.880-882.
3. Пат. 2553986 Рос. Федерация. № 2014111732/04 / Герматранол-гидрат, стимулирующий экспрессию матричной РНК триптофанил-тРНК-синтетазы / Расулов М.М., Стороженко П.А., Снисаренко Т.А., Сусова М.И., Барышок В.П., Воронков М.Г., Подгорбунская Т.А., Федорин А.Ю., Оржековский А.П. Заявл. 26.03.14; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17. 11 с.
4. Барышок В.П., Абзаева К.А., Расулов М.М., Подгорбунская Т.А. 1-Герматранол-гидрат - активатор триптофанил-тРНК-синтетазы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, № 1. С. 153–158.
5. Воронков М. Г., Самохин Г. С., Вражнов Д. В., Кочина Т. А. Новые внутрикомплексные соединения пентакоординированного германия. гипогерматраны – Ge-замещенные (N→Ge) 2-окса-5-аза-1-гермациклопентаны // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. Вып. 1. С.162-163.

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

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Лёзова О.С.¹, Мясников Д.В.², Селиванов С.И.¹, Шилова О.А.^{1,2,3}, Иванова А.Г.¹

¹Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
os-zar@mail.ru

В настоящее время, гибридные ионопроводящие мембраны, в том числе на основе поливинилового спирта (ПВС), привлекают большое внимание исследователей, т.к. они представляют собой уникальный класс материалов, сочетающий в себе свойства органических полимерных (гибкость, пластичность, технологичность) и неорганических (термическая стабильность, влагоемкость) материалов [1,2].

Ранее нами впервые были получены гибридные ионопроводящие мембраны, на основе ПВС, модифицированного фурфуролом (ФУР), аминосульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в органическом растворителе – диметилсульфоксиде (ДМСО). Значения ионной проводимости увлажненных гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС изменялось в пределах $2.66 \cdot 10^{-3}$ – $1.89 \cdot 10^{-2}$ См/см при температурном максимуме 90-105 °С, а при достижении 180 °С наблюдалась их необратимая деструкция. В сравнении с полученными данными ионная проводимость увлажненной мембраны Нафийон-115 составила $1.41 \cdot 10^{-2}$ при

60 °С [3].

Целью настоящей работы являлось исследование состава и структуры полученных ионопроводящих мембран с помощью спектроскопии ЯМР.

Анализ спектров ^1H ЯМР полученных гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС с различным соотношением функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и 2М водным раствором HCl), подтверждает взаимодействие OH^- -групп ПВС с альдегидными группами молекул ФУР, так как в спектре исчезает сигнал несвязанного протона альдегидной группы при 9.6 м.д. Кроме того, в спектре появляется характерный триплет с константой 50 Гц при 7.1 м.д., свидетельствующий о присутствии не связанной группы NH_3^+ АСК, что указывает на взаимодействие OH^- -групп ПВС с сульфогруппой АСК. Отсутствие сигналов от $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -группы ТЭОС указывает на вероятное взаимодействие ТЭОС с OH^- -группами ПВС, а также на возможное образование полностью гидролизованного ТЭОС и nano частиц диоксида кремния.

Таким образом, полученные гибридные мембраны, вероятно сшитые ФУР и ТЭОС, являются анионпроводящими. Дальнейшее исследование гибридных мембран с различным соотношением функциональных компонентов АСК, ФУР и ТЭОС позволит определить их точную структуру.

1. Bochkareva S.S., Shashkina S.S. Hybrid membranes for fuel cells // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 289. P. 012005-1–012005-6. DOI:10.1088/1757-899X/289/1/012005.

2. Bijay P., Tripathi, Vinod K., Shahi. 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1- sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications // Applied materials and interfaces. 2009. Vol. 1. №5. P. 1002 – 1012.

3. Лёзова О.С., Загребельный О.А., Краснопева Е.Л., Баранчиков А.С., Шилова О.А., Иванова А.Г. // Физика и химия стекла. 2021 (в печати).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект А - 20-03-00938 и гранта «Стипендия Президента РФ», СП-2094.2019.1.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ЧАСТИЦ АЛООН/НКЦ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

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

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
system14@rambler.ru*

Эмульсия Пикеринга представляет собой дисперсную систему, микрокапли жидкости которой стабилизированы твердыми частицами. При формировании эмульсий Пикеринга твердые частицы необратимо адсорбируются на границе раздела масло/вода и образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель. В качестве стабилизаторов таких эмульсий часто применяются анизотропные нанокристаллы целлюлозы (НКЦ). Тем не менее, повышенный отрицательный поверхностный заряд нанокристаллов в водной среде ведет к отталкиванию между наночастицами, которое ингибирует их адсорбцию на границе раздела масло/вода. Как правило, чтобы улучшить степень и качество эмульгирования с помощью НКЦ, необходимо введение электролита с целью снижения ее поверхностного заряда и, следовательно, сил межчастичного отталкивания. В процессе эмульгирования такие

Органо-неорганические и полимерные материалы

частицы образуют агрегаты частиц, создающие прослойку между маслом и водой, формируя микрокапли. В данной работе для достижения более эффективной сорбции мы применили модификацию НКЦ противоположно заряженными наночастицами оксигидроксида алюминия, который является одним из самых безопасных неорганических соединений для биомедицинских применений.

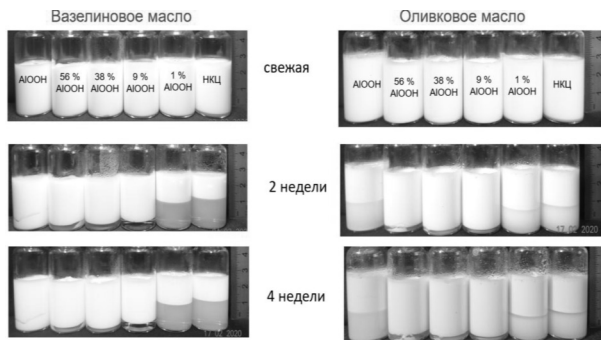


Рис.1. Фотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных гибридными частицами AlOOH-НКЦ

Показано, что как нанокристаллы целлюлозы, так и наночастицы оксигидроксида алюминия обладают способностью эмульгировать различные масла в воде (в качестве масляной фазы использованы декан, оливковое и вазелиновое масла) в том числе без добавления электролита. Тем не менее, использование гибридных частиц AlOOH/НКЦ показало более высокую эмульгирующую способность масел по сравнению с использованием наночастиц по отдельности. Так, системы, содержащие 9, 38 и 56 масс.% AlOOH (по отношению к общей массе частиц) полностью эмульгировали оливковое и вазелиновое масла, причем фазового разделения через месяц практически не наблюдалось. Введение 1 масс.% AlOOH незначительно улучшило эмульгирующую способность НКЦ.

Эффективность гибридных частиц в эмульгировании масла объясняется тем, что поверхностный заряд гибридных частиц по абсолютному значению ниже, чем заряд исходных наночастиц.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-10091).

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ β -ПОЛОЖЕНИЙ ФТОРЗАМЕЩЁННЫХ Zn(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

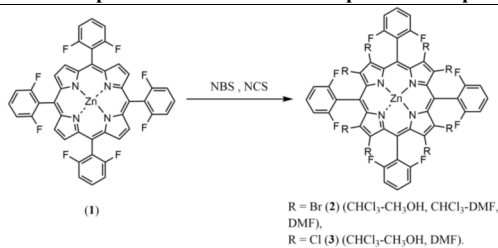
Русанов А.И.¹, Чижова Н.В.², Мамардашвили Н.Ж.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

rusanov.a.i@mail.ru

С целью синтеза пергалогенированных Zn(II)-тетрафенилпорфиринов в настоящей работе осуществлено исчерпывающее бромирование и хлорирование β -положений Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)-порфирина (1) с помощью NBS и NCS в смешанных растворителях и в диметилформамиде (DMF).



Исходный Zn-порфирин синтезировали по методу Адлера [1]. Показано, что при взаимодействии 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифтор-фенил)порфирина с ацетатом цинка(II) (мольное соотношение реагентов 1:10) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 2 мин образуется Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин 1.

Исследования показали, что при кипячении комплекса 1 с NBS (мольное соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-метанол (1:1) уже в течение 5 мин образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (2). При взаимодействии дифторзамещенного комплекса цинка 1 с NBS (мольное соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-диметилформамид в течение 4 ч при комнатной температуре также образуется соединение 2. Бромирование комплекса цинка 1 с помощью NBS (мольное соотношение реагентов 1:40) в ДМФА в течение 6 ч при комнатной температуре также приводит к образованию соединения 2.

При взаимодействии 2,6-дифторзамещенного комплекса цинка 1 с N-хлорсукцинимидом (мольное соотношение реагентов 1:20) в кипящей смеси хлороформ-метанол в течение 1.5 ч образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (3). Хлорирование дифторзамещенного комплекса цинка 1 с помощью NCS (мольное соотношение реагентов 1:60) в ДМФА в течение 3 сут при комнатной температуре также приводит к образованию соединения 3.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Adler A.D., Longo F.R. Kampas F [et al.] Preparation of metalloporphyrins// J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, V 32, N 7, P. 2443-2445.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 19-73-20079.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИЛИКОНОВОГО КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Семенуха О.В., Шалыгина Т.А., Воронина С.Ю.

*Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия
semenukha.cool@mail.ru*

Эластомеры, в частности силиконы, являются перспективным связующим для изготовления композиционной гибкой оболочки рефлектора. Однако, силиконы

Органо-неорганические и полимерные материалы

обладают существенным недостатком - проявлением диэлектрических свойств, которые приводят к скоплению электрических зарядов и разрядению неконтролируемым и непредсказуемым образом. Для появления возможности снятия электрических зарядов с поверхности композиционных изделий достаточно снизить значение сопротивления связующего до 10^6 Ом.

Чаще всего это возможно осуществить путем внедрения проводящих углеродных наполнителей. Из всех углеродных материалов сразу обращают внимание на себя углеродные нанотрубки. Но вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий в материале наблюдается сильная агломерация [1], приводящая к снижению электро- и теплопроводности, увеличению пористости и ухудшению механических свойств композитов. Для снижения агломерации УНТ применяются различные методы функционализации, которые чаще всего приводят к повреждению их поверхности и в конечном итоге к снижению собственной электропроводности наполнителя.

В настоящем исследовании была разработана методика улучшения электропроводности в силиконовом каучуке Elastosil RT 604, путем объединения одномерных многостенных нанотрубок (MWCNT) и двумерных графеновых нанопластин (GNP) производства ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов) [2]. На рисунке 1 представлена морфология гибридного наполнителя.

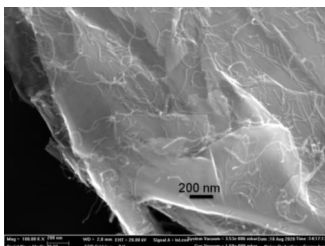


Рис. 1. Морфология гибридного наполнителя на основе графеновых нанопластин и многостенных нанотрубок GNP/MWCNT(80/20)D.

В полученной смеси MWCNT встраиваются между нанопластинами графена и препятствуют их агломерации, что приводит к построению более эффективных перколяционных сетей и увеличению электропроводности за счет проявления синергетического эффекта гибридного наполнителя.

Таблица 1. Удельное сопротивление силиконовых композитов, содержащих углеродный наполнитель.

Содержание наполнителя	Наполнитель	GNP/MWCNT(60/40)D + силикон	GNP/MWCNT(80/20)D + силикон	GNP/MWCNT(80/20)W + силикон	1% MWCNT + силикон
1%	ρ , Ом · м	$\rho > 10^{12}$	$\rho > 10^{12}$	$\rho > 10^{12}$	$1,82 \cdot 10^3$
2,5%	ρ , Ом · м	$0,72 \cdot 10^8$	$2,45 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^6$	Высокая вязкость
5%	ρ , Ом · м	$1,47 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^4$	Высокая вязкость

Органо-неорганические и полимерные материалы

На рисунке 2 представлен график зависимости вязкости силиконового композита от вида наполнителя при скорости сдвига равной 15 c^{-1} . Максимальной динамической вязкостью равной 2,14 Па·с обладает образец, наполненный исходными многостенными УНТ в количестве 1 вес.%. Высокая вязкость образца вызвана сильной агломерацией нанотрубок в отличие от гибридного наполнителя, где подавление агломерации происходит за счёт встраивания MWCNT между нанопластинами графена. Минимальной вязкостью равной 1,18 Па·с обладает композит, модифицированный наполнителем GNP/MWCNT(80/20)D.

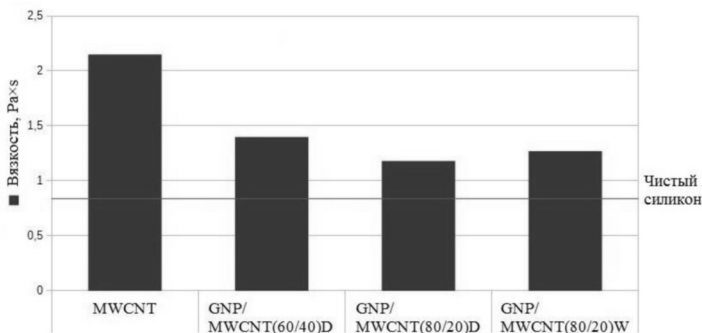


Рис. 2. Зависимость вязкости от состава углеродного наполнителя.

Таким образом показано, что использование гибридного наполнителя в количестве 5 вес.% приводит к снижению значения удельного сопротивления до $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ за счет проявления синергетического эффекта. Кроме этого силиконовый композит обладает меньшей вязкостью при добавлении 5 вес.% гибридного наполнителя, чем в случае добавления исходных многостенных нанотрубок при концентрации 1 вес.%. Снижение вязкости позволяет производить пропитку волокнистого армирующего материала электропроводящим силиконовым связующим.

1. Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T. and Brinson L.C. High- nanofiller- content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum- assisted self- assembly // Advanced Materials Research. 2010. P. 3322-3329.

2. Патент РФ 2693755. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Меметов Н.Р. Способ получения графенового материала. Опубликовано 04.07.2019. Бюл. № 19.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка методов модификации полимерных матриц, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители различной природы при создании умных многофункциональных материалов» (Номер темы FEFE-2020-0015).

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ЧЕТВЕРТОЙ ГЕНЕРАЦИИ С
КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Сологубов С.С., Абарбанель Н.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

s.slg90@gmail.com

Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые изучены теплоемкость и термодинамические характеристики физических превращений карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилильными группами в диапазоне температур 6–570 К. Обнаружено anomальное изменение теплоемкости дендримера в области $T = (46–68)$ К, а также его расстеклование в интервале $T = (179–196)$ К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до 570 К для его различных физических состояний. Температурная зависимость теплоемкости изученного соединения в области 6–350 К представлена на рисунке ниже.

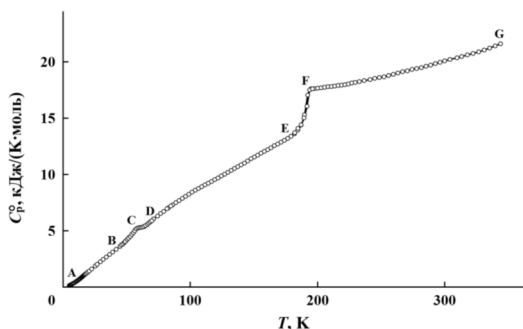


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилильными группами в области 6–350 К: AE – стеклообразного; FG – расстеклованного; BCD – область anomального изменения теплоемкости

Рассмотрено влияние состава и структуры дендримеров четвертых генераций на их термодинамические свойства. Установлено, что карбосилановые дендримеры четвертых генераций имеют anomальное изменение теплоемкости в области 45–70 К и проявляют расстеклование. Установлены закономерности изменения температуры расстеклования дендримеров от их номера генерации, плотности упаковки и природы концевых групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00248).

**3D НАНОКОМПЗИТЫ НА ОСНОВЕ АГАРОЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАНОЧАСТИЦ НАР: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА НАБУХАНИЕ И
ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА**

Сюккалова Е.А., Киптилая И.И., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Бобрышева
Н.П., Осмоловская О.М.

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

В настоящее время одной из актуальных задач в биомедицине и инженерии костной ткани является восстановление костных дефектов, для чего активно исследуют композиты на основе гидрогелей и неорганических компонентов благодаря их способности к набуханию в водных средах. Тем не менее, такие композиты не лишены недостатков, связанных со сложной процедурой сшивания и использованием ограниченного количества неорганической составляющей. Эти недостатки могут быть устранены путем использования наночастиц гидроксипатита, модифицированных органическими молекулами, действующими как сшивающий агент.

Цель настоящей работы – создание полимерно-неорганических нанокompозитов на основе полисахарида агарозы и наночастиц гидроксипатита с различным составом поверхности (НАР) и изучение влияния их состава на процессы набухания и высвобождения лекарственного вещества (ЛВ) – пептида гормона роста GHRP-2. Частицы НАР, полученные методом осаждения и в присутствии кэспирующего агента, имеют стержнеобразную форму 8-12 нм в диаметре и 31-48 нм в длину. Полученные наночастицы НАР охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ.

На этапе изучения сорбционной способности синтезированных наночастиц было показано, что коэффициент извлечения пептида из раствора наночастицами гидроксипатита в оптимальных условиях может достигать 100%.

Было приготовлено три серии композитов по три образца в каждой с различным соотношением НАР/агароза. В композит помещали смесь наночастиц гидроксипатита: частицы с сорбированным на поверхности ЛВ и с модифицированной поверхностью, выступавших как сшивающий агент. Полученные композиты исследованы методом СЭМ.

Изучение влияния состава композитов на набухание и высвобождение ЛВ производилось в цитратном (СBS) и фосфатном (PBS) буферах. Показано, что с увеличением содержания неорганического компонента набухание композита снижается; максимальная степень набухания композитов составила от 1000 до 3000 масс.%. Выделение пептида из композитов в фосфатном буфере происходит постепенно и медленно, в то время как в цитратном буфере резко и быстро. Кроме того было показано, что в композитах десорбция пептида с поверхности гидроксипатита происходит более активно для частиц, полученных без кэспирующего агента.

Авторы работы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр», «Криогенный отдел».

**ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО
НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА**

Тимошенко М.В.¹, Балабанов С.В.¹, Сычев М.М.^{1,2}, Никифоров Д.И.²

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

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

Санкт-Петербург, Россия

timoshe-mikhail@mail.ru

Наука и техника на современном этапе развивается быстрыми темпами. Аддитивные технологии всё больше используются для получения сложных конструкционных изделий, применяемых как в быту, так и на производствах.

Технология послойного наплавления наиболее распространена благодаря недорогому и распространенному сырью, а также недорогой, простой в изготовлении и обслуживании механической части [1].

Наряду с использованием стандартного и легкодоступного материала для 3D печати, часто встает вопрос о недостаточности механических характеристик, таких как упругость, прочность и энергопоглощение. Термопластичные эластомерные композиции находят все большее применение в данной отрасли благодаря высоким упруго-прочностным характеристикам [2].

В данной работе представлен материал для 3D печати по технологии FDM на основе SEBS-каучука и полипропилена. Разработанный материал является представителем бутадиен-стирольных термоэластопластов перерабатываемый методом экструзии. Преимущества материала в высокой эластичности, низком показателе модуля Юнга и в высоких прочностных характеристиках одновременно, следует отметить хорошую УФ и озоностойкость, помимо этого материал обладает стойкостью к разбавленным и слабым щелочам и кислотам.

Основной задачей представленной работы было изучить свойства изделий, полученных методом послойного наплавления материала в сравнении с более доступными методами такими как экструзия и литье под давлением.

Оказалось, что при исследовании напряжения при разрыве образцов, выполненный методом FDM, показал более высокое значение 22.8 МПа по сравнению с образцом, выполненным экструзионным методом - 22.1 МПа. Можно полагать, что процесс получения филамента – экструдирование через тонкое отверстие фильеры, а также процесс 3D печати – продавливания нити через сопло – оказывают ориентирующее действие на изготавливаемый материал. Помимо этого, из деформационных кривых было видно, что образец изготовленный на 3D принтере на всем диапазоне удлинения показывал напряжение существенно выше чем экструзионный, это свидетельствует о том, что изделие будет более долговечно и меньше подвергаться деформации при использовании.

При исследовании напряжения при сжатии метод послойного наплавления показал аналогичное значение напряжения при более низкой плотности изделия модуль Юнга составил 18.3 МПа в сравнении с образцом выполненным методом литья под давлением 18.7 МПа, что свидетельствует о большей упругости данного изделия.

1. Jian-Yuan Lee, Jia An, Chee Kai Chua, Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. // Applied Materials Today. Vol. 7. 2017. Pages 120-133.

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОИСТОГО
ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ С
МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ**

Храмова А.Д., Силукоков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st066503@student.spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются кристаллическими соединениями, в структуре которых имеет место последовательное чередование двумерных блоков, обладающих структурой перовскита, со слоями, имеющими другой тип структуры. Перовскитоподобные слоистые оксиды содержащие в межслоевом пространстве щелочные катионы являются привлекательными объектами исследования благодаря особенностям своей структуры и ряда уникальных свойств, в частности, возможности ионного обмена и интеркаляция [1]. Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых оксидов представляют интерес как сами по себе, так и из-за возможности их использования в синтезе гибридных материалов, модифицированных ковалентно связанными с ней органическими группами (графтинг), потенциально имеющих множество практических приложений [2]. В дальнейшем полученные гибридные соединения могут быть использованы как прекурсоры для расщепления на монослои – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью и, как следствие, являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами для электроники [3].

Данная работа посвящена разработке методики синтеза и характеристики органо-неорганических производных на основе протонированного и гидратированного ниобата $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с моноэтаноломином и глицином с различным типом связывания внедренных молекул в межслоевом пространстве. Разработка методики синтеза проводилась в условиях стандартного лабораторного эксперимента с варьированием температуры, времени и концентрации реагентов, а так же с использованием методов микроволнового и гидротермального синтеза. Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализа, а также ^{13}C ЯМР спектроскопии. Основное внимание в докладе уделено качественному и количественному анализу состава полученных производных и определению оптимальных условий синтеза конкретных соединений.

Были проведены серии опытов с целью определения возможности и отработки оптимальных условий получения производных $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с аминокислотой ($\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$) и моноэтаноломином ($\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$). Полученные соединения могут быть продекисированы в тетрагональной сингонии, рассчитанные параметры кристаллической решетки для полученных в работе соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	a,b (Å)	c (Å)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3.86	14.71
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$	3.83	15.90
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3.85	14.38
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$	3.84	17.17
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$	3.85	20.48

Термогравиметрический анализ полученных образцов в атмосфере воздуха показывает, что полученные соединения теряют массу в несколько этапов в ходе нагрева в плоть до температур порядка 850-900°C. Суммарная массопотеря в ходе нагрева составила 11.5% в случае $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$ и 10.6% в случае $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$. Состав полученных образцов, рассчитанный из результатов термогравиметрического анализа и CHN анализа, соответствует формулам: $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.35\text{H}_2\text{O} \cdot 0.9\text{MEA}$.

Таким образом, в ходе проведенных исследований удалось впервые получить и охарактеризовать интеркалированные глицином и моноэтаноламином производные слоистого перовскитоподобного ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$.

1. K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. Zhang, J. B. Wiley, "Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 442–60, Jan. 2011.

2. A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, "Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $\text{K}[\text{Ca}_2\text{NaN}_3\text{NbnO}_{3n+1}]$ (3 .ltoreq. n .ltoreq. 7)," *Inorg. Chem.*, vol. 24, no. 23, pp. 3727–3729, Nov.1985.

3. V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Layered Materials," *Science* (80-.), vol. 340, no. 6139, pp.1226419–1226419, Jun. 2013.

Работа поддержана грантами РФФИ (проект 18-03-00915) и РНФ (проект 19-13-00184).

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р.

Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орёл, Россия

gribanovEN@gmail.com

Миниатюризация химического анализа, повышение его экономической доступности и упрощение технико-инструментального оформления являются актуальными проблемами аналитической химии [1]. Один из способов их решения — это применение тест-методов [2]. При определении ряда аналитов чувствительность тест-систем недостаточна, что требует их совершенствования. Перспективным подходом является переход от массивного тела к наноструктурам и организованным на их основе наноматериалам [3].

Целью настоящей работы явился синтез плёнок алюмосиликатов микро- и субмикротолщины на поверхности подложки, систематическое изучение особенностей их текстурных характеристик и возможности практического применения в химическом анализе при создании сенсорных тест-систем.

Алюмосиликаты отличаются достаточной механической прочностью, высокоразвитой поверхностью, возможностью применения в качестве матрицы-носителя наночастиц, а также химического модифицирования поверхности минерала.

В работе предложен и реализован способ электрохимического получения тонких плёнок алюмосиликатов на алюминиевой подложке в водном растворе Na_2SiO_3 и NaOH различной концентрации. Электрохимическую реакцию проводили в потенциостатическом режиме (напряжение от 8 В до 30 В) с разделением анодного и катодного пространства солевым мостиком.

Для каждого исследуемого образца пленки получены EDX-спектры его различных микроучастков, где обнаружены только Si, Al, O, Na. О природе образующегося покрытия судили, сравнивая полосы поглощения (п.п.) в его ИК- и КР-спектров с характеристическими полосами поглощения алюмосиликатов.

В ИК-спектрах пленок присутствуют интенсивные полосы поглощения в области частот 900 см^{-1} - 1250 см^{-1} и 400 см^{-1} - 600 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям внутри тетраэдров $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ -каркаса. Поглощение колебаний мостиковых связей Si-O-Si(Al) представлено полосами с максимумами при 1163 см^{-1} , 1130 см^{-1} , 1092 см^{-1} . Появление п.п. в области 953 см^{-1} можно интерпретировать валентными колебаниями немостиковых Si-O-связей. В данных алюмосиликатных системах полосы 940 см^{-1} и 913 см^{-1} объясняются проявлением деформационных колебаний немостиковой связи Al-O(-H). П.п. при 872 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям OH-групп, принадлежащих Si-OH или Si-O(H)-Al. К различного рода колебаниям Si-O-Al, O-Si-O, Si-O-H групп относятся полосы поглощения при 705 см^{-1} и 580 см^{-1} , а также 452 см^{-1} . Полоса поглощения в области 560 см^{-1} - 580 см^{-1} , относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ каркаса, обусловлена присутствием дводенных четырех-, пяти и шестичленных колец в структуре. Чувствительным методом изучения каркасной структуры алюмосиликатов является КР-спектроскопия. КР-спектры пленок содержат п.п. в области 140 см^{-1} - 270 см^{-1} , что характерно для алюмосиликатов с шести- и более членными циклами. На основании полученных данных можно сделать предположение о типе образующихся

алюмосиликатов близком к структуре MFI и FAU.

Морфология поверхности плёнок изучена методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что поверхность образцов, полученных при напряжении 8 В имеет глобулярную структуру (рис. 1а) с диаметром глобул от 500 нм до 2.5 мкм. Наблюдаемый перепад высот равен ~ 3-5 мкм, а средняя арифметическая шероховатость профиля R_a , отражающая неровность поверхности, составляет ~ 270-310 нм. В качестве структурных элементов пленок, полученных при напряжении 16 В, 26 В и 30 В, выступают параллелепипеды (рис. 1б). Для пленок, полученных при большем напряжении, перепад высот не превышает 100-200 нм при значении R_a ~ 10÷50 нм. При 30 В преобладают объемные фигуры близкие к кубической форме - параллелепипеды с углами $\sim 90 \pm 4^\circ$, при напряжении 16 В преобладают наклонные параллелепипеды с углами $105^\circ \pm 120^\circ$ и $60^\circ \pm 75^\circ$. При 26 В присутствуют параллелепипеды как первого, так и второго типа. Длина граней в данных структурных элементах поверхности колеблется в пределах 150 нм - 250 нм.

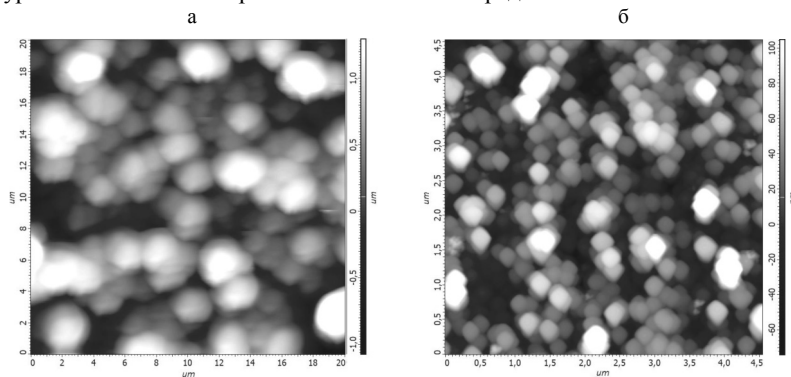


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки алюмосиликата:

а) 8 В, [NaOH]=0.05 М; б) 30 В, [NaOH]=0.05 М

Толщина плёнок колеблется в интервале от ~1.0 мкм до ~18.5 мкм, а их удельная площадь поверхности по данным сорбции метиленового синего от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Найдено, что увеличение напряжения в системе приводит к повышению удельной площади поверхности и уменьшению толщины плёнки, а увеличение концентрации NaOH в системе приводит к росту её толщины.

Проведение аналитической реакций в тонком слое алюмосиликата позволяет повысить чувствительность определения аналита за счет эффекта концентрирования, а белый цвет покрытия делает возможным не только инструментальное, но и визуальное детектирование сигнала при создании оптических тест-систем. Нами показана [4] возможность тест-определения антибиотиков тетрациклинового ряда в модельных водных растворах по изменению спектральных характеристик функционального покрытия на основе пленки алюмосиликата, модифицированной нанокластерами на основе Fe(III). Предлагаемый способ включает стадию предварительного концентрирования антибиотика на поверхности пленки и далее

определение аналита методом спектроскопии диффузного отражения. Методика отличается экспрессностью, простотой выполнения и хорошими метрологическими характеристиками.

Таким образом, в работе показана возможность электрохимического синтеза тонких пористых плёнок алюмосиликатов микро- и субмикротолщины на алюминиевой подложке в силикатно-щелочном водном растворе. Определены их текстурные характеристики и особенности морфологии поверхности в зависимости от условий получения. Приведенные в работе результаты представляют интерес при разработке экспрессных тест-систем, обладающих высокими метрологическими характеристиками, а также при изучении свойств двумерных объектов.

1. Золотов Ю.А. Перспективы развития аналитической химии //ЖАХ. 2019. Т. 74. №. 9. С.53-54.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.:Эдиториал.2002.304 с.
3. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе //ред. Штыков С.Н. М.:Наука. 2015. 430 с.
4. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. // Материалы международной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии». Курск, ЮЗГУ. 2018. С. 98-100.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МРТ-СИГНАЛ

Желтова В.В., Власова А.А., Бобрышева Н.П., Абдуллин И.Р., Семёнов В.Г.,
Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.
Институт Химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия,
vic.zheltova@yandex.ru

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – это неинвазивный метод визуализации внутренних органов и тканей, позволяющий получать трехмерные подробные анатомические изображения. В наши дни МРТ-диагностика многих заболеваний требует использования контрастных веществ. Наиболее распространенными режимами съемки изображений МРТ являются T_1 и T_2 режимы, для повышения контрастности изображения используют контрастные агенты. В настоящее время основным материалом для получения T_2 контрастного агента МРТ являются наночастицы на основе магнетита, которые, однако, склонны к изменению состава поверхности, что приводит к ухудшению их магнитных и агрегативных характеристик. Целью работы стало создание стабильной и тонкой оболочки на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , не ухудшающей интенсивность МРТ сигнала на основе биосовместимого материала – гидроксипатита.

Частицы магнетита получали методом соосаждения, оболочку синтезировали в гидротермальных условиях при различных температурах и при различных мольных соотношениях магнетит: гидроксипатит. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ и Мессбауэровской спектроскопии. Показано, что в продукте присутствуют фазы магнетита и гидроксипатита; толщина оболочки в зависимости от условий синтеза составляет от 2.9 до 6.1 нм. Для дальнейших исследований были выбраны образцы демонстрирующие линейную зависимость толщины оболочки от мольного

содержания NaF .

Изменение состава поверхности после модификации продемонстрировано методом Мессбауэровской спектроскопии и динамического светорассеяния. Величины максимальной намагниченности линейно уменьшаются при увеличении мол. % NaF , т.к. вклад немагнитной оболочки в удельную величину магнитного момента становится всё более существенным. На основании кривых ZFC-FC определены температуры блокировки, установлено линейное уменьшение их значений при увеличении количества гидроксипатита. Компьютерное моделирование показало влияние оболочки на константу анизотропии i , следовательно, на температуру блокировки.

In vitro эксперименты по изучению возможности применения наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaF}$ как контрастных агентов для МРТ в агарозном геле показали, что для модифицированных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaF}$ наблюдалось усиление интенсивности негативного контраста в 1,4 и 2,4 раза для режимов T_1 и T_2 , соответственно, по сравнению с сигналом от наночастиц магнетита без оболочки. Таким образом, синтезированы наночастицы состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaF}$ с различной толщиной оболочки, проведена их охарактеризация различными методами, показано усиление негативного контраста МРТ по сравнению с немодифицированным магнетитом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-01066-а).

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ SBN_x СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Жидель К.М.¹, Павленко А.В.^{1,2}

¹*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия
karinagidele@gmail.com*

Особое внимание современного физического материаловедения уделяется исследованию наноразмерных структур на основе тонких пленок сегнетоэлектриков-релаксоров. Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN_x) являются перспективными представителями рода сегнетоэлектрических материалов со структурой незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы. Интерес к ним обусловлен рядом свойств, проявляющимся в них. Результаты литературного обзора демонстрируют малую степень изученности вопроса оптических свойств тонких пленок SBN_x . В связи с этим проведение исследований, направленных на получение информации о свойствах гетероструктур на основе тонких пленок сегнетоэлектриков-релаксоров SBN_x , представляется актуальным. В настоящей работе представлены результаты исследования оптических характеристик тонких пленок системы твердых растворов ниобатов бария-стронция сегнетоэлектрика-релаксора $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$

(SBN-61) толщинами от 30 до 690 нм, выращенных методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода на монокристаллических подложках MgO(001).

Пленки SBN-61 были выращены методом газоразрядного RF-распыления керамической мишени стехиометрического состава $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ на предварительно подготовленную под гетероэпитаксиальное осаждение кристаллическую подложку MgO(001) толщиной 0.5 мм с двухсторонней полировкой по технологии, описанной в [1]. Время напыления составляло 5, 10 и 115 минут соответственно. Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью многоугольного отражательного эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера 632,8 нм. Спектры пропускания снимались в диапазоне длин волн 200–1000 нм при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450.

Предварительные спектрофотометрические исследования предоставили возможность вычислить величины показателя преломления и толщин пленок в первом приближении по интерференционным экстремумам. Установлено, что зависимость показателя преломления от длины волны, рассчитанная в соответствии с [2], неплохо согласуется с дисперсией объемного материала SBN-61. Эллипсометрические измерения пленок позволили проконтролировать процесс формирования пограничного и поверхностного нарушенного слоев.

Таким образом, показатель преломления n и его дисперсия для пленок SBN-61 различной толщины практически не отличаются от таковых для монокристаллов. Следует отметить, что имеет место некоторая тенденция к росту показателя преломления с уменьшением толщины пленки d . Полученные результаты позволяют сделать вывод о зависимости эффективной толщины нарушенного слоя на поверхности пленки от ее толщины, т.е. с увеличением времени напыления растет эффективная толщина нарушенного слоя.

1. А.В. Павленко. Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики пленок $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$ // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 5. С. 888-891.

2. А.А. Тихий. Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со сложной структурой // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 282-285.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности проект № БА30110/20-3-07ИФ, Южный федеральный университет, 2020 г.).

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ Cu_2O НА ФОТОИНДУЦИРОВАННУЮ ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiO_2 И ZnO

Маевская М.В., Рудакова А.В., Емелин А.В.

*Санкт-петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
maevskaya.mv@gmail.com*

В данной работе было изучено влияние подложки Cu_2O на фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности поликристаллических пленок TiO_2 и ZnO . Было показано, что формирование слоистых гетероструктур Cu_2O/TiO_2 и Cu_2O/ZnO поверхности стекла сильно меняют направление фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности. Ранее показано [1, 2], что под действием ультрафиолета

Функциональные покрытия и тонкие пленки

поверхности однокомпонентных пленок TiO_2 и ZnO переходят супергидрофильное состояние, в то время как под действием видимого света значимого изменения гидрофильности поверхности не наблюдается. В данной работе показано, что формирование гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ приводит к фотоиндуцированному снижению гидрофильности поверхности, как под действием УФ-излучения, так и под действием видимого света. На рисунке ниже представлены кинетики изменения контактного угла с водой под действием света.

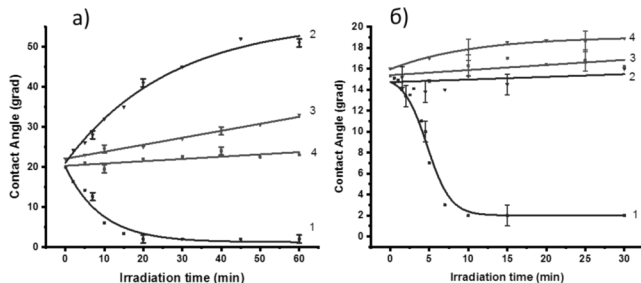


Рис. 1. а) Значение контактного угла с водой поверхности TiO_2 , б) Значение контактного угла с водой поверхности ZnO . Обозначения: 1 - подложка- SiO_2 , УФ-излучение, 2 - подложка- Cu_2O , УФ-излучение, 3 - подложка- SiO_2 , видимый свет, 4 - подложка- Cu_2O , видимый свет

Фотоиндуцированные изменения поверхностной гидрофильности сопоставлялись с изменениями поверхностной свободной энергии, полярной и дисперсионной составляющих. Изменение фотоиндуцированное гидрофильное поведение поверхностей TiO_2 и ZnO , при формировании гетероструктуры с Cu_2O объясняется переносом электронов и увеличением концентрации электронов на поверхности TiO_2 и ZnO .

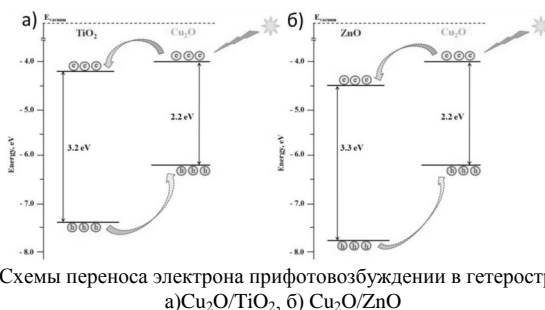


Рис. 2. Схемы переноса электрона при фотовозбуждении в гетероструктурах: а) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, б) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

1. A.V. Emeline, A.V. Rudakova, M. Sakai, T. Murakami, A. Fujishima, Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of a TiO_2 surface // J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 12086–12092
2. Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. // Chem. Mater. 2002, 14, 2812–2816.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №19-32-90111).

**ВЛИЯНИЕ ПЛАНАРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ
3D СФЕРОИДОВ**

Нуриева Ч.К., Рожина Э.В., Фахруллин Р.Ф.

НИЛ "OpenLab Бионанотехнологии" ИФМиБ КФУ, Казань, Россия

chulpan.nurieva.97@gmail.com

В условиях *in vivo* клетки организованы в трехмерные структуры, в которых сохраняется контакт «клетка-клетка», образуются десмосомы, секретируются белки внеклеточного матрикса (коллаген, тенascin, ламинин, фибронектин) и протеоглики. Одной из популярных *in vitro* моделей для оценки клеточного ответа, имитирующей пространственную организацию клеток *in vivo*, являются 3D многоклеточные сфероиды [1]. В проведенном исследовании изучено формирование 3D сфероидов при добавлении каолина, обладающего разноименными зарядами на краевых и центральных участках. Планарный минерал каолин, состоящий из 46,54% SiO₂, 39,50% Al₂O₃ и 13,96% H₂O, применяется в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве керамики, пластмассы, лакокрасочных изделий, в фармацевтике, в косметологии [2]. Несмотря на активное использование каолина в различных сферах, отсутствуют данные о его влиянии на трехмерные многоклеточные кластеры. Для повышения сродства к мембране клетки была осуществлена модификация каолина поликатионами. Также исследована важность морфологии наноматериалов для формирования сфероидов, подобрана оптимальная концентрация планарной наноглины для процесса кластеризации.

Для модификации минерала каолина были использованы гидрохлорид полиаллиламина (ПАН, 5%, Sigma Aldrich, США) и полиэтиленимин (PEI, 5%, Sigma Aldrich, США), в соотношении 1:3 соответственно. Измерения гидродинамического диаметра и дзета- потенциала наночастиц проведено на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Объектом исследований являлась культура клеток аденокарциномы толстой кишки человека (Colo320). Клетки культивировались в модифицированной среде α -MEM (ПанЭко, Россия) с добавлением 10% инактивированной фетальной бычьей сыворотки (HyClone, США), L- глутамина и антибиотика 100 ЕД/мл пенициллина и 100 нг/мл стрептомицина (ПанЭко, Россия) в СО₂-инкубаторе. Методом «висячая капля» получены сфероиды, исходная концентрация клеток в 15 мкл среды - 2000 клеток. При изучении влияния каолина на формирование кластеров клетки культивировались совместно с наночастицами, концентрация наноматериалов составляла от 5,0 до 25 мкг на 10⁻⁵ клеток. 3D сфероиды фиксировались на 7-й день раствором глутарового альдегида (2,5%) в течение 1 часа, промывались фосфатно-солевым буфером и окрашивались ДНК-специфичным красителем ДАФИ (0,1 мкг/мл) в течение 10 мин.

Таким образом, визуализировано формирование сфероидов, как из нативных клеток Colo320, так и при добавлении планарных наноматериалов. Впервые показано, что наночастицы с планарной морфологией не препятствуют формированию сфероидов в исследованном диапазоне концентраций от 5,0 до 25 мкг на 10⁻⁵ клеток. 3D сфероиды визуализированы с помощью световой и темнопольной микроскопии, размер и форма контрольных и опытных кластеров не отличались.

1. Rozhina, E.; Batasheva, S.; Gomzikova, M.; Naumenko, E.; Fakhruilin, R. Multicellular spheroids formation: the synergistic effects of halloysite nanoclay and cationic magnetic nanoparticle // Colloids Surf. A. 2019. V. 565, P. 16–24.
2. Mathur S.. Kaolin Flotation // Journal of Colloid and Interface Science. 2002. V. 256(1), P. 153–158.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и при частичной поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-44-160001.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ И Si-B-ZrB_2 С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

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

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

stiborn@yandex.ru

В современной технике множество процессов происходит под воздействием высоких температур. Защиту от этого воздействия могут обеспечить, в частности, бор- и кремнийсодержащие покрытия. Работа является продолжением ранее проведенных исследований [1, 2] где было положено начало исследования покрытий на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$. Подложкой служил графит и высокоглинозёмистая керамика, показано что покрытие выдерживает температуру вплоть до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, а начинает формироваться уже при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$. Al_2O_3 вводится в систему для получения более вязкого алюмоборосиликатного стекла, которое позволит повысить жаростойкость. Диоксид циркония необходим для того, чтобы повысить содержание кристаллических фаз в составе покрытия, что также приводит к повышению жаростойкости.

Цель данной работы заключалась в изучении жаростойкости, механических свойств (модуля упругости, предела прочности при изгибе, микротвёрдости), определении электросопротивления и фазового состава материалов на основе систем $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ и Si-B-ZrB_2 модифицированных добавками Al_2O_3 и ZrO_2 .

Покрытие получали шликерно-обжиговым методом и наносили на графит марки ГМЗ пористостью 20%, а также на высокоглинозёмную керамику (ВГК). Связующее вещество КМЦ. Толщину покрытия доводили до $80\text{--}100\text{ мг/см}^2$. Температура формирования $20\text{--}1000\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C} + 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 15 мин. Компактные образцы размером $5\times 5\times 50\text{ мм}$ формовали при давлении 100 МПа, связующее вещество – КМЦ. Затем сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и термообработывали в воздушной печи при таком же температурном режиме, что и покрытия. Покрытия на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 выдержали испытания в интервале температур $500\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом в $200\text{ }^\circ\text{C}$. Убыль массы при термообработке составила не более 5%. Результаты механических испытаний показали, что образцы с добавками наноразмерных частиц Al_2O_3 и ZrO_2 имеют больший (+15 %) модуль упругости, предел прочности на изгиб выше на 30 %. Измерение микротвёрдости проводили на установке ПМТ-3 и она составляет 9.26 ГПа . При анализе фазового состава обнаружены исходные компоненты – Si , ZrB_2 и SiO_2

образовавшийся в ходе термообработки, а также следы H_3BO_3 . Величина электросопротивления компактных образцов при 25°C достигает порядка 1.5-1.8 кОм, а при 700°C понижается до значения 0.5 кОм.

Такие покрытия и материалы применяются в металлургии в качестве защиты для графитовых тиглей электродов и нагревательных элементов печей. В авиационной и космической технике для защиты кромок крыльев и носового обтекателя летательных аппаратов и др.

1. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Пугачев К.Э., Коловертнов Д.В. Исследование морфологии и твердости покрытий на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 196 – 200.

2. Перевислов С.Н., Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В., Физико-механические характеристики композиционных материалов в системе $\text{ZrB}_2\text{-Si}$ // Новые огнеупоры 2020, №6, С. 22-26.

ПОХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ SnO_2 : ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ТОЛЩИНЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ

Подурец А.А.¹, Осмоловский М.Г.¹, Бобрышева Н.П.¹, Бахманн Ж.^{1,2},
Осмоловская О.М.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Университет Эрлангена-Нюрнберга, Германия

anastasiia.podurets@gmail.com

Наночастицы диоксида олова SnO_2 (широкозонного полупроводника n-типа, ширина запрещенной зоны 3.6 эВ) активно изучаются как перспективный материал для фотокаталитической очистки природных вод от органических загрязнителей с использованием в качестве модельного загрязнителя раствор красителя метиленового голубого (MB), концентрация которого может быть легко определена по окраске исследуемого раствора.

Настоящая работа посвящена разработке инновационного подхода к регулированию фотокаталитической активности SnO_2 путем создания на его основе структур типа ядро – оболочка, с помощью которого открываются новые возможности контролируемого синтеза материала с заданными функциональными свойствами за счет создания тонких слоев, а также изменения толщины покрытия. В связи с тем, что предъявляемые требования к формируемому покрытию – регулируемая толщина слоя и высокая степень упорядоченности, нами был выбран метод атомного слоевого осаждения (ALD), обеспечивающий высокую воспроизводимость результатов синтеза и возможности для масштабирования производства материала. Однако на данный момент круг получаемых с его помощью порошкообразных продуктов весьма ограничен.

Целью данной работы является исследование влияния структурных характеристик наночастиц типа ядро-оболочка с разной природой и толщиной покрытия $\text{SnO}_2@ \text{SnO}_2$ (TiO_2 , ZnO) на их фотокаталитическую активность под действием УФ- и видимого излучения.

Синтез наночастиц осуществлялся с применением метода осаждения для

получения ядра (наночастиц SnO₂ размером 4 нм) с последующим созданием полупроводниковых оболочек разного состава и толщины (SnO₂, TiO₂, ZnO) методом ALD с использованием воды, озона и органических прекурсоров (TDMA, TTP, DEZ). Качественный состав полученных оболочек был подтвержден методом РФА и РФЭС, обнаружено увеличение размеров кристаллитов и изменение параметров решетки, что косвенно подтверждает успешность ALD. На основании результатов ПЭМ высокого разрешения и величинах удельной поверхности показано, что толщина оболочки составляет от 0.9 до 1.4 нм. Продемонстрировано, что наличие оболочки существенно уменьшает величину запрещенной зоны материала (с 3.7 эВ для ядра до 2.8 эВ у оболочки диоксида олова).

Проведенное тестирование фотокаталитической активности образцов на примере разложения MB ($2 \cdot 10^{-3}$ г/л) с использованием трех источников изучения с предварительно определенными различными спектрами испускания, а также изучение «темной» адсорбции красителя позволило установить, что фотокаталитические свойства зависят от природы и структуры наночастиц; при этом для оптимального образца SnO₂@SnO₂ 90% деградации красителя достигается через 5 минут при использовании видимого излучения.

Работа поддержана грантом DAAD «Дмитрий Менделеев».

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

ВАРЬИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБОЛОЧКИ КАК ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ СОСТАВА Fe₃O₄@Ag

Рашитова К.И., Абдуллин И.Р., Семёнов В.Г., Вознесенский М.А., Осмоловский М.Г., Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С., Осмоловская О.М.

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

Наночастицы магнетита Fe₃O₄ благодаря своей высокой намагниченности и биосовместимости нашли применение в большом количестве различных областей: от адресной доставки лекарств до создания оптоэлектронных приборов. Проблемой в их использовании становится склонность поверхности частиц к окислению, что приводит к ухудшению их магнитных и агрегативных характеристик. Для её решения предложен подход создания наночастиц типа ядро-оболочка, где в качестве ядра выступает магнетит, а в качестве оболочки неорганические материалы, обеспечивающие защиту поверхности Fe₃O₄. Изучение таких композитных материалов становится интересным ещё и потому что они не только сочетают в себе свойства исходных компонентов, но и позволяют создать материалы с уникальными свойствами.

В то же время заслуживающим внимания и неизученным остаётся вопрос

Функциональные покрытия и тонкие пленки

влияния состава и параметров оболочки на функциональные свойства получаемых материалов. Мы выбрали серебро в качестве оболочки, так как оно биосовместимо, а также часто используется в анализе биологических сред, что увеличивает область использования композитов. Серебро обладает кубической решёткой, как и магнетит, и интересным представляется подробное изучение влияния состава оболочки на строение ядра. Поэтому целью работы стал синтез наночастиц типа ядро-оболочка состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$, их характеристика и изучение функциональных свойств.

Методом полиольного синтеза и восстановлением из водных растворов с помощью аскорбиновой кислоты с использованием различных концентраций серебра были получены наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ размерами 20-25 нм. Образцы охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, БЭТ, ИК-спектроскопии. Показано, что выбранный метод синтеза приводит к ожидаемому составу наночастиц с различной толщиной оболочек от 0,1 до 2,6 нм, на поверхности находятся хемосорбированные молекулы полиэтиленгликоля и аскорбиновой кислоты в зависимости от метода синтеза.

Изучены зависимости намагничённости от напряжённости магнитного поля, кривые ZFC-FC, а также сняты Мессбауэровские спектры образцов, показано, что для обоих методов синтеза состав и параметры оболочки влияют на состав промежуточного слоя магнетита и магнитные характеристики образцов.

Показана возможность электрохимического определения глюкозы методом циклической вольтамперометрии с помощью углеродных электродов, модифицированных полученными наночастицами; выбран фоновый электролит, установлен диапазон устойчивости электрода и изучены концентрационные зависимости его электрохимического отклика. Показано, что аналитический сигнал модифицированных электродов зависит от состава оболочки наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01066.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ РОСТА БИОПЛЕНОК *ESCHERICHIA COLI*

Рожин А.О., Нигаматзянова Л.Р., Чередниченко Ю.В., Фахруллин Р.Ф.

Институт фундаментальной медицины и биологии, Научно-исследовательская лаборатория Openlab «Бионанотехнологии», Казань, Россия
rozhinartemkzn@gmail.com

Биообрастание различных поверхностей является значимой проблемой во многих отраслях промышленности, а также в медицине, поэтому актуален поиск путей устранения этой проблемы. Наиболее трудоемко бороться с обрастанием различных труднодоступных участков микроскопическими биологическими объектами, значительную часть которых составляют бактерии. Они формируют биопленки, покрытые защитным матриксом, внутри которого создаются благоприятные условия

их существования. Части этой биопленки, при ее разрастании, а также отдельные бактерии, время от времени отделяются от общей колонии, продолжая расселение. В случае, если это безвредные бактерии, наличие такой биопленки, к примеру, в медицинском оборудовании, означает постоянный источник инфекции. Учитывая, что возбудители внутрибольничных инфекций в силу постоянного контакта с антибиотиками отличаются значительной устойчивостью, возникает задача бороться с бактериями другими способами, например, препятствовать формированию биопленок на самом раннем этапе. Одним из возможных решений могла бы стать модифицированная поверхность, которая обладала бы свойствами, препятствующими прикреплению или разрастанию на ней бактериальных биопленок. Для создания такой поверхности необходимо знать, какие из ее свойств являются наиболее предпочтительными для ингибирования микроорганизмов. Помимо оценки токсичности, представляет интерес исследование физических свойств поверхности, таких как шероховатость и адгезия. Целью данной работы стало создание и изучение различных модифицированных поверхностей на базе химически очищенного стекла с применением нанотрубок галлуазита и исследование их свойств препятствовать формированию биопленок грамотрицательной бактерии *Escherichia coli*.

В качестве материалов для создания поверхностей были выбраны три полиэлектролита в 1% концентрации – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), натриевая соль полиакриловой кислоты (ПАКС) и полиаллиламина гидрохлорид (ПАГ), а также природный наноматериал – нанотрубки галлуазита (ГНТ) (1200 мкг/мл). Модифицированные поверхности были проанализированы при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). Методика анализа позволяла охарактеризовать поверхность – количественно подсчитать наличие и размер микровпадин и микропиков, что является оценкой шероховатости, установив средние ее значения по каждому препарату. Также при помощи АСМ была проведена оценка адгезии – при прикосновении наконечника считывающего устройства (кантилевера) он «прилипал» к поверхности и прибору требовалось микроусилие для того, чтобы «отлепить» его от поверхности. Измерения каждого микроусилия записывалось программой для каждой точки, с которой происходило прикосновение и устанавливались средние его значения для каждого препарата.

Среди всех препаратов значения адгезии были минимальными у чистого стекла (КОНТРОЛЬ), стекла, модифицированного нанотрубками галлуазита (ГНТ) и стекла, модифицированного солью полиакриловой кислоты с нанотрубками галлуазита (ПАКС+ГНТ). Средние в общем ряду значения адгезии наблюдались у стекла, модифицированного дезоксирибонуклеиновой кислотой с нанотрубками галлуазита (ДНК+ГНТ), стекла, модифицированного полиаллиламина гидрохлоридом с нанотрубками галлуазита (ПАГ+ГНТ) и стекла, модифицированного солью полиакриловой кислоты (ПАКС). Максимальные значения были обнаружены у стекла, модифицированного полиаллиламина гидрохлоридом (ПАГ) и у стекла, модифицированного дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК). Таким образом, несмотря на небольшую разницу в показателях адгезии у различных полиэлектролитов (у ПАГ и ДНК – больше, чем у ПАКС), следует отметить, что они с чистым полиэлектролитом были во всех трех случаях в полтора-два раза выше, чем с тем же полиэлектролитом и нанотрубками галлуазита. Из этого следует, что

Функциональные покрытия и тонкие пленки

нанотрубки галлуазита можно использовать для снижения адгезии поверхности, модифицированной полиэлектролитами.

Также были проанализированы среднеквадратичные значения шероховатости полученных поверхностей. Полиэлектролит ПАКС имел показатель шероховатости, соизмеримый с таковым у чистого стекла, что обусловлено сравнительно малым размером его частиц, измеренным при помощи лазерной велосиметрии Доплера. Полиэлектролиты с большей массой частиц – ПАГ и ДНК – формировали чуть более шероховатые поверхности. Самыми шероховатыми поверхностями были стекла, модифицированные нанотрубками галлуазита, причем как с полиэлектролитами, так и без них. Показатели шероховатости этих модифицированных поверхностей были выше, чем у чистого стекла почти в 100 раз. Незначительные различия в значениях их шероховатости коррелировали с исходными значениями каждого полиэлектролита, к примеру, минимальные ее значения среди четверки образцов ГНТ, ДНК+ГНТ, ПАКС+ГНТ и ПАГ+ГНТ, как и ожидалось, были у образца ПАКС+ГНТ, то есть, с натриевой солью полиакриловой кислоты. Из этого можно сделать вывод, что нанотрубки галлуазита значительно повышают шероховатость поверхности, при ее модификации с использованием полиэлектролитов.

Также нами были визуализированы препараты с биопленками *E. coli*, выращенными на всех исследованных типах покрытий, с использованием атомно-силовой и темнопольной микроскопии. Проведенный анализ микроснимков позволил сделать вывод о том, какие показатели поверхности наиболее значимо позволяют ингибировать рост на них бактерий. Было обнаружено, что плотность биопленок коррелировала с шероховатостью поверхностей, она была почти максимальная у поверхностей, при модификации которых использовались нанотрубки галлуазита. Поверхности, модифицированные ПАКС и ПАГ – лучше всего ингибировали рост биопленок, плотность которых была чуть менее половины от контрольной. ДНК также ингибировала рост биопленок, примерно на половину от контрольных значений. Этот эффект можно объяснить тем, что бактериям удобно прикрепляться к более шероховатому субстрату. Зависимость роста биопленок от адгезии была менее явной, однако можно отметить одну закономерность – лучший рост биопленок, вопреки ожиданиям, наблюдался на поверхностях с малой адгезией. Это может быть связано с тем, что существует определенное наиболее предпочтительное для бактерий значение адгезии, при котором они могут более свободно перемещаться и формировать более плотные скопления, не «прилипать» к поверхности.

Полученные данные и сделанные на их основе выводы применимы для создания покрытий, ингибирующих рост биопленок. С одной стороны, было показано, что шероховатые поверхности предпочтительны для роста биопленок, они способствуют прикреплению бактерий к субстрату. С другой стороны, высокие показатели адгезии модифицированной поверхности могут негативно повлиять на рост колоний уже прикрепленных бактерий и затруднить их открепление от субстрата для дальнейшего расселения. Что касается использованного в данной работе материала – нанотрубок галлуазита, то применение его в ингибирующих рост бактерий поверхностях не представляется оправданным, что, по-видимому, связано с его общей биосовместимостью.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ проекта 18-29-25057).

**ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРОЛИДОНА В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ**

Саратовский А.С.^{1,2}, Евстропьев С.К.^{2,3,4}

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

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

³ *Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

⁴ *НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия
saratovskija@inbox.ru*

Растворимые органические полимеры широко используются для стабилизации в растворах различных наночастиц и играют важную роль в формировании структуры и свойств наноматериалов. Поливинилпирролидон (ПВП) часто используется в коллоидно-химических методах синтеза наночастиц, препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации. Различные наночастицы, стабилизированные ПВП, перспективны в биомедицинских и оптических приложениях. Стабилизаторы обычно затрудняют взаимодействие реагентов с частицами катализаторов. Так, применение ПВП для стабилизации фотокаталитических частиц может вести к снижению их активности, поэтому и разрабатываются различные методы удаления ПВП с поверхности наночастиц. Ряд химических методов удаления ПВП включают применение агрессивных химических реагентов (например, H_2O_2/H_2SO_4). Удаление ПВП выжиганием происходит при высоких температурах и может влиять на морфологию каталитических наночастиц. Таким образом, развитие методик удаления ПВП с поверхности наночастиц является актуальной задачей.

В работе были исследованы фотохимические процессы в водных растворах высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП, $M_w = 1300000$; Sigma-Aldrich). Водные растворы этого полимера были изготовлены растворением заданных количеств ПВП в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании, при комнатной температуре. Для изучения влияния нитратов на фотоокисление ПВП часть этих растворов смешивалась с раствором нитрата цинка при перемешивании в течение 30 минут при комнатной температуре. Растворы ПВП, содержащие нитрат цинка, были использованы для формирования наночастиц ZnO путем медленного добавления при интенсивном перемешивании разбавленного раствора гидроксида аммония.

Спектры поглощения были измерены в кварцевых кюветках толщиной 1 см, в диапазоне длин волн 200÷800 нм при использовании спектрофотометра Shimadzu UV-3600. ИК спектры растворов были измерены с использованием спектрофотометра Bruker ALPNA. Для фоторазложения ПВП применялась ртутная лампа высокого давления, излучающая свет в широком спектральном диапазоне (200÷580 нм). Плотность мощности излучения составляла 0,25 W/cm².

Поливинилпирролидон быстро окисляется под действием УФ излучения в водных растворах нитратов, взаимодействуя с образующимися активными формами кислорода и уменьшая скорость фоторазложения других органических соединений, присутствующих в растворах. УФ облучение ZnO/ПВП золей ослабляет стабилизирующий эффект ПВП молекул, что приводит к росту частиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. УФ облучение наночастиц, покрытых молекулами ПВП является эффективным путем удаления этого

полимера с их поверхности.

Работа была частично (Евстропьев С.К.) поддержана Российским Научным Фондом (Грант №19-19-00596).

ТОНКОПЛЕНОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ С МАГНИТООПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, СОЗДАННОЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Снежная Ж.Г.¹, Сокура Л.А.^{1,2}, Панов Д.Ю.¹, Спиридонов В.А.¹, Апанасевич А.В.¹, Латыпова К.М.¹, Романов А.Е.¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

zhgsnezhnaia@itmo.ru

В связи с расширением сфер применения оптоэлектроника постоянно находится в развитии, что требует создания новых функциональных материалов. Одними из них являются материалы с магнитооптическими свойствами, перспективными для использования в оптических датчиках тока.

В данной работе представлен метод создания тонких пленок магнитооптического материала на основе наночастиц сульфида европия (EuS) золь-гель методом. Получение наночастиц EuS является трудной задачей. Обычно при этом используются сложные и многоступенчатые системы синтеза, высокие температуры и ядовитые газы. Авторам удалось получить материал, содержащий наночастицы (НЧ) EuS, дешевым и простым в исполнении методом золь-гель, при этом в процессе синтеза используются такие материалы как аммоний роданистый и нитрат европия, не являющимися ядовитыми [1-2].

Было получено два вида образцов: порошок и тонкая пленка. Оптические свойства образцов исследовались при помощи измерения люминесценции, структура и фазовый состав образцов определялись методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При исследовании люминесценции полученных образцов обнаружено, что у обоих наблюдаются пики на 580 нм и 620 нм, характерные для НЧ EuS (Рис. 1). Полученная рентгенограмма порошка содержала характерные для сульфида европия отражения (Рис. 2). По данным ПЭМ найдено, что толщина пленок составила 200 нм, НЧ EuS имеют округлую форму и размер порядка 5 нм (Рис. 3).

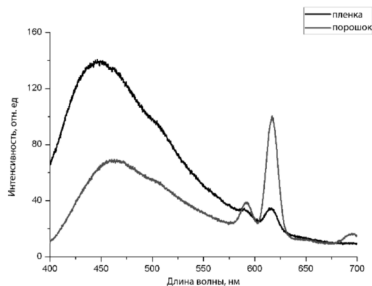


Рис. 1. Спектр люминесценции порошка (красный) и тонкой пленки (черный) с НЧ EuS.

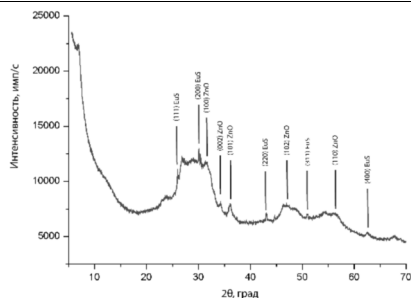


Рис. 2. Рентгенограмма порошка с НЧ EuS.

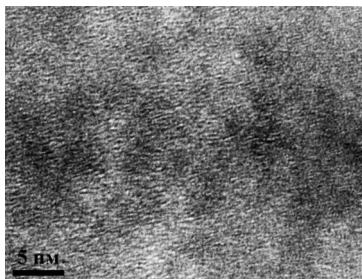


Рис. 3. ПЭМ изображение в высоком разрешении тонкой пленки с НЧ EuS.

Основной характеристикой магнитооптических материалов, в которых проявляется эффект Фарадея, является постоянная Верде, характеризующая величину взаимодействия света с веществом во внешнем магнитном поле. Значение постоянной Верде для аналогичного образца, полученного группой японских ученых методом растворной химии с использованием H_2S [3], составляет 0,0056 град/(Э·см). Постоянная Верде наших образцов составила 0,0041 град/(Э·см).

1. Reinfeld R., Saraidarov T. Innovative materials based on sol-gel technology //Optical Materials. 2006. Т. 28. №. 1-2. С.64-70.

2. Tanaka A. Size-controlled aggregation of cube-shaped EuS nanocrystals with magneto-optic properties in solution phase //Langmuir. 2011. Т. 27. №. 1. С.104-108.

3. Hasegawa Y. Magnetic semiconductor EuO, EuS, and EuSe nanocrystals for future optical devices //Chemistry Letters. 2013. Т. 42. №. 1. С. 2-7.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕНТГЕНОАМОΡФНЫХ ПЛЕНОК

Ag_2Se , ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Фазлетдинов Т.Р.^{1,2}, Тверьянович Ю.С.², Борисов Е.Н.²

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

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
seagherkinses@yandex.ru

Одним из наиболее актуальных направлений разработки функциональных материалов является разработка твердых электролитов. Поэтому селенид серебра,

который наряду с электронной обладает высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью жидких электролитов, представляет определенный интерес. Однако такое высокое значение электропроводности характерно только для высокотемпературной α -модификации Ag_2Se , которая стабильна при температуре выше $T_{\phi}=130^{\circ}\text{C}$. При температурах ниже этой селенид серебра существует в виде β -модификации, ионная составляющая проводимости которой существенно ниже. Поэтому изучение кристаллизации и фазовых переходов в селениде серебра представляется важной задачей. Понижение температуры фазового перехода, то есть стабилизации высокотемпературной модификации Ag_2Se при температурах ниже указанного фазового перехода, расширит возможности его применения.

Стехиометрические пленки селенида серебра толщиной 300 нм были получены методом лазерной абляции в вакууме по разработанной ранее методике [1]. Сверху они закрывались слоем стекла ($0.265\text{Ag}_2\text{Se}-0.33\text{GeSe}_2-0.16\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.245\text{As}_2\text{Se}_3$) толщиной 10-15 нм. Отсутствие кристаллической структуры было проконтролировано методом рентгенофазового анализа. После синтеза образцы подвергались циклам нагрева и последующего охлаждения, в процессе которых снятие рентгенограмм производилось с интервалом в 20 градусов.

При нагреве до температур ниже T_{ϕ} и последующем охлаждении кристаллизация пленки не наблюдалась. При нагреве до температур выше T_{ϕ} кристаллизация наблюдалась в процессе последующего охлаждения ниже T_{ϕ} . Формировалась ориентированная кристаллическая структура β -модификации. В процессе следующего цикла при нагреве выше T_{ϕ} наблюдался переход в α -модификацию. Значительная часть высокотемпературной α -модификации сохранялась после охлаждения до комнатной температуры.

I. Yuri S. Tveryanovich, Aleksander A. Razumtcev* , Timur R. Fazletdinov, Andrey S. Tverjanovich, Evgenii N. Borisov. Fabrication of stoichiometric oriented Ag_2Se thinfilm by laser ablation // Thin Solid Films. 2018. № 666. P. 172-176

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-03-00185).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТА И ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III)

Черепанова Н.Д., Ерёмина А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Кинжалов М.А., Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
n-cherepanova27@yandex.ru

Наночастицы магнетита благодаря своим уникальным магнитным свойствам являются широко применяемым материалом в различных областях химической науки, однако из-за своего состава магнетит подвержен влиянию агрессивной среды, вследствие чего наблюдается ухудшение его устойчивости и магнитных характеристик и возникает проблема разработки метода получения оболочек на поверхности магнетита для защиты ядра от потери им функциональных свойств. При этом наночастицы магнетита могут быть дополнительно функционализированы путём

Функциональные покрытия и тонкие пленки

связывания органических соединений различной природы с их поверхностью, в результате чего получаемые материалы способны проявлять новые свойства вследствие комбинации характеристик составляющих их компонентов.

Поэтому исследование и оптимизация подходов к модификации поверхности наночастиц органическими соединениями различного состава, а также изучение физико-химических свойств новых гибридных материалов, выявление закономерностей и возможности их прогнозирования является актуальной задачей.

В данной работе сначала на поверхности магнетита методом осаждения была получена тонкая оболочка из диоксида олова, содержащего функциональные гидроксильные группы, которые легко поддаются модификации.

Далее была изучена возможность модификации поверхности полученных наночастиц типа ядро-оболочка с помощью полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различными молекулярными массами (ПЭГ-300 и ПЭГ-3000) и 3-аминопропилтриэтоксисилоном (АПТЭС). На полученных материалах была апробирована методика присоединения изоцианидного комплекса иридия (III), в результате которой образовывался диаминокарбеновый фрагмент в комплексе переходного металла.

Фазовый состав, форма и размер частиц были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ и БЭТ. Состав поверхности исследовали методами ИК спектроскопии, РФЭС, элементным анализом, путём определения дзета-потенциала. Стабильность полученного покрытия изучали методом ТГА-ДСК. Также для полученных образцов были получены кривые магнитного гистерезиса, сняты кривые ZFC-FC и рассчитаны температуры блокировки и константы анизотропии. Помимо этого, исследована люминесценция наночастиц в суспензиях, обнаружено, что в случае гибридного материала наблюдается смещение полос люминесценции комплексного фрагмента, вызванная его связыванием с поверхностью наночастиц. Комплексом методов подтверждена успешность модификации поверхности частиц типа ядро-оболочка органическими молекулами и комплексом переходного металла и установлено взаимное влияние компонентов, входящих в состав гибридного материала.

Таким образом, была показана полноценная возможность защиты поверхности магнетита без потерь его функциональности, разработан подход к модификации поверхности наночастиц органическими соединениями различного состава, а также обнаружено взаимное влияние компонентов гибридного материала друг на друга.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01066.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА,
СФОРМИРОВАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ИОННЫМ ОБМЕНОМ
ПРИ ПРИМЕНЕНИИ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПАСТЫ**

Юрченко Д.А.¹, Евстропьев С.К.²

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

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия*
yurchenko.da@iscras.ru

Ионообменная обработка является хорошо известным и широко используемым методом модификации поверхности стекол [1, 2]. Ионный обмен используется для упрочнения и окрашивания стеклянных изделий, формирования градиентных оптических элементов и волноводов. Нанесение на поверхность стекла специальных паст, содержащих ионы - диффузаны, позволяет осуществлять его ионообменную обработку при температурах ионного обмена без использования солевых расплавов.

К основным компонентам пасты, нацеленной на окрашивание стекла, можно отнести соли серебра или меди и тугоплавкий наполнитель, удерживающий слои при ионообменной обработке на поверхности стекла [3]. В случае ионообменного упрочнения в состав паст для диффузионного окрашивания стекла вводят соли калия, таким образом, совмещая процесс окрашивания стекла с его ионообменным упрочнением. Так, в [4] паста для диффузионного окрашивания стекла содержала следующие компоненты, масс. %: CuCl 50÷60; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 5÷15; K_2CrO_4 2÷5; H_2O 25÷30. Важным достоинством процессов диффузии из паст является возможность локальной обработки части поверхности изделия из стекла при нанесении пасты через трафарет или маску.

В работе проведено исследование микротвердости поверхностных слоев силикатных стекол, сформированных ионообменной диффузией калия из композиционной пасты, состоящей из нитрата калия, оксида алюминия и воды, а также представлены экспериментальные спектры фотолюминесценции щелочносиликатного стекла после ионообменной обработки. Из смеси, включающей наполнитель, модифицирующие добавки и соли металлов, была изготовлена гомогенизированная паста, которая наносилась на поверхность стеклянных пластин, и после сушки при комнатной температуре образцы подвергались термообработке при 550 °С в течение 0,5÷9 часов.

Для измерения микротвердости образцов использовался прибор ПМТ-3. Измерения микротвердости каждого образца выполнялись в 10 точках, полученные значения усреднялись и производились вычисления величин стандартных отклонений σ . Оценка толщины диффузионных слоев осуществлялась методом волноводной спектроскопии.

Эксперименты показали, что ионообменная обработка из пасты позволяет существенно (в 1.5 раза) увеличить микротвердость поверхности силикатных стекол на начальных этапах ионного обмена микротвердость стекла увеличивается, достигая величин более 800 МПа. Для промышленного щелочносиликатного стекла такие значения микротвердости являются высокими и приближаются к величинам микротвердости специальных стекол [1].

В экспериментальных спектрах фотолюминесценции, представленных на рис. 1,

наблюдаются широкие полосы люминесценции молекулярных кластеров серебра, а увеличение продолжительности ионообменной обработки приводит к возрастанию их интенсивности.

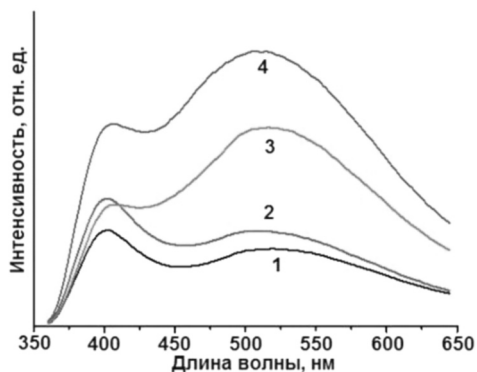


Рис. 1. 1-4 – экспериментальные спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 325 \text{ нм}$). Ионообменная обработка проводилась при 550°C в течение 15 мин (1), 30 мин (2), 2 часов (3), 3 часов (4)

В работе показано:

1. характер изменения микротвердости при изменении продолжительности ионного обмена носит немонотонный характер, что определяется процессами возникновения и последующей релаксации напряжений в приповерхностных слоях материала, возникающих в процессе ионообменной обработки;

2. интенсивность люминесценции в области $\lambda = 500 \div 550 \text{ нм}$ с увеличением продолжительности ионного обмена возрастает быстрее, чем в более коротковолновой области $400 \div 410 \text{ нм}$.

1. Глебов Л.Б., Державин С.Н., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. №. 2. С. 293-298.

2. Глебов Л.Б., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С. // ДАН СССР. 1988. Т.14. №. 2. С. 418-421.

3. De Vis K. Diploma Thesis, Hogeschool Antwerpen, Belgium, 2000.

4. Щеглова О.В., Казявина И.В., Чернякова Т.Г., Соболев Е.В., Кайюмов Х.М., Карпов С.А. Состав реагента для окрашивания стекла // А.с. СССР 1528751, МКИ С03С 21/00. 1987. Опубл. 15.12.1989. Бюл. №46.

Алфавитный указатель
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абарбанель Н.В.	75, 209
Абдуллин И.Р.	219, 226
Абиев Р.Ш.	157, 173
Аверкина А.С.	183
Александрова А.А.	25
Александрова Д.Д.	25
Алексеев Р.О.	76
Алексеева И.П.	79, 84, 106
Аликина Ю.А.	111
Аликпарова Э.Р.	45
Алхимова Ю.А.	26
Андреева Н.А.	29
Антропова Т.В.	94, 96, 99, 101
Антуганов Д.О.	135, 165
Анфимова И.Н.	81
Апанасевич А.В.	231
Арбенин А.Ю.	150
Афинеевский А.В.	184

Б

Балабанов С.В.	136, 211
Баньковская И.Б.	15, 224
Басырова Л.Р.	79, 84
Батанов А.А.	184
Бахманн Ж.	225
Березовский Е.А.	56
Беспозванных Н.В.	42, 56, 70, 151
Бирюков Я.П.	27, 146
Бобров А.В.	185
Бобрышева Н.П.	45, 61, 67, 210, 219, 225, 233
Богданов О.А.	77
Богданов С.П.	147
Борисов Е.Н.	232
Бразовская Е.Ю.	112
Брюхов Р.Р.	29
Бубнова Р.С.	27, 127, 128, 130, 131, 140, 146
Букина В.С.	79
Булатов А.В.	61, 120
Булыга Д.В.	186

В

Васенева И.Н.	204
Василок К.С.	187
Вах К.С.	120
Вергасова Л.П.	127
Веселова С.В.	138
Вихман С.В.	58

Власова А.А.	219
Вознесенский М.А.	45, 61, 67, 120, 210, 219, 226
Войтович В.В.	190, 197
Волков С.Н.	128, 131, 140
Волокитина А.А.	79, 106
Воробьев В.А.	163
Ворожцов В.А.	30
Воронина С.Ю.	206
Вощиков В.И.	191
Высотин А.Б.	32
Вьюгин Н.А.	141

Г

Газеева Д.Р.	187
Гак В.В.	192
Галимов Д.И.	187
Гапанёнок Д.А.	144
Гижа С.С.	86
Гирсова М.А.	81, 99
Глебова И.Б.	191
Головина Г.Ф.	81
Голодков О.Н.	75
Голубев Н.В.	86
Голубева Н.К.	193
Голубева О.Ю.	111, 112
Грибанов Е.Н.	217
Губина Н.В.	45
Гусаров В.В.	16

Д

Дабижа О.Н.	169
Данилов С.Е.	150
Данилович Д.П.	60
Демина С.В.	146
Добровольская Е.А.	37
Добровольская И.П.	125
Докутович В.Н.	141
Долгин А.С.	147
Дымщиц О.С.	79, 84, 106
Дьяченко С.В.	35
Дюскина Д.А.	38

Е

Евстропьев С.К.	186, 230, 235
Емелин А.В.	221
Еремеев К.Н.	84
Ерёмина А.А.	233
Ермаков С.С.	226

Алфавитный указатель

Ермакова Л.Э.....	96, 99	Кочина Т.А.	144, 153, 161, 201
Ерофеев М.Е.....	148	Кошевая Е.Д.	46, 54
Ершов В.А.	150	Крайнова Д.А.	95
Ершов Д.С.	42, 70, 151	Кривовичев С.В.	127
Ж		Криворучко Ю.А.	47
Жадовский И.Т.	177	Кривошапкин П.В.	46
Желтова В.В.	219	Кривошапкина Е.Ф.	25, 46
Жидель К.М.	220	Крючкова А.В.	54
Жилин А.А.	79, 84, 106	Кудряшова Ю.С.	157
Жилинская М.А.	175	Кузнецов А.Б.	16
З		Кузнецова А.С.	96, 99
Завьялова Д.А.	153	Кузьмин А.А.	120
Запалова С.С.	79, 84	Кузьмин А.В.	95
Зверева И.А.	53, 190, 197, 212	Кукушкин В.Ю.	16
Здравков А.В.	157	Курапова О.Ю.	41
Зиятдинова М.З.	86	Куриленко Л.Н.	81
Злобин В.В.	114	Курносенко С.А.	190, 197
И		Кутузова В.Е.	49
Иванова А.Г.	203	Л	
Иванова А.С.	196	Ларина В.В.	200
Иванова П.И.	40	Латыпова К.М.	231
Ивков В.И.	35	Лебедев Л.А.	35
Игнатов М.Н.	87, 89	Лебедева О.Е.	121
Игнатова А.М.	87, 89	Лёзов Д.В.	144, 201
Игнатъева Е.С.	86	Лёзова О.С.	203
Изотова Е.Д.	180	Лисянский Л.А.	58
Ильичева А.А.	49	Ловцова О.Ю.	51
К		Лойко П.А.	79, 84, 106
Калинина М.В.	26, 37, 38, 62, 69	Ломакин М.С.	159
Капланова В.И.	41	Лопатин С.И.	30
Качанова А.А.	42	М	
Кашурин Р.Р.	177	Маевская М.В.	221
Кинжалов М.А.	233	Маковская О.Н.	161
Киптилая И.И.	210	Макогон А.И.	147
Кишалова М.В.	185	Мальгина Е.Н.	53
Коваленко А.С.	115	Мамардашвили Н.Ж.	205
Козенков И.И.	200	Маркин А.В.	75, 209
Колесников И.Е.	27, 130	Мартаков И.С.	54, 204
Колесников И.Я.	146	Марфин Ю.С.	185
Колобкова Е.В.	77	Марьин А.П.	163
Колобов А.Ю.	91	Марьина У.А.	163
Коловертнов Д.В.	224	Масленникова Т.П.	118, 124, 125, 166
Колоколов Д.С.	45, 67	Мельников А.А.	184
Кондратенко Ю.А.	135, 144, 153, 156, 161, 165, 193, 201	Меренков К.Ф.	35
Конон М.Ю.	94	Минич Я.А.	192
Котова М.Е.	118	Михайлина Н.А.	49
		Михайлов В.И.	54, 204
		Морозов Н.А.	56
		Москалева С.В.	127
		Мотайло Е.С.	58

Алфавитный указатель

Мякин С.В.	26, 69
Мясников Д.В.	203

Н

Наволоцкая Д.В.	226
Навроцкая А.Г.	25
Надпорожский М.А.	135, 165
Назаровская Д.А.	46
Наумов А.В.	53
Несмелов Д.Д.	58, 60
Нефедова Л.А.	35
Нигаматзянова Л.Р.	227
Никифоров Д.И.	211
Николаев А.М.	115
Николаев А.Н.	224
Новоселов Е.С.	60
Нуриева Ч.К.	223

О

Одегова В.С.	61
Оскотская Э.Р.	217
Осмоловская О.М.45, 61, 67, 120, 210, 219, 225, 226, 233	
Осмоловский М.Г.45, 61, 67, 210, 219, 225, 226, 233	

П

Павленко А.В.	220
Павлушков П.И.	166
Папов Д.Ю.	231
Паромова А.А.	167
Патеюк Т.П.	169
Пенькова О.И.	49
Перевислов С.Н.	65, 224
Пестовский Н.В.	86
Петров А.А.	150
Петров А.В.	103
Петрова А.А.	180
Петухова Е.А.	175
Поволоцкий А.В.	27, 130, 146
Погодина К.С.	151
Погорельцев Э.В.	171
Подзорова Л.И.	49
Подурец А.А.	61, 225
Полоцкий А.А.	196
Полякова И.Г.	94, 95, 101
Пономарева М.А.	62
Попков В.И.	84
Прозоров Д.А.	184
Проскурина О.В.	159
Пшенко О.А.	101

Р

Рашитова К.И.	226
Ремпель А.А.	17
Родионов И.А.	190, 197
Рожин А.О.	227
Рожина Э.В.	223
Романов А.Е.	231
Романов Н.А.	76
Рудакова А.В.	221
Рудакова М.А.	180
Румянцев Р.Н.	184
Русанов А.И.	205
Рыльцова И.Г.	121

С

Савинков В.И.	76
Садецкая А.В.	120
Саетова Н.С.	95
Саламатов М.С.	103
Саратовский А.С.	230
Свахина Я.А.	177
Селиванов С.И.	203
Семёнов В.Г.	219, 226
Семенова В.В.	63, 65
Семенова Е.А.	91, 94
Семенуха О.В.	206
Сеничев В.Ю.	171
Сигаев В.Н.	76, 86
Сидюков О.И.	53, 190, 192, 197, 212
Симоненко Е.П.	30
Симоненко Н.П.	30
Синельщикова О.Ю.	42, 56, 70, 151
Синицына А.А.	167
Сироткин А.А.	173
Ситников П.А.	54, 204
Смирнова Н.Н.	75, 209
Смирнова О.С.	104
Снежная Ж.Г.	231
Соколов Г.С.	191
Соколов И.А.	103
Сокура Л.А.	231
Сологубов С.С.	209
Спиридонов В.А.	231
Столярова В.Л.	18, 30
Суворова Ю.В.	175
Сушкова К.А.	184
Сычев М.М.	136, 211
Сычева Г.А.	91
Сюккалова Е.А.	210

Алфавитный указатель

Т	Ц
Тарасенко Е.А.121	Целищев Ю.Г. 183
Тверьянович Ю.С.232	Центер М.Я. 79, 84, 106
Телятникова А.С.124, 125	
Тимошенко М.В.211	Ч
Титова М.Е.177	Чапланов В.В. 180
Тихон И.М.124, 125	Чередниченко Ю.В. 227
Томкович М.В.63	Черепанова Н.Д. 233
Торлопов М.А.204	Черкашина К.Д. 61
Турьянский А.Г.86	Чижова Н.В. 205
Тюрнина З.Г.104	Чубраева Л.И. 19
Тюрнина Н.Г.104	Чукин А.В. 148
	Чупахин Е.Г. 200
Ф	Ш
Фазлетдинов Т.Р.232	Шаблинский А.П. 127, 130, 146
Фарленков А.С.95	Шальгина Т.А. 206
Фахруллин Р.Ф.223, 227	Шатик С.В. 135, 165
Федоренко Н.Ю.26, 37, 38, 62, 69	Шемчук Д.В. 106
Филатов С.К.27, 127, 130, 146	Шестаков С.А. 70
Фомкина А.С.67	Шилова О.А. 26, 62, 69, 115, 191, 203
Франк В.М.69	Шорец О.Ю. 27, 128
Х	Ю
Хамова Т.В.62	Юдин М.В. 87, 89
Ходимчук А.В.95	Юрченко Д.А. 235
Хорошавина Ю.В.191	Юрьев А.А. 130
Хохлов В.А.141	Южно В.А. 131
Храмова А.Д.212	
Христюк Н.А.35	Я
Хубецов А.А.79, 84, 106	Якупова С.М. 187

**ХІХ ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ,
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Посвящённая 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора А.А. Аппена

Сборник тезисов

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Верстка: Федоренко Н.Ю.
Оформление: Бразовская Е.Ю., Федоренко Н.Ю.

Подписано в печать 27.11.2020 г.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14. Тираж 100 экз.
Заказ № 5389.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство “ЛЕМА”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://lemaprint.ru>