

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет)
Кафедра физической химии

Санкт-Петербургское отделение Российского химического общества
им. Д.И. Менделеева

VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов
имени А.А. Яковкина
(с международным участием)

**«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»**



Посвящается 157-летию А.А. Яковкина

21 ноября 2017 года

Материалы конкурса-конференции

Санкт-Петербург
2017

Сборник тезисов VI Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, 21 ноября 2017 года. - СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2017. – 76 с.

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников VI Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, состоявшегося 21 ноября 2017 года. Конкурс-конференция организован кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) совместно с секцией физической и коллоидной химии Российского химического общества имени Д.И. Менделеева.

© Санкт-Петербургского государственного технологического
института (технического университета). 2017 г.

Жюри конкурса-конференции

Гусаров Виктор Владимирович, председатель жюри, СПбГТИ(ТУ), член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов

Столярова Валентина Леонидовна, сопредседатель жюри, СПбГУ, член-корреспондент РАН, профессор кафедры общей и неорганической химии

Проскурина Ольга Венедиктовна, заместитель председателя жюри, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент кафедры физической химии

Альмяшева Оксана Владимировна, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии

Бугров Александр Николаевич, ИВС РАН, к.х.н., научный сотрудник лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров

Виноходов Дмитрий Олегович, СПбГТИ(ТУ), д.б.н., доцент, заведующий кафедрой молекулярной биотехнологии

Данилович Дмитрий Петрович, СПбГТИ(ТУ), директор Инжинирингового центра

Дмитриева Ирина Борисовна, СПХФА, д.х.н., доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии

Зевацкий Юрий Эдуардович, АО «Новбытхим», д.х.н., профессор, генеральный директор

Кривошапкин Павел Васильевич, Университет ИТМО, к.х.н., доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий

Матузенко Михаил Юрьевич, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Соколов Иван Аристович, СПбПУ, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии

Тугова Екатерина Алексеевна, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, к.х.н., научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов

Чарыков Николай Александрович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии

Черемисина Ольга Владимировна, Горный университет, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей и физической химии

Черепкова Ирина Андреевна, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Организационный комитет конкурса-конференции

Гарабаджиу Александр Васильевич, председатель, СПбГТИ(ТУ), проректор по научной работе, д.х.н., профессор

Изотова Светлана Георгиевна, заместитель председателя, СПбГТИ(ТУ), заведующий кафедрой физической химии, к.х.н., доцент

Свинолунова Александра Сергеевна, ответственный секретарь, СПбГТИ(ТУ), аспирант

Завьялова Анастасия Юрьевна, СПбГТИ(ТУ), аспирант

Калимуллина Элина Маратовна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Трофимук Андрей Дмитриевич, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Азарцова Виктория Владимировна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Кондрашкова Ирина Сергеевна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жюри конкурса-конференции</i>	<i>3</i>
<i>Организационный комитет конкурса-конференции.....</i>	<i>3</i>
<i>А.А. Яковкин – выдающийся ученый, организатор науки и образования</i>	
<i>Проскурина О.В.</i>	<i>7</i>
<i>Цели конкурса-конференции</i>	<i>12</i>
<i>I. ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ</i>	<i>13</i>
<i>Фазовые равновесия в системах, содержащих перовскитоподобные оксиды, – физико-химическая основа технологии новых материалов</i>	
<i>Адушева И.А., Тугова Е.А.</i>	<i>14</i>
<i>Боросиликатные стекла для иммобилизации высокоактивных отходов от переработки ОЯТ ВВЭР</i>	
<i>Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В.....</i>	<i>16</i>
<i>Образование нанорешеток в щелочносиликатных стеклах под действием фемтосекундных лазерных импульсов</i>	
<i>Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.....</i>	<i>17</i>
<i>Получение серебряной смальты</i>	
<i>Боголюбов А.В.</i>	<i>18</i>
<i>Особенности электрохимического поведения оксида таллия (III)</i>	
<i>Усипбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А., Березовский А.В.</i>	<i>20</i>
<i>Исследование многослойного графена в качестве подслоя для положительного электрода литий-ионного аккумулятора</i>	
<i>Ежов И.С., Мазин Е.В., Румянцев А.М., Черепкова И.А.</i>	<i>21</i>
<i>Влияние концентрации сернокислого электролита на электрохимические характеристики углеродного электрода</i>	
<i>Ложкина Д. А., Шавкунов С.П.....</i>	<i>22</i>
<i>Особенности кинетики экстракционных процессов железа (3+) и иттрия в фосфорнокислых растворах</i>	
<i>Ильина А.П.....</i>	<i>24</i>
<i>Некоторые особенности экстракции редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой</i>	
<i>Алферова Д.А., Сергеев В.В., Черемисина О.В.</i>	<i>26</i>
<i>Термодинамические характеристики сорбции галлия, хрома и ванадия из щелочных растворов на слабоосновном анионите</i>	
<i>Костромитина Е.С., Черемисина О.В., Сагдиев В.Н.....</i>	<i>27</i>
<i>Сорбция ионов Cr^{+6} на гидрокарбоалюминате кальция</i>	
<i>Жадовский И. Т., Навоян А.С., Целиков В.В.....</i>	<i>29</i>
<i>Получение модифицированного активного угля и определение его сорбционной активности во влажных условиях газового потока</i>	
<i>Яковлева А.В., Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л.</i>	<i>30</i>
<i>Растворимость галогенидов кадмия и структуры кристаллизующихся соединений в тройных системах CdX_2-S-DX ($X=Cl, Br, I$; S=диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид; DX=1,4-диоксан) при 298 К</i>	

Толмачев М.В., Богачев Н.А., Пушихина О.С., Скрипкин М.Ю.	32
<i>Синтез, квантовомеханическое моделирование ИК-спектра и установление структуры диазида трис(2,6-диметоксифенил) сурьмы</i>	
Лизандер В.Р.	33
<i>Модифицированные каталитические системы для процесса паровой конверсии жидких углеводородов</i>	
Терёхина А.А., Подшивалина Д.А.	35
<i>Использования вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных материалов</i>	
Хрущева С.И., Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М.	36
<i>Применение FRAP-анализа для характеристики амилоидных отложений дрожжевой модели болезни Паркинсона</i>	
Озерова Ю.Э., Михайлова Е.В.	37
<i>Исследование физико – химических свойств полимерметаллического комплекса на основе медь(II) – поливинилпирролидон</i>	
Бакирова Б.С. , Акбаева Д.Н. , Сейлханова Г.А., Кадиркулова Г.А.	38
II. ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ.	
Эффективный метод получения гидрозолей детонационного наноалмаза с размером частиц <4 нм	
Трофимук А.Д., Швидченко А.В., Муравьева Д.В., Дидейкин А.Т., Кириленко Д.А., Ермаков И.А. ..	41
<i>Синтез наночастиц TiO₂ методами горения</i>	
Азарцова В.В.	43
<i>Формирование нанокристаллов ортоферрита европия из аморфных продуктов глицин-нитратного горения</i>	
Кондрашкова И.С.	44
<i>Особенности формирования нанокристаллов LaFeO₃ в условиях глицин-нитратного горения</i>	
Иванов В.А., Попков В.И., Бачина А.К.	46
<i>Формирование Bi₅FeTi₃O₁₅ в гидротермальных условиях</i>	
Ноговицин И.В., Проскурина О.В.	47
<i>Синтез частиц Bi₂WO₆ различных морфологий</i>	
Ломакин М.С. , Свинолупова А.С.	49
<i>Особенности синтеза титаната висмута Bi₄Ti₃O₁₂</i>	
Лукьянчикова О.Р.	50
<i>Фазообразование в системе CeO₂ -Fe₂O₃</i>	
Новичков В.А., Проскурина О.В.	51
<i>Разработка дизайна и получение магнитных нанокомпозитов на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита в гидротермальных условиях</i>	
Аликина Ю.А. , Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.	52
<i>Разработка новых типов оптических стекол с высоким показателем преломления</i>	
Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.	53
<i>Синтез нанодисперсных керамических материалов для заполнения наноструктур</i>	
Головач Р.В., Дятлова Е.М., Хорт А.А.	54
<i>Роль поверхности твердой фазы в электрохимическом реакторе</i>	

<i>Мураховская Н.В., Новгородцева А.В., Понин Д.А.</i>	<i>55</i>
<i>Особенности деградации электрохромного покрытия на основе оксида никеля</i>	
<i>Беспалова П.Г., Кондратьева А.С., Мишин М.В.</i>	<i>56</i>
<i>Матричный синтез труднорастворимых сульфидных соединений методом ионного наслаивания</i>	
<i>Галковский Т.В., Комаренко А.Н., Богомазова Н.В.</i>	<i>57</i>
<i>Влияние термохимического модифицирования гамма-оксида алюминия на кислотно-основные свойства поверхности</i>	
<i>Белорукова Т.С.</i>	<i>58</i>
<i>Подбор пористой углеродной основы для получения химического поглотителя аммиака</i>	
<i>Парамохина Т.А., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.</i>	<i>59</i>
<i>Исследование каталитических свойств комплексов Cu(II)-поливинилпирролидон в реакции окислительного гидроксирования жёлтого фосфора</i>	
<i>Кадиркулова Г.А., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бакирова Б.С.</i>	<i>60</i>
<i>Реакционная способность N-2-этилгексил-N-фенил-пара-фенилдиамина в качестве ингибитора радикально-цепного окисления этилбензола</i>	
<i>Калимуллина Э.М., Сафарова И.В.</i>	<i>61</i>
<i>Синтез и мембранно-транспортные свойства фосфорилированных производных саркозина</i>	
<i>Зарифова А.Р.</i>	<i>62</i>
<i>Синтез, идентификация и физико-химические свойства водорастворимого бис-аддукта легкого фуллерена C_{60} и незаменимой аминокислоты гистидина</i>	
<i>Петренко В.В., Чарыков Н.А., Семенов К.Н., Семенюк И.В.</i>	<i>64</i>
<i>Синтез, идентификация и физико-химические свойства трис-аддукта фуллерена C_{70} и лизина</i>	
<i>Семенюк И.В., Чарыков Н.А., Семенов К.Н.</i>	<i>65</i>
<i>Биологические активности аминокислотных производных фуллерена-C_{60}</i>	
<i>Кам Тхань Шон</i>	<i>66</i>
<i>Необычные структуры ДНК</i>	
<i>Козлова А.П.</i>	<i>69</i>
<i>Прионы</i>	
<i>Болотникова Т.А., Виноходов Д.О.</i>	<i>70</i>
<i>Молекулярное типирование бактерий рода Streptococcus, выделенных в различных провинциях Вьетнама</i>	
<i>Колмогоров Ф.С., Киреева А.Г.</i>	<i>71</i>
<i>Структурные особенности и спектральные свойства оксидов и твердых растворов на их основе в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных методом растворного горения</i>	
<i>Никитина Е.А., Изотова С.Г.</i>	<i>72</i>
<i>Особенности формирования наноразмерных частиц феррита кобальта в условиях мягкой химии</i>	
<i>Барашок К. И.</i>	<i>74</i>
<i>Авторский указатель</i>	<i>75</i>

А.А. Яковкин – выдающийся ученый, организатор науки и образования

Проскурина О.В.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: proskurinaov@mail.ru

Александр Александрович Яковкин - один из крупнейших химиков нашей страны конца XIX – первой трети XX века. Его имя неразрывно связано с развитием отечественной прикладной химии и созданием алюминиевой промышленности в России.



А.А.Яковкин родился 13 ноября 1860 года в глухом селе Верх-Иньва Соликамского уезда Пермской губернии в семье дьякона Александра Алексеевича Яковкина. Он был шестым ребенком в семье и первоначальное образование в Соликамском уездном училище мог получить только потому, что какой-то неизвестный благодетель вносил в училище плату: 3 рубля в месяц. Человеку той среды, к которой принадлежал Яковкин, получить образование было чрезвычайно трудно. Огромная воля к учению, настойчивость, трудолюбие и блестящие способности привели к тому, что в 1880 году он сдал экстерном экзамен на аттестат зрелости при Пермской гимназии и поступил в Московский университет на отделение

естественных наук физико-математического факультета.

Еще в университете, на последних курсах А.А.Яковкин выполнил свои первые научно-исследовательские работы. Одна из них касалась исследования природного астраханита, другая, выполненная под руководством Владимира Васильевича Марковникова, была посвящена исследованию октонафтена Кавказской нефти. Эти студенческие работы А.А.Яковкина были опубликованы в 1884 г. в Журнале Русского физико-химического общества. В этом же году он окончил университет.

А.А.Марковников, заметивший талантливую ученика, предполагал оставить его при университете. Однако связь 24-летнего А.А. Яковкина с революционными организациями сделала недоступной для него на несколько лет государственную службу, и он должен был ряд лет работать на частных предприятиях. В течение шести лет он работал сначала химиком, потом колористом на ситценабивных фабриках Иваново-Воскресенской губернии.

Однако стремление к научной деятельности заставило Александра Александровича скопить некоторые средства и оставить в 1890 году хорошо оплачиваемую работу на фабрике. Он возвратился в Московский университет сверхштатным лаборантом в лабораторию аналитической и органической химии, руководимую профессором В.В.Марковниковым, «без содержания от казны», то есть без оплаты.

Через 2 года, в 1892 году А.А.Яковкин сдал экзамен на магистра химии и в качестве приват-доцента начал свою педагогическую деятельность с чтения лекций по спецкурсу химии красящих веществ. Одновременно до 1896 года он заведовал химической лабораторией, которую организовал при московском Обществе содействия мануфактурной промышленности. Здесь им было выполнено несколько исследований, в частности, связанных со сточными водами фабрик, которые загрязняли Москву-реку, и методами определения качества индиго.

Летом 1893 года Александр Александрович был направлен за границу для ознакомления с работой химических лабораторий Германии и других стран.

Продолжая работать в области технической и аналитической химии, А.А.Яковкин все больше интересовался вопросами общей и физической химии, в частности, диссоциацией в водных растворах. Приступая к изучению этого, в то время еще не вполне ясного явления, он решил использовать для его исследования новый метод межфазного распределе-

ния. Изучая распределение иода между водой и органическими жидкостями, А.А.Яковкин установил факт существования в водных растворах полигалоидных соединений, в частности, трехиодистых. Он пришел к выводу, что к растворам можно применить количественные законы диссоциации, и что осмотическое давление является результатом обратимого химического взаимодействия растворенных веществ с растворителем. Результаты этих работ были опубликованы в ряде статей в Журнале Русского химического общества, в немецком журнале физической химии, в Известиях Петербургского Технологического института, в Ученых записках Московского университета, и послужили темой магистерской диссертации, защищенной в 1895 году в Московском университете. Тема его магистерской диссертации: «Распределение веществ между двумя растворителями в применении к изучению явлений химической статики». А.А.Яковкин был первым русским химиком, применившим правило фаз Гиббса при трактовке экспериментальных данных.

В 1896 году А.А.Яковкин совместно с Дмитрием Петровичем Коноваловым принял участие в экспертизе химических экспериментов и в организации испытательной станции на Всероссийской выставке в Нижнем Новгороде.

К этому времени Александр Александрович стал уже настолько известен в научном мире, что был избран на место ушедшего в 1896 году из Санкт-Петербургского Технологического института академика Ф.Ф.Бейльштейна сначала на должность адъюнкт-профессора, а с 1899 года – ординарного профессора.

А.А.Яковкин заведовал кафедрой общей химии, впоследствии неорганической химии в течение 37 лет – с 1899 по 1936 год. У Александра Александровича были весьма славные предшественники: перед ним этой кафедрой заведовал профессор Михаил Дмитриевич Львов. Перед профессором Львовым 30 лет заведовал кафедрой Федор Федорович Бейльштейн, а до него – Дмитрий Иванович Менделеев. Можно добавить, что первым организатором химической лаборатории в институте был Герман Иванович Гесс.

Здесь, в Санкт-Петербургском Технологическом институте, А.А.Яковкин проработал 40 лет, до самой кончины, заведую кафедрой общей химии и будучи деканом химического факультета, именно здесь он превратился в крупного ученого и педагога.

В первые же годы своего пребывания в Технологическом институте Александр Александрович провел обширное исследование с целью проверки теории электролитической диссоциации. Для этого он изучил распределение галогенов – хлора и брома – между водой и некоторыми другими растворителями, исследовал растворимость гидрата хлора путем измерения электропроводности и криоскопическим методом, измерил давление хлора над растворами и выполнил ряд других физико-химических измерений.

Результатом этих измерений явилось открытие явления гидролиза хлора в водном растворе с образованием хлорноватистой и соляной кислот.

Следует отметить, что в конце 90-х годов XIX века мало кто из русских химиков применял физико-химические методы исследования и придавал им должное значение. Это всестороннее и очень глубокое исследование наглядно продемонстрировало всю ценность физико-химических методов и сделало имя А.А.Яковкина всемирно известным. Такие физики и химики, как Льюис, Кендал, Фёрстер и другие дали этой работе очень высокую оценку.

В то время правильность теории электролитической диссоциации многими оспаривалась. Работы А.А.Яковкина, и особенно его выдающаяся работа «О гидролизе хлора», сделали очень многое для подтверждения этой теории. А.А.Яковкину удалось разрешить вопрос, изучавшийся безрезультатно многими химиками – Гей-Люссаком, Габером, Балларом и другими – вопрос о состоянии хлора в водном растворе.

Эта работа «О гидролизе хлора» явилась докторской диссертацией Александра Александровича, которую он защитил в 1899 году в Московском университете, а позднее, в 1925 году, явилась основанием, наряду с другими его работами, для избрания его членом-корреспондентом Академии наук СССР. Эта работа, бесспорно и всеми признанная классической, благотворно повлияла и на дальнейшее развитие учения о растворах, и послу-

жила для выявления рациональных основ промышленной практики, в частности, процессов хлорного беления в бумажной и текстильной промышленности, процессов очистки воды и других.

Одновременно с работой в Технологическом институте, А.А.Яковкин с 1898 по 1918 годы был профессором химии на Высших женских (Бестужевских) курсах, а потом, до 1924 года – профессором Университета, куда влились эти курсы.

А.А.Яковкин был представителем России на международных конгрессах по прикладной химии в Берлине в 1903 году и в Риме – в 1906 году. Он дважды являлся членом комиссии по пересмотру таможенных договоров с Германией. В 1914 году под руководством А.А.Яковкина велись работы по взрывчатым и отравляющим веществам в Химическом комитете при Главном артиллерийском управлении российской армии. А.А.Яковкин участвовал также в работе Военно-химического комитета при Русском физико-химическом обществе, в Комиссии по связанному азоту, по производству сахара и других.

Таким образом, Александр Александрович, будучи крупным ученым, не замыкался в своей лаборатории, а отдавал много сил и энергии общественной и государственной деятельности. А.А.Яковкин с 1888 года был активным деятелем Русского физико-химического общества и неоднократно избирался его президентом (1912, 1914, 1915, 1917-1920 гг.) и председателем Химического отделения.

С 1901 года А.А.Яковкин работал в Комитете по техническим делам, который после революции был преобразован в Комитет по делам изобретений, сначала экспертом, затем председателем химической секции этого Комитета. Он проработал в этом Комитете больше 30 лет. Он был одним из выдающихся знатоков патентного дела, химической технологии вообще и особенно технологии неорганических веществ, в области которой был постоянным и наиболее авторитетным экспертом. За время своей деятельности в Комитете он создал целую школу экспертизы и сам представил несколько тысяч докладов, каждый из которых по существу являлся небольшой, а иногда и значительной научно-литературной работой.

Значительным этапом в жизни и деятельности А.А.Яковкина явилось участие в организации Российского института прикладной химии, ныне ГИПХа, где он в 1919 году заведовал отделом минеральных удобрений, в 1920 году – отделом неорганической химии, некоторое время был заместителем директора по научной части. Здесь под его руководством разрабатывались важные задачи, стоявшие перед отечественной химической промышленностью. Главным его достижением была разработка способа получения глинозема из Тихвинских бокситов. Этим было положено начало отечественной алюминиевой промышленности.

Дело в том, что в годы первой мировой войны у нас не было своего алюминия. Между тем война требовала огромные количества этого металла. В конце войны появились самолеты из алюминия. Были затрачены огромные средства для покупки алюминия в других странах, в частности, в Швеции. Беда заключалась в том, что у нас не было своего сырья. И вот в 1916 году появились сведения, что в Петроградской области в Тихвинском уезде обнаружилось месторождение бокситов.

А.А.Яковкин начал заниматься этим сырьем – красной глиной – в Институте прикладной химии. Некоторые осложнения возникли в силу следующих обстоятельств. Услышав о том, что у нас появилось алюминиевое сырье, американцы решили взять концессию. Они выехали на это месторождение, после чего выступили с резко отрицательным заявлением о том, что из такого сырья ничего получить нельзя. Дело осложнялось тем, что в те годы (1919-1922гг.) было чрезвычайно сложно достать какую-то литературу из-за границы. У нас же не было никаких мало-мальски приемлемых работ в этом направлении. И вот тогда сказалась подготовленность, эрудиция и интуиция А.А.Яковкина, который нашел правильное решение. Надо сказать, что несколько человек вели работу в различных направлениях. В результате было доказано, что получить из этого сырья чистую окись алю-

миния можно путем спекания бокситов с содой и известняком. Но одно дело показать способ, а другое дело – довести до промышленного производства. И тут пришлось столкнуться с трудностями. Ссылались на то, что у американцев ничего не получилось, значит и у нас ничего не получится. Да еще если учесть бывшее тогда недоверие к интеллигенции, станет совершенно понятным, как чрезвычайно трудно было довести дело до конца. Наконец, 14 мая 1932 года был получен первый алюминий на Волховском алюминиевом заводе.

Выдающиеся работы в области теории растворов, многие физико-химические исследования, в частности, явления осмотического давления, открытие гидролиза хлора, работы по получению окиси алюминия, по обезвоживанию мирабилита, работы по получению цианистых соединений из атмосферного азота, по синтезу мочевины, по переработке фосфоритов в удобрения, по получению хлористого бария и многие другие заслуженно превратили А.А.Яковкина в крупнейшего химика-исследователя нашей страны.

Под руководством А.А.Яковкина в Технологическом институте и Государственном институте прикладной химии (ГИПХ) выполнялось много исследовательских работ студентами, аспирантами и сотрудниками института. Однако, Александр Александрович, имевший, конечно, все авторские права на них, но отличавшийся необыкновенной скромностью, неприязательностью и щепетильностью, всегда предоставлял своим ученикам печатать эти работы от их собственного имени.

Еще в 1907 году А.А.Яковкиным была издана книга «Основные законы и понятия химии», переработанная во втором издании в 1923 году и являющаяся квинтэссенцией теоретической химии. На этом прекрасном руководстве воспитался целый ряд поколений студентов, обязанных ему точным и глубоким знанием основ химии.

Венцом педагогической и научной работы А.А.Яковкина является его «Учебник общей химии», появившийся первым изданием в 1931-1933 гг. и уже в 1935 году вышедший вторым изданием. Как видно из даты, учебник этот издан Александром Александровичем лишь на 35 году его профессорской деятельности по общей химии. Только под конец жизни он счел себя достаточно подготовленным и вооруженным для этого большого труда, на окончательное оформление которого у него ушло 3 года. Величайшая добросовестность отмечает не только «Учебник общей химии», но и все другие публикации А.А.Яковкина. Их не так много, зато каждое его сообщение является законченной многогранной монографией по разбираемому вопросу, тщательно продуманной и сделанной.

В 1925 году А.А. Яковкин был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР. В 1928 году, в связи со столетием Технологического института, ему одному из первых ученых было присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки, и он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Величайшая скромность Александра Александровича делала его на первый взгляд незаметным. Но еще Д.И.Менделеев сумел разглядеть в скромном труженике настоящий самородок. Дмитрий Иванович отзывался о А.А.Яковкине еще в первый период его работы, как об одном из талантливейших российских химиков. И химическая общественность, и государство сумели оценить его. Как писал Александр Евгеньевич Порай-Кошиц, в декабре 1936 года ему было обеспечено избрание почетным членом Академии Наук СССР. К несчастью, Александру Александровичу не суждено было дожить до этого избрания. Он умер 22 ноября 1936 года.

А.А.Яковкин очень многое сделал для реформирования образования, как в Санкт-Петербургском Технологическом институте, так и в других университетах России. Он был инициатором полного отделения химического факультета от механического, выделения специализации по крупным отраслям химической технологии, введения экспериментальных дипломных работ студентов наряду с проектами. Он с 1906 года являлся бессменным председателем Государственной квалификационной комиссии, выпустившей более 1000 инженеров химиков-технологов.

В течение более 30 лет, с 1913 года А.А.Яковкин являлся бессменным деканом химического факультета нашего института.

За 40 лет своей педагогической деятельности в Технологическом институте А.А.Яковкин поднял на высокий уровень требования к студенту-технологу. Он был реформатором процесса обучения химии в нашем институте. Когда А.А.Яковкин пришел к руководству кафедрой в 1899 году, в институте была вообще только одна химия – общая. Потом начался процесс почкования. Сначала отделилась органическая химия, потом физическая химия, и, наконец, аналитическая химия. Сам Александр Александрович руководил кафедрой неорганической химии. А.А.Яковкин всячески содействовал дальнейшему укреплению всех этих кафедр.

В 1899 году после смерти Михаила Дмитриевича Львова А.А.Яковкин начал заведовать химической лабораторией нашего института. В этом же году в построенном здании Химической Лаборатории (Менделеевский корпус) им была основана Лаборатория физической химии, от которой берет свое начало кафедра физической химии технологического института.

Александр Александрович заведовал Лабораторией физической химии до 1907 года, после чего она перешла в заведование Владимира Яковлевича Курбатова. Еще в 1897 году А.А.Яковкин начинает читать факультативный курс физической химии, включая электрохимию. Важность и содержание этого предмета ученый подробно обсуждает в статье «Задачи физической химии», опубликованной им в 1899 году в Известиях Технологического института.

Еще в 1903 году выходит литографическое издание конспекта лекций «Физическая химия и электрохимия» А.А.Яковкина, в 1904 году – конспект лекций «Физическая химия».

А.А.Яковкин был выдающимся педагогом, прекрасным лектором. На его лекциях по общей химии большая химическая аудитория всегда была заполнена. Приходили посторонние – инженеры с предприятий, так как его лекции всегда были насыщены свежими научными сведениями и новостями техники.

Лекции он читал мастерски – было удовольствием их слушать, как вспоминают его бывшие студенты. Лекции были всегда очень содержательны, систематичны и занимательны. Кроме того они были очень хорошо организованы – сопровождалась экспериментами, которые выполнялись ассистентом, причем столь синхронно с речью лектора, что Александр Александрович, не поворачивая головы и не глядя на приборы, жестом указывал в нужную сторону, и именно в этот момент там происходило то, о чем он говорил.

А.А.Яковкин был очень требовательным, но и вполне справедливым экзаменатором. К сдаче предварительного экзамена студенты готовились по несколько месяцев, так как профессор требовал не только умения «химически мыслить», но и знания обширного материала. Но зато сдавший этот экзамен по справедливости считался уже химиком. Учебные программы в то время были составлены не так, как сейчас. Студенты сначала должны были пройти весь качественный и количественный анализ, всю общую химию, в том числе органическую. И только в конце пребывания в Институте они имели право сдавать экзамен по неорганической химии и готовились к нему совершенно особенно, очень серьезно. По воспоминаниям профессора А.И.Августинника А.А.Яковкин требовал на экзамене не только знаний в пределах тех сведений, которые излагались на лекциях и которые можно найти в ряде учебников химии. Он не удовлетворялся знаниями только в пределах программы. Для получения «пятерки» нужно было знать и патентную литературу. Студенты рылись в справочниках, находили самые неожиданные реакции, сами их анализировали. И это приносило им большую пользу. А.А.Яковкин вырастил целую плеяду великолепных химиков, умеющих сразу после окончания института войти в сущность дела, где бы они ни работали по своей специальности.

А.А.Яковкин знал несколько иностранных языков и свободно читал техническую и научную литературу на иностранных языках, что очень помогало ему в работе. Он очень ин-

тересовался русской историей, знал ее как настоящий специалист, обладал исключительной памятью.

Несмотря на его строгость и внешнюю суровость, студенты любили и уважали этого замечательного ученого, педагога и человека.



Цели конкурса-конференции

Согласно § 1 устава Русского физико-химического общества, председателем которого был знаменитый ученый Александр Александрович Яковкин, оно было создано: «...с целью содействовать успехам всех частей химии и распространять химические знания».

25 ноября 2017 года исполняется 157 лет со дня рождения Александра Александровича Яковкина основателя кафедры физической химии Санкт Петербургского технологического института, выдающегося ученого члена корреспондента АН СССР. В рамках поддержания традиций, заложенных ее основателем, кафедра физической химии СПбГТИ (ТУ) проводит очередной VI Межвузовский конкурс-конференцию научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени профессора А.А. Яковкина.

I.ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

Фазовые равновесия в системах, содержащих перовскитоподобные оксиды, – физико-химическая основа технологии новых материалов

Адушева И.А.¹, Тугова Е.А.^{2,1}

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: ira.adusheva@mail.ru

Материалы на основе сложных перовскитоподобных оксидов, в частности железосодержащие фазы Руддлсдена-Поппера, привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве новых функциональных материалов. Благодаря наличию комплекса уникальных физико-химических характеристик, данные соединения находят практическое применение при разработке современных электронных и технических устройств, керамических мембран, сверхпроводников, катализаторов.

На сегодняшний день в изучении фазовых равновесий, процессов формирования перовскитоподобных слоистых соединений в системах Ln_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$), в определении химической и термической устойчивости железосодержащих перовскитоподобных фаз остается ряд нерешенных вопросов, что делает актуальным их комплексное исследование.

Получение оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой, в частности железосодержащих фаз Руддлсдена-Поппера, связано с рядом трудностей синтетического характера, которые, в свою очередь, определяются термической неустойчивостью многих из этих соединений, а также многостадийным механизмом их формирования.

Цель работы заключается в проведении сравнительного анализа процессов формирования и устойчивости перовскитоподобных слоистых соединений в системе Ln_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$).

Результаты ранее проведенных исследований в работах [1, 2] показали, что в системе Ln_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 ($Ln = La, Nd$) формируются соединения со слоистой структурой фаз Руддлсдена-Поппера, а именно при температуре 1400°C фиксируются фазы $LnSrFeO_4$ и $Ln_2SrFe_2O_7$. Формирование двухслойных железосодержащих перовскитоподобных фаз протекает по единому механизму через реакцию взаимодействия промежуточных соединений $LnSrFeO_4$ ($Ln = La, Nd$) и $LnFeO_3$. Однослойные железосодержащие перовскитоподобные фазы $LnSrFeO_4$ ($Ln = La, Nd$) являются устойчивыми вплоть до температур конгруэнтного плавления.

Согласно [1, 3], в системе Gd_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 при температуре 1300°C наблюдается образование феррита $Gd_2SrFe_2O_7$ по механизму, отличающемуся от механизма образования фаз с La и Nd . Лимитирующими стадиями являются процессы взаимодействия $GdFeO_3$ + $GdSrFeO_4$ и Gd_2O_3 + $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$, в результате которых формируются два слоистых перовскитоподобных оксида: $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$.

Показано, что лимитирующей стадией при твердофазном синтезе $LnSrFeO_4$ ($Ln = La, Nd, Gd$) является взаимодействие Ln_2O_3 и перовскитоподобного оксида $SrFeO_{3-\delta}$.

Установлено, что в системе Dy_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 на начальном этапе твердофазного синтеза $Dy_2SrFe_2O_7$ в интервале температур 1100–1200°C фиксируются фазы $DyFeO_3$, $SrFeO_{3-\delta}$, Dy_2O_3 . При повышении температуры до 1300°C наблюдается образование двухслойной фазы $Dy_2SrFe_2O_7$ и фазы переменного состава $Dy_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$, как и Dy_2O_3 . Механизм формирования двухслойной железосодержащей перовскитоподобной фазы $Dy_2SrFe_2O_7$ отличен от механизмов образования $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd$), идущих через формирование перовскитоподобных слоистых соединений с меньшей слоистостью. В данном случае лимитирующей стадией является реакция взаимодействия простого оксида Dy_2O_3 с фазой твердого раствора $Dy_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$, являясь промежуточным соединением при взаимодействии

ферритов $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и DyFeO_3 . Однослойная железосодержащая перовскитоподобная фаза DySrFeO_4 в реакционной смеси рентгенографически не регистрируется, что может быть связано с ее неустойчивостью в интервале данных температур, а также сложностями прямого синтеза из оксидов железа, диспрозия и карбоната стронция.

Установлено, что в рассматриваемых системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Dy}$) при формировании однослойных и двухслойных перовскитоподобных фаз наблюдается общность в появлении на начальных этапах синтеза фаз $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\alpha}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Dy}$) со структурой типа перовскита.

Общей тенденцией для однослойных и двухслойных фаз Руддлесдена-Поппера является снижение температуры плавления в рассматриваемом ряду соединений, что отражено в таблице.

Таблица – Температуры и характер плавления железосодержащих перовскитоподобных фаз в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Dy}$)

Соединение	Температура плавления, °C (± 30 °C)	Характер плавления	Соединение	Температура плавления, °C (± 30 °C)	Характер плавления
LaSrFeO_4	1900	Конгруэнтно	$\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	1840	Инконгруэнтно
NdSrFeO_4	1740	Конгруэнтно	$\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	1800	Инконгруэнтно
GdSrFeO_4	1625	Инконгруэнтно	$\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	1650	Инконгруэнтно
DySrFeO_4	-	-	$\text{Dy}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	~1500	Инконгруэнтно

Таким образом, изучение фазовых равновесий в оксидных системах, компоненты которых обладают перовскитоподобной структурой, а также исследование механизма образования, термической устойчивости реализующихся в данных системах перовскитоподобных соединений, являются научной основой технологии новых функциональных материалов.

Литература

- [1] Тугова, Е.А. Механизмы образования перовскитоподобных соединений и фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--M}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Ho}$; $\text{M} = \text{Al, Fe}$): дис. ... к-та хим. наук: 02.00.21, 02.00.04 / Е.А. Тугова; СПбГТИ(ТУ) – СПб, 2014. – 162 с.
- [2] Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$ system / Aksenova T.V. [et al] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – Vol. 251. – P. 70-78.
- [3] Механизм формирования сложного оксида $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ / Зверева, И. А. [и др.] // *Журнал общей химии*. 2007. Т. 77. №6. С. 881-886.

Боросиликатные стекла для иммобилизации высокоактивных отходов от переработки ОЯТ ВВЭР

Скворцов М.В.^{1,2}, Михайленко Н.Ю.¹, Стефановский С.В.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

²ИФХЭ РАН, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4.

эл. почта: shtak@inbox.ru

В настоящее время к наиболее эффективным методам иммобилизации средне- и высокоактивных отходов (BAO) относится остекловывание. В связи с этим разрабатываются составы стекол, отвечающие ряду требований [1]. Для остекловывания BAO ОЯТ ВВЭР перспективны боросиликатные стекла.

Состав радиоактивных отходов BAO (в пересчете на оксиды, масс.%): Na₂O – 14.84; Rb₂O – 0.37; SrO – 3.76; Y₂O₃ – 1.77; ZrO₂ – 8.42; MoO₃ – 1.15; TcO₂ – 2.84 (MnO₂); RuO₂ – 0.11; Rh₂O₃ – 0.02 (RuO₂); PdO – 5.23 (RuO₂); Ag₂O – 0.27; CdO – 0.23; SnO₂ – 0.05; Cs₂O – 8.14; TeO₂ – 1.85; SeO₂ – 0.34; BaO – 5.84; Nd₂O₃ – 35.12; Fe₂O₃ – 1.16; Cr₂O₃ – 3.29; NiO – 0.52; UO₃ – 2.78; PuO₂ – 0.05 (CeO₂); NpO₂ – 0.03 (CeO₂); Am₂O₃ – 1.82 (Gd₂O₃) (в скобках – оксиды-имитаторы BAO). Содержание BAO и стеклообразующих добавок в синтезированных стеклах приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы боросиликатных стекол

оксиды	Содержание компонентов, масс.%			
BAO	20,00	25,00	30,00	35,00
Na ₂ O	10,96	11,20	11,44	11,68
K ₂ O	5,60	5,25	4,90	4,55
B ₂ O ₃	12,00	11,25	10,50	9,75
SiO ₂	48,00	45,00	42,00	39,00
Fe ₂ O ₃	3,44	2,30	1,16	0,02

Стекла получены закалкой расплава; определены их физико-химические и структурные особенности, а также химическая устойчивость. По результатам определения скорости выщелачивания стекол (табл.2) оптимальны-

ми являются составы, содержащие 20 - 25% BAO.

Таблица 2 – Скорость выщелачивания стекол, г/(м²·сут)

Содержание BAO	B	Na	Si
20	0,83	0,88	0,3
25	0,95	0,98	0,4

Стекла, содержащие 20 – 25 % BAO, рентгеноаморфны. При дальнейшем увеличении концентрации отходов в стекле происходит кристаллизация молибдата натрия из-за превышения предела растворимости MoO₃, что негативно влияет на химическую стойкость. Согласно ИК-спектроскопии (рисунки), при увеличении содержания имитатора BAO от 20 до 25 масс.% положение максимумов полос поглощения в диапазонах 850-1250 см⁻¹ и 700-800 см⁻¹ практически не изменяется, т.е. степень связности структурной сетки стекла остается постоянной. Высокая интенсивность колебаний в метасиликатных группах указывает на достаточно высокую степень связности кремнекислородной сетки.

при увеличении содержания имитатора BAO от 20 до 25 масс.% положение максимумов полос поглощения в диапазонах 850-1250 см⁻¹ и 700-800 см⁻¹ практически не изменяется, т.е. степень связности структурной сетки стекла остается постоянной. Высокая интенсивность колебаний в метасиликатных группах указывает на достаточно высокую степень связности кремнекислородной сетки.

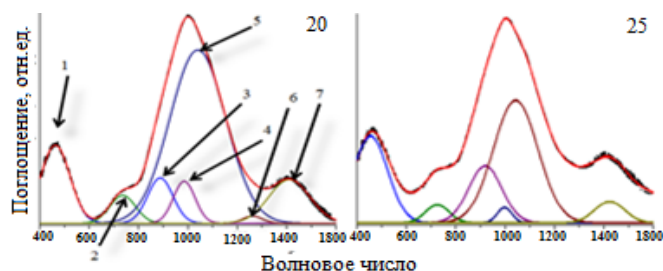


Рисунок. Разложение ИК-спектров поглощения стекол, содержащих 20 и 25 % BAO

Литература

I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010

Образование нанорешеток в щелочносиликатных стеклах под действием фемтосекундных лазерных импульсов

Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д.9

эл. почта: alena_kurina@mail.ru

Продemonстрирована возможность формирования фемтосекундным лазерным пучком двулучепреломляющих областей в бинарных стеклах составов $23R_2O \cdot 77SiO_2$ ($R = Li, Na, K$). Проведен анализ наноструктуры модифицированных областей в калиевосиликатном стекле, а так же анализ влияния типа катиона – модификатора на величину фазового сдвига.

В последнее десятилетие интенсивно развиваются методы микромодифицирования материалов лазерным пучком. В стеклах под действием фемтосекундных лазерных импульсов можно получить модификации различных типов: изменение показателя преломления, микротрещины, микрополости и двулучепреломляющие наноструктуры - нанорешетки. Нанорешетки с заданным двулучепреломлением представляют большой интерес для практических применений, однако механизм их формирования окончательно еще не установлен. Это самоорганизующиеся наноструктуры с периодическим изменением плотности за счет наличия нанопористых слоев. Предполагается, что на величину фазового сдвига нанорешетки влияет не только введение щелочного компонента, но и его вид.

В данной работе исследовалась возможность формирования нанорешеток в щелочно-силикатных стеклах составов $23R_2O \cdot 77SiO_2$ (где $R = Li, Na, K$). Для экспериментов по лазерному модифицированию исследуемых стекол использовался фемтосекундный лазер PHAROS SP (Light Conversion Ltd.) в режиме генерации импульсов с энергией 30-190 нДж, длительностью 180-1000 фс и частотой следования 200 кГц на длине волны 1030 нм. При варьировании энергии, длительности и числа лазерных импульсов, воздействующих на модифицируемую область, для всех исследуемых стекол были обнаружены режимы лазерного воздействия, при которых формируются двулучепреломляющие области [1]. Установлено, что наибольшее значение фазового сдвига было достигнуто в калиевосиликатном стекле при воздействии порядка 10^6 импульсов, в литиево- и натриевосиликатных стеклах эти значения фазовый сдвиг оказался меньше, но достигался уже под действием порядка 10^4 импульсов.

Известно, что под действием лазерного излучения в локальной точке происходит разогрев стекла до высоких температур, вследствие чего происходит диффузия катионов-модификаторов на периферийную область модифицирования. В ряду исследуемых катионов (Li^+ , Na^+ , K^+) растет ионный радиус и уменьшается коэффициент диффузии. Недавно показано, что формирование нанорешеток в натриевосиликатном стекле сопровождается нанопериодическим перераспределением катионов натрия [2]. Предположительно аналогичный процесс протекает и в других щелочносиликатных стеклах, но для калиевосиликатного стекла он требует большего числа импульсов из-за пониженного коэффициента диффузии калия. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 16-03-00541, 17-03-01363) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

Литература

- [1] Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.. Модифицирование щелочносиликатных стекол пучком фемтосекундного лазера // *Успехи в химии и химической технологии. Том XXXI.* 2017. Р. 70-72, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.008
- [2] S. Lotarev, et al. Light-driven nanopperiodical modulation of alkaline cation distribution inside sodium silicate glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.008

Получение серебряной смальты

Боголюбов А.В.

СПбГТИ (ТУ) 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

эл. почта: bogoliubov.sanya@yandex.ru

Необходимость восстановления памятников искусства и архитектуры, заставляет реставратора прибегнуть к использованию материалов, использовавшихся во времена создания объекта, либо находить им замену в точности имитирующую художественные свойства.

Серебряная смальта широко применялась в мозаичных панно, например при составлении мозаик украшающих выставку достижений народного хозяйства. Именно поэтому ее срочная реставрация возродила интерес к этой тематике.

Целью данной работы являлась разработка технологических режимов для производства цветной и бесцветной серебряных смальт.

Изучена научно техническая литература, содержащая сведения о борфосфатных стеклах, их особенностях и окраске. Проведен анализ литературы содержащей сведения об ранее разработанных способах выработки серебряных смальт.

Для решения поставленной задачи подобран оптимальный состав стекла, позволяющий вырабатывать серебряную смальту заданного качества. Исследованы цветовые и адгезионные свойства полученной композиции.

Оптимальным составом оказалось борфосфатное стекло, с целью повышения его гидролитической устойчивости были так же рассмотрены борфосфатносиликатные составы.

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Разработан технологический процесс получения бесцветной и цветной серебряных смальт.
2. Разработаны составы для синтеза цветной серебряной смальты в электрической печи.
3. Определены температурно-временные условия синтеза смальты и её воспроизводимости. Установлено: температура синтеза смальты $(1150 \pm 30)^\circ\text{C}$; температура отжига $(400-450)^\circ\text{C}$.



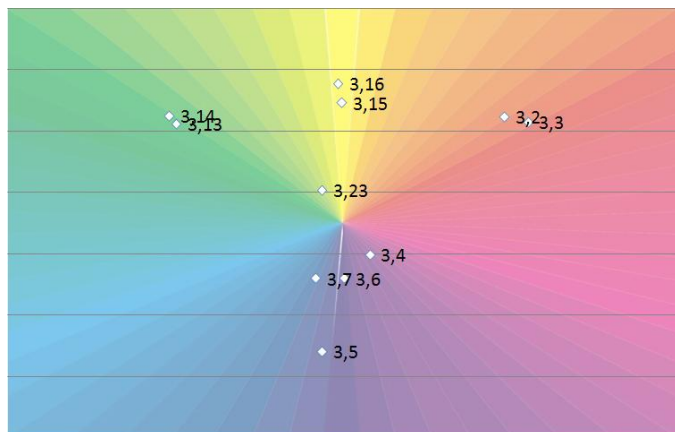
Внешний вид синтезированных образцов
(образец №3 - бесцветная смальта)

$(3000 \pm 50) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, а состава 3.13 – $(3600 \pm 50) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

4. Полученные данные позволяют воспроизводить заданную палитру при синтезе смальты в электрических печах.

5. Для синтезированных составов 3 (борфосфатное стекло) и 3.13 (борфосфатно силикатное стекло) были исследованы физико-химические свойства. Температура начала стеклования обоих составов – 475°C , температура начала деформации – 570°C , коэффициент линейного расширения составил $(73 \pm 1,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $(75 \pm 1,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для составов 3 и 3.13 соответственно, плотность состава 3 –

6. Класс гидролитической устойчивости образца №3 – второй, а образца №3.13 – первый.



Цветовые координаты полученных кантарельных стекол

7. Были определены цветовые координаты кантарельных стекол.

8. Оработана техника обезжиривания поверхности стекла, в качестве обезжиривателя используется теплая дистиллированная вода в сочетании с изопропиловым спиртом.

9. Измерение адгезии с помощью метода отрыва грибка показало, что образец имеет адгезионную прочность большую 5,0 МПа.

10. Измерения адгезии методом решетчатого надреза показало, что образец имеет наивысший показатель 1 балл - без изменений.

11. Определение твердости покрытия по карандашу показало, что образец имеет значительную механическую прочность (твердость составила более 6Н).

Литература

- [1] Селезнев, В. И. Смальты и их выделка ВСНХ. / В. И. Селезнев; М. : Труды ГИКИ, 1928. –С. 83
- [2] Безбородов, М. А. Очерки по истории русского стеклоделия / М. А. Безбородов; М.:Промстройиздат, 1952. - С. 73
- [3] Защитные покрытия: учеб, пособие / М. Л. Лобанов [и др.]; Екатеринбург: Изд-во Урал, ун-та, 2014. - С. 283
- [4] Барабанов, А. И. Легкоплавкие цветные стекла для декорирования листового стекла /А. И.Барабанов, Тагильцева Н.О.// *Стекло и керамика*.- 2005. - №10. - С. 279

Особенности электрохимического поведения оксида таллия (III)

Усипбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А., Березовский А.В.

КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, аль-Фараби 71

эл.почта: enlik-86taraz@mail.ru

В современном производстве и технике важную роль играют получение и использование особо чистых и сверхчистых веществ. Получение таллия высокой чистоты – сложная технологическая задача, требующая использования комплексных технологических схем, включающих как физические, так и химические способы очистки. Для определения количества примесей или обнаружения следов посторонних веществ в различных материалах можно с успехом применять электрохимические методы, в частности, метод электрохимического рафинирования. Поэтому физико-химическое исследование процессов при рафинировании таллия является весьма актуальным.

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,01М Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил 0,5 Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода (стеклоуглерод) была равна 1см^2 , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Установлено, что помимо осаждения на катоде таллия ($Tl^+ + 1e^- \rightarrow Tl^0$), на аноде при $pH > 2$, платиновая пластинка покрывалась тёмно-коричневым осадком, который является оксидом трёхвалентного таллия. В этом случае на аноде протекает следующая реакция: $2Tl^+ + 3H_2O = Tl_2O_3 + 6H^+ + 4e^-$.

Факт образования данного оксида можно использовать для селективного осаждения таллия из модельного раствора следующего состава: 95% - Tl , 2,5% - Pb , 0,75% - Cu , 1,5% - Cd , 0,25% - Fe (данный состав соответствует 95% черновому таллию). Анодный осадок получается более чистым по сравнению с катодным осадком (99,6%). Для установления закономерностей осаждения и растворения Tl_2O_3 были сняты поляризационные кривые при различных скоростях развёртки, скоростях перемешивания электролита и температуре.

Таким образом установлено, что при потенциале $E = 1,5\text{ В}$ наблюдается пик, соответствующий процессу окисления одновалентного таллия до трёхвалентного: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e^-$. В катодной области наблюдаются два пика при потенциале $E = 0,65\text{ В}$ и при потенциале $E = -0,17\text{ В}$. При потенциале $E = -0,17\text{ В}$ происходит растворение оксида таллия Tl_2O_3 . При потенциале $E = 0,65\text{ В}$, вероятно, происходит восстановление промежуточных продуктов гидролиза трёхвалентного таллия ($Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)_2$). Установлено, что процесс растворения оксида таллия(III) является двухступенчатым, оптимальным фоновым электролитом является 1н Na_2SO_4 , оптимальное значение $pH = 11$, $W = 500\text{ об/мин}$ и $T = 60^\circ\text{C}$. Полученные данные могут быть использованы для получения таллия с высокой степенью чистоты.

Работа выполнена в рамках программы «Фундаментальные основы процессов, базирующихся на электрохимических превращениях», по теме «Физико-химические закономерности катодных и анодных процессов в системах с участием таллия»

Исследование многослойного графена в качестве подслоя для положительного электрода литий-ионного аккумулятора

Ежов И.С.¹, Мазин Е.В.², Румянцев А.М.³, Черепкова И.А.¹

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

²ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург, 193232, ул. Крыленко, 26А

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: vezhov94@mail.ru

Сегодня литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее популярных и хорошо зарекомендовавших себя электрохимических систем хранения и передачи энергии. В связи с востребованностью альтернативной энергетики сегодня, от ЛИА требуется постоянное увеличение их мощностных, емкостных и ресурсных характеристик.

Один из способов улучшения электрических характеристик литий-ионного аккумулятора является модификация поверхности токосъема. Один из способов улучшения электрических характеристик литий-ионного аккумулятора является модификация поверхности токосъема. Обычно для этих целей применяется сажа (SDX, Showa Denko) или углеродные нанотрубки (Tuball foil, OCSiAl). Благодаря нанесению тонкого углеродного слоя на поверхность токосъема (алюминиевой фольги), можно увеличить адгезию активного материала и уменьшить переходное сопротивление между активным материалом и поверхностью токосъема.

Объектом данного исследования являлся многослойный графен полученный из терморасширенного графита. Высокоращепленный графит (ВРГ) с насыпной плотностью 1,3-1,8 кг · м⁻³, частицы которого состоят лишь из 10-15 графеновых слоев, получен из интеркалированных соединений поли(фториддиуглерода) состава C₂F · xR (R - интеркалянт) и за счет выделения газообразных продуктов в результате термораспада фторграфитовой матрицы. Именно благодаря этому происходит более интенсивное расслаивание, и новый ВРГ характеризуется уширенным межплоскостным расстоянием (до 3.49 Å) по сравнению с графитом и обычными РГ(3.35 Å), высокой удельной поверхностью (до 380 м² · г⁻³) и малым числом графеновых плоскостей - вплоть до одно- и двуслойных графеновых образований,- что позволяет рассматривать данный материал как многослойный графен. Полученный таким образом ВРГ может быть легко диспергирован в воде с помощью додецилбензолсульфоната натрия или в органических растворителях, таких как N-МП, ДМФА, диметилацетамид, диэтиленгликоль и толуол.

Для нанесения покрытия была предложена методика, аналогичная используемой компанией Showa Denko – нанесение материала совместно со связующим методом намазки. В качестве активного материала при изготовлении электрода использовался смешанный оксид состава LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, предназначенный для аккумуляторов, эксплуатирующихся при небольших скоростях разряда. В качестве связующего было выбрано Solef 5130 (Solvay) как доступное и обладающее хорошими адгезионными свойствами.

Приведены результаты испытаний макетов аккумуляторов на разряд токами 0,5С и 4С. При токе разряда 0,5С наблюдается некоторое увеличение емкости, а при токе 4С помимо значительного увеличения емкости наблюдается очень существенное увеличение среднего разрядного напряжения (примерно на 100 мВ).

При ресурсных испытаниях наблюдается заметно меньшая деградация при циклировании, особенно первые 50-100 циклов. Причиной этого является замедленный рост переходного сопротивления между активным материалом и токосъемом (алюминиевой фольгой), обеспечиваемый подслоем углеродного материала.

Влияние концентрации сернокислого электролита на электрохимические характеристики углеродного электрода

Ложкина Д. А.¹, Шавкунов С.П.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² ПГНИУ, Пермь, 614990, Букирева, 15

эл. почта: l.d.andreevna@mail.ru

Многообразие аллотропных модификаций и морфологических типов делают углерод весьма перспективным материалом для применения в различных областях электрохимических производств. Углеродные электроды химически инертны в различных средах, многие электрохимические реакции протекают на этих электродах с небольшим перенапряжением, постоянство своих свойств эти материалы проявляют в широком диапазоне температур [1].

Целью работы является изучение электрохимических свойств углеродного электрода в кислых средах, определение интервала потенциалов, где С-электрод ведет себя как идеально поляризуемый. В качестве рабочего электрода использовали С-электрод, графитовый, цилиндрической формы, диаметром 0.05 см, площадью 0.13 см². Исследования проводились в растворах серной кислоты в интервале концентраций от 0,05 до 4,5 М с естественной аэрацией. Для изучения кинетики электрохимических реакций на границе раздела фаз С-электрод / раствор использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью изменения потенциала составляла 10 мВ/с). Общий вид ЦВА кривых представлен на рис. 1.

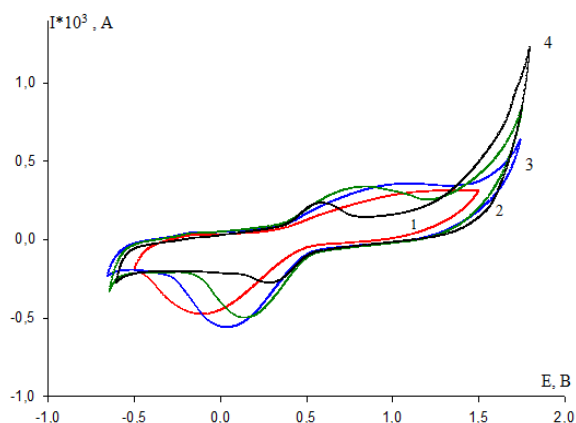


Рисунок 1 – ЦВА-кривые С-электрода в зависимости от концентрации H₂SO₄.

Цифры обозначают концентрацию H₂SO₄ (моль/л): 1 – 0,05 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,5 М; 4 – 1,5 М.

Представленные данные позволяют оценить область идеальной поляризуемости С-электрода (область устойчивости – область, характеризующаяся незначительным изменением величины тока при изменении потенциала электрода). Из рис.1 видно, что при увеличении концентрации раствора H₂SO₄ наблюдается увеличение области устойчивости от 1,2 до 1,5 В. Параллельно с поляризационными измерениями использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 8000 до 0.01 Гц. Этот метод позволяет получить дополнительные сведения о свойствах исследуемой системы на разных стадиях электрохимических воздействий.

На рис.2 представлены данные импеданса в координатах Найквиста для исходной (а) и проработанной поверхности С-электрода (б) в растворах серной кислоты.

Как видно, годограф импеданса в зависимости от частоты можно представить в области высоких частот классической полуокружностью с центром на оси Z', низкочастотный спектр импеданса – линейной зависимостью реактивной составляющей от активной.

Моделирование импедансных данных провели с использованием эквивалентной схемы, представленной на рис.3, где R_o – сопротивление раствора, R_p – сопротивление переноса заряда, CPE1 – элемент постоянной фазы.

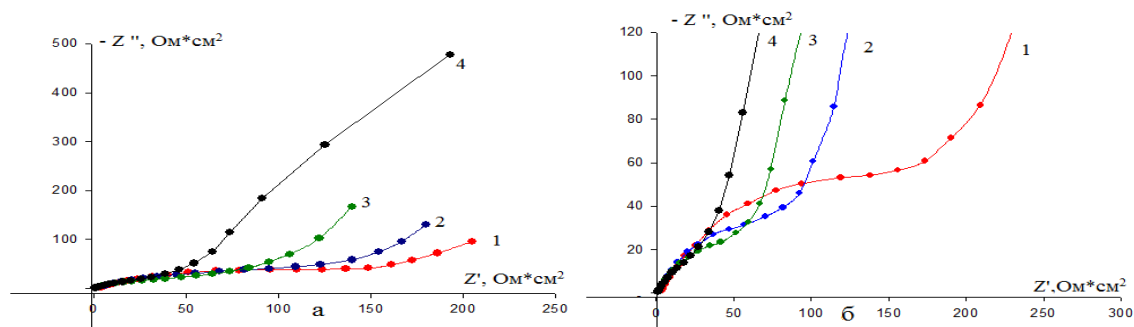


Рисунок 2 – Годографы импеданса поверхности углеродного электрода. Цифры обозначают концентрацию H_2SO_4 (моль/л): 1 – 0,05 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,5 М; 4 – 1,5 М

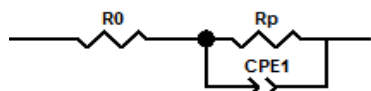


Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема для расчета параметров С-электрода

Импеданс элемента CPE1 (CPE-T) рассчитывается по формуле (1), где j – мнимая единица, равная $\sqrt{-1}$; ω – круговая частота, равная $2\pi f$, где f – частота [с⁻¹].

$$Z_{CPE} = j \frac{1}{A \cdot \omega^p} \quad (1)$$

В зависимости от показателя p (CPE-P) параметр A может соответствовать емкости (при $p = 1$), индуктивности (при $p = -1$), коэффициенту импеданса Варбурга при $p = 1/2$ и сопротивлению ($p = 0$) [2].

Таблица 1. Значения параметров эквивалентной схемы в растворах серной кислоты.

Исходная поверхность					После проведения ЦВА			
H_2SO_4 , моль/л	0,05	0,25	0,5	1,5	0,05	0,25	0,5	1,5
$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	154,8	149,2	81,14	87,7	212,4	132,1	95,47	99,37
$CPE-T \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^p$	17,36	30,29	42,54	32,03	14,83	23,12	31,19	54,95
CPE-P	0,599	0,530	0,564	0,562	0,572	0,584	0,577	0,559

При увеличении концентрации раствора серной кислоты на годографах импеданса наблюдается увеличение линейного участка, характеризующего стадию замедленной диффузии. Анализируя табличные данные можно сказать, что поверхность исходного и проработанного С-электрода в целом отличается незначительно. Однако при концентрации 0,05М происходит резкое увеличение поляризационного сопротивления, обусловленное окислительно-восстановительными процессами. Элемент CPE-T представляет собой импеданс Варбурга, постоянная которого позволяет оценить коэффициент диффузии, м²/с.

Электрохимические исследования показывают, что с увеличением концентрации H_2SO_4 возрастает значение окна устойчивости С-электрода от 1,2 до 1,5 В. В ходе импедансных измерений установлено, что кинетика электрохимических процессов характеризуется стадией замедленного переноса зарядов и стадией замедленной диффузии.

Литература

- [1] Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
- [2] Barsoukov, E. and Macdonald, J.R. (ed.), Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, New Jer-sey, USA, 2005. P.616

Особенности кинетики экстракционных процессов железа (3+) и иттрия в фосфорнокислых растворах

Ильина А.П.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106, 21-я линия В.О., 2

² СПб ГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. почта: alexandra.ilyna@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяются во многих высокотехнологичных отраслях промышленности. Россия занимает второе место в мире по запасам редких земель, но при этом практически не производит готовой редкоземельной продукции. Значительная часть РЗЭ России сосредоточена в рудах хибинского апатита. Таким образом, разработка технологии извлечения и разделения редкоземельных элементов при переработке апатита является критически востребованной стратегической задачей в соответствии с государственной программой РФ [1].

Основная масса апатита перерабатывается путем сернокислого выщелачивания, в результате которого получается экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), используемая в дальнейшем для производства фосфорных удобрений. В ЭФК содержится около 0,01% РЗЭ. При использовании ЭФК для получения РЗЭ не требуется предварительная обработка сырья, а также утилизация и сбыт вторичной продукции. Кроме того, ЭФК по сравнению с другими источниками РЗЭ обогащена наиболее ценной средне-тяжелой группой редкоземельных металлов. Это обуславливает ее потенциальную привлекательность в качестве источника РЗЭ.

В настоящее время существуют технические решения по извлечению РЗЭ из ЭФК [2], [3]. Разработанные кристаллизационные, сорбционные и осадительные методы, в отличие от предлагаемого экстракционного способа с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), имеют ряд недостатков, таких как низкая избирательность и жесткие требования к составу исходного сырья [4]. Кроме того, использование этих методов приводит к изменению свойств целевого продукта (ЭФК), что недопустимо в производстве фосфорных удобрений.

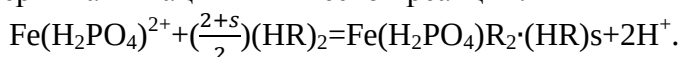
Существенной проблемой извлечения РЗЭ является наличие примесей в технологических растворах ЭФК. В производственных растворах содержится железо в виде катионов Fe(3+) в количестве, превышающем суммарную концентрацию РЗЭ. Катионы железа (3+) снижают степень извлечения РЗЭ в органическую фазу экстрагента за счет конкурирующего эффекта, а также загрязняют получаемый продукт – концентрат карбонатов РЗЭ. В литературе можно найти различные методы устранения (маскировки) катионов железа (3+) при экстракции РЗМ из ЭФК. Например, Wang и др. [5] для извлечения РЗМ и отделения от катионов железа предлагают использование центробежной экстракции. Ими установлено, что при повышении скорости вращения и концентрации экстрагента увеличивается как извлечение в органическую фазу как РЗМ, так и других примесей, содержащихся в фосфорной кислоте.

В данной работе изучены и выявлены кинетические особенности процессов экстракции катионов железа (3+) и РЗЭ на примере иттрия, на основе которых разработана методика их разделения. Выбор иттрия объясняется его наибольшим количественным содержанием в производственных фосфорнокислых растворах по сравнению с другими РЗЭ.

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

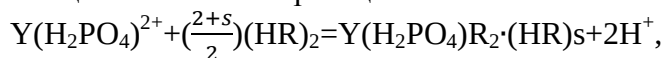
Установлены зависимости степени извлечения катионов железа(3+) и иттрия от времени контакта фаз, температуры и скорости перемешивания.

Определена лимитирующая стадия процесса экстракции ионов железа(3+) и рассчитана энергия активации химической реакции:



Установлено, что при низких значениях температуры от 283 до 301 К процесс лимитируется химической реакцией ($E_a=49,62\pm 1,4$ кДж/моль), в то время как при температурах 309 ÷ 333 К лимитирующей стадией становится диффузия ($E_a=14,06\pm 1,3$ кДж/моль).

Определена лимитирующая стадия процесса экстракции иттрия и рассчитана энергия активации химической реакции:



составляющая $16,18\pm 1,3$ кДж/моль. Низкое значение энергии активации, зависимость константы процесса экстракции от скорости перемешивания характеризует диффузионную лимитирующую стадию процесса.

Установлены оптимальные режимы проведения процесса экстракции ионов иттрия, обеспечивающие минимальный переход ионов железа(3+) в фазу экстрагента.

Исследован процесс реэкстракции РЗЭ из органической фазы ДЭГФК и определены оптимальные условия его проведения. В качестве реагента для реэкстракции предлагается использование серной кислоты концентрацией 4,5 М.

На основании полученных в работе результатов, можно сделать вывод о возможности разделения целевых компонентов (РЗМ) и примесных (железа (3+)) при их экстракции из продуктов переработки апатитового сырья. Разделение предлагается производить на основании различий в кинетических особенностях протекания экстракционной и реэкстракционной стадии извлечения металлов.

Литература

- [1] Постановление Правительства РФ от 15.04.2014 N 328 "Об утверждении государственной программы Российской Федерации "Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности"//КонсультантПлюс – URL:http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_162176/?frame=1#p37, свободный(дата обращения:26.05.2017) – загл. с экрана.
- [2] Пат. 2529228 Российская Федерация. МПК C01F17/00, C01B25/26. Способ кристаллизации фосфатов РЗМ из растворов экстракционной фосфорной кислоты [Текст] / Чиркст Д.; Черемисина О.; Литвинова Т.; Овдин А.; Луцкий Д.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский горный университет. - № 2013117470/05; заявл. 16.04.13; опубл. 27.09.14, Бюл. № 27.
- [3] Пат. 2528692 Российская Федерация. МПК C01F17/00, C22B59/00. Метод извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке Хибинских апатитовых концентратов [Текст] / Глущенко И.; Шестаков С.; Нечаев А.; Козырев А.; Сибилев А.; Левин Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Русредмет технологии и оборудование». –№ 2011147560/05; заявл. 24.11.11; опубл. 20.09.14, Бюл. № 26.
- [4] Krea, M. Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture/ M. Krea, H. Khalaf, // *Hydrometallurgy*. – 2000.-Vol. 58. - P. 215–225.
- [5] Patent 101824535 CN, IPQ C22 B 3/26, C22, B 59/00. Process for gathering trace rare earth from phosphoric acid by using centrifugal extracting equipment. / Dali Cui, Yebin Han; Beijing gen res inst mining guizhou jinlin chemical co ltd. - № 2009178793; priority date 2009-03-03; Publication 2012-11-14.

Некоторые особенности экстракции редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой

Алферова Д.А., Сергеев В.В., Черемисина О.В.

Санкт-Петербургский горный университет, кафедра химических технологий
эл. почта: *AlferovaDasha@yandex.ru*

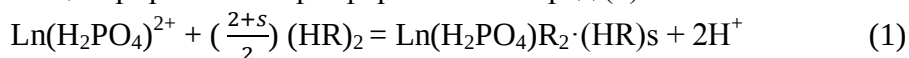
Апатитовый концентрат, содержащий около 1% редкоземельных элементов (РЗЭ), в отличие от традиционного лопаритового концентрата характеризуется повышенными содержаниями РЗЭ средней и тяжелой групп и является практически нерадиоактивным [1].

В процессе кислотной переработки апатита на фосфорные удобрения часть РЗЭ выщелачивается в раствор экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Этот источник является практически готовым сырьем РЗЭ, не требующим предварительной обработки (измельчения, растворения, обогащения), что обуславливает его потенциальную экономическую привлекательность.

Использование экстракционных методов извлечения РЗЭ, основанных на реакциях комплексообразования с органическими реагентами, позволяет разделять близкие по химическим свойствам элементы.

В качестве объектов исследования механизма экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) легкой, средней и тяжелой групп органическим экстрагентом ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) использовали растворы фосфорной кислоты, моделирующие состав ЭФК, содержащих 3,67 - 5,78 моль/кг H_3PO_4 , 0,23 моль/кг H_2SO_4 и 0,09-0,1% Ln, где Ln – сумма РЗЭ.

Предложено химическое уравнение реакции, описывающее процесс экстракции РЗЭ Д2ЭГФК из концентрированных фосфорнокислых сред (1):



где s – количество сольватирующих молекул кислоты, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ – комплексные ионы РЗЭ (3+).

Определены сольватные числа в экстрагируемом комплексе и рассчитаны термодинамические константы экстракционного равновесия. Увеличение сольватного числа от неодима до иттербия объясняется возрастающим эффективным зарядом на атоме РЗЭ и, как следствием, увеличением относительной устойчивости хелатных комплексов РЗЭ с экстрагентом. Для подтверждения состава экстрагируемых комплексов сняты спектры комбинационного рассеивания органической фазы. По определенным значениям энергии Гиббса процесса экстракции представлен ряд экстрагируемости ионов РЗЭ, позволяющий прогнозировать процесс экстракционного разделения РЗЭ.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты разделения смежных пар РЗЭ в зависимости от концентрации Д2ЭГФК в керосине. Сделан вывод о возможности разделения РЗЭ на основании различной прочности получаемых соединений без изменения физико-химических свойств основного продукта - ЭФК.

Литература

[1] Литвинова Т.Е. Металлургия иттрия и лантаноидов. - СПб: РИЦ Горного университета, 2012. 272 с.

Термодинамические характеристики сорбции галлия, хрома и ванадия из щелочных растворов на слабоосновном анионите

Костромитина Е.С., Черемисина О.В., Сагдиев В.Н.

СПГУ, Санкт-Петербург, 199106, 21-ая линия В.О., д. 2

эл. почта: ekna.kostromitina@mail.ru

Наиболее перспективным источником получения галлия являются алюминатные растворы, получающиеся в результате обработки алюминиевых руд растворами щелочей [1]. Дальнейшая переработка оборотных щелочных растворов (Na_2O 200-300 г/л), имеющих сложный химический и фазовый состав, затруднена из-за присутствия разнообразных примесных элементов, таких как ванадий, хром, цинк (0,2 -30,0 г/л) [2].

Наличие примесей приводит к медленному выделению галлия, а иногда даже к его растворению. Поэтому для улучшения показателей технологического процесса выделения галлия проводят предварительную очистку растворов от примесей и концентрирование галлия [2, 3].

Одним из перспективных способов выделения галлия из оборотных промышленных растворов может стать ионный обмен.

Работа посвящена исследованию процесса сорбции из щелочных растворов на слабоосновной ионообменной смоле D-403 галлат-, хромат- и ванадат-ионов, являющимися основными примесными компонентами щелочных растворов Байровского производства, определению термодинамических характеристик сорбционного процесса и установлению форм сорбированных комплексных ионов галлия на анионите.

Ионообменная макропористая хелатная полистирольная смола D-403, матрица которой представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола с активной функциональной группой в виде третичного атома азота, является селективным анионитом по отношению к гидроксогаллат-ионам.

Сорбцию галлат-, хромат- и ванадат-ионов изучали из модельных растворов, приготовленных путем растворения CrO_3 и Na_3VO_4 в щелочи NaOH концентрацией 1,25 моль/кг. Сорбционные характеристики сорбции определяли методом переменных концентраций в статических условиях при температуре 298 К и соотношении фаз ж:т=10.

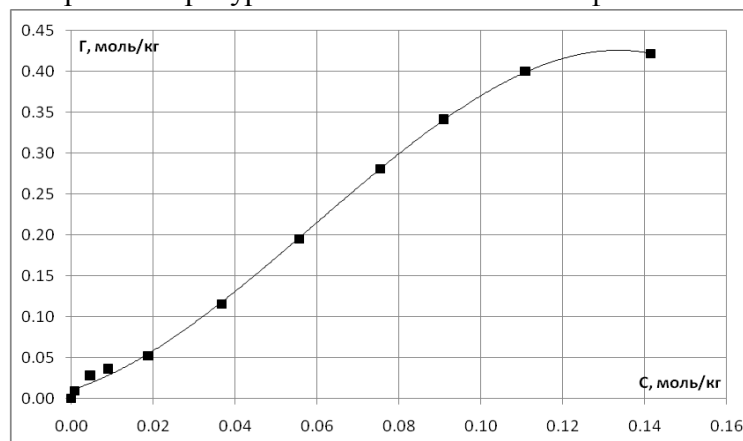


Рисунок 1 – Изотерма сорбции гидроксогаллат-ионов на ионообменной смоле D-403 в ОН-форме при температуре 298 К из щелочных растворов

Раствор, содержащий галлат-, хромат- или ванадат-ионы, приводили в равновесие с анионитом и интенсивно перемешивали в течение 5-6 часов. Содержание хрома и ванадия в пробах определяли рентгенофлуоресцентным методом и спектрофотометрическим с помощью энергодисперсионного спектрометра Epsilon3.

Полученные изотермы сорбции (рис.1, рис.2) описаны методом линеаризации закона действующих масс, адаптированного к ионообменным равновесиям с допущением иде-

альности твёрдой фазы и слабой зависимости коэффициента активности от концентрации и заряда иона, установлена стехиометрия ионного обмена.

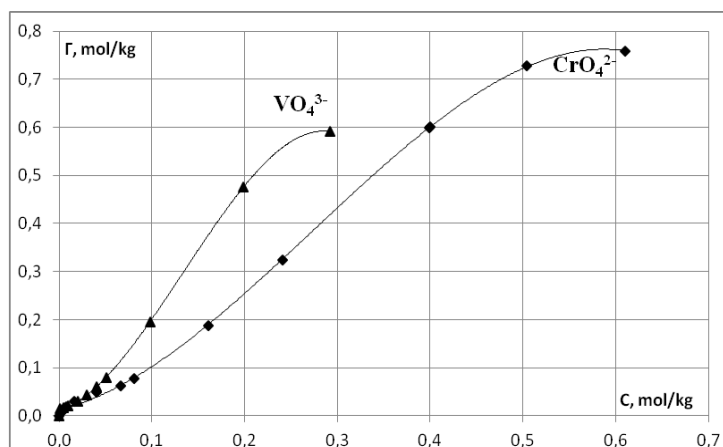


Рисунок 2 – Изотермы сорбции хромат-ионов и ванадат-ионов на анионите D-403 в ОН-форме при температуре 298 К из щелочных растворов

Установлено, что в процессе сорбции галлия из щелочных растворов происходит смена формы ионов в слое Штерна-Гельмгольца. По соответствию рассчитанных значений ПОЕ анионита по гидроксогаллат-ионам, $\Gamma_{\infty} = 1,02 \pm 0,05$ экв/кг, полученным из экспериментальных данных, значениям полной статической обменной емкости смолы по гидроксо-ионам 1,09 экв/кг и сертифицированной емкости 1,22 экв/кг установлены формы сорбирующихся ионов твердой фазой ионита, являющимися гексагидроксогаллатами [4].

Рассчитаны константы и значения энергии Гиббса ионного обмена на слабоосновном анионите, характеризующие характер связи сорбированных ионов галлия, хрома и ванадия с функциональными группами ионообменной смолы. Значения констант и энергии Гиббса ионного обмена для хромат-ионов составили величины: $K=24,9 \pm 1,3$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298} = -9,4 \pm 0,5$ кДж/моль; для ванадат-ионов: $K=67,7 \pm 3,3$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298} = -12,3 \pm 0,6$ кДж/моль; для галлат-ионов: $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$: $K=451 \pm 17$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298} = 23,70 \pm 0,4$ кДж/моль. На основании термодинамических величин ионного обмена, рассчитанных по экспериментальным данным, определен ряд сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов.

Литература

- [1] Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. 2012. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review // *Hydrometallurgy*. 125-126, 115-124.
- [2] Okudan M.D., Akcil A., Tucuk A., Deveci H. 2015. Recovery of Gallium and Aluminum from Electrofilter Dust of Alumina Calcination Plant in Bayer Process // *Separation Science and Technology*. 50 (16), 2596-2605.
- [3] Thanh Luong H.V., Liu J.C. 2014. Flotation separation of gallium from aqueous solution – Effects of chemical speciation and solubility // *Separation and Purification Technology*. 132, 115-119.
- [4] Chirkst D.E., Cheremisina E.A., Cheremisina O.V., Ponomareva M.A. Sorption of Gallium from the Alkali Solutions Based on Anionites // *Russian Journal of Non Ferrous Metals*. – 2013. – Vol. 54. – №3. – pp. 201-208.

Сорбция ионов Cr^{+6} на гидрокарбоалюминате кальция

Жадовский И. Т., Навоян А.С., Целиков В.В.

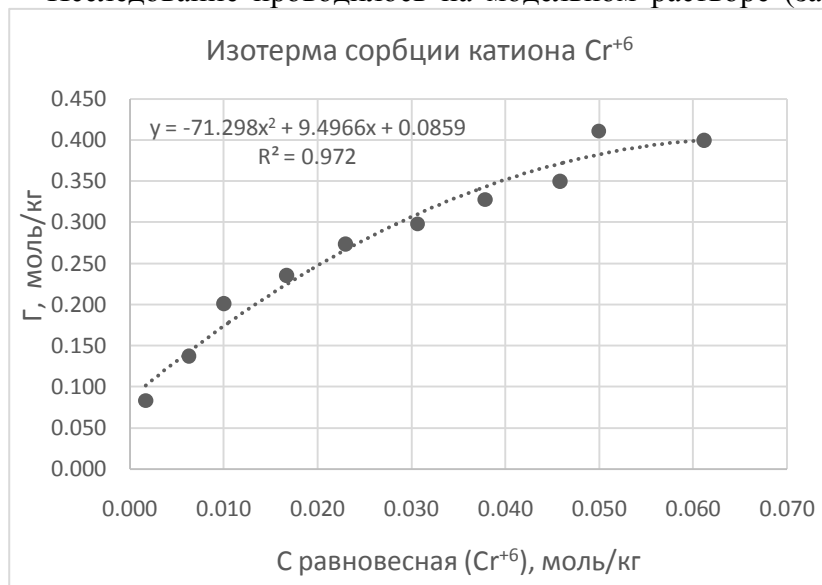
Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, 199106, 21-я лин. В.О., 2

эл. почта: tselikovkasha@gmail.com

Многочисленные промышленные предприятия, будучи крупнейшими потребителями воды, несут реальную угрозу окружающей среде и здоровью человека. Поэтому особое внимание необходимо уделять переработке и очистке сточных вод от токсичных элементов. Наиболее опасным является Cr^{+6} , который относится к I категории опасных веществ – чрезвычайно опасных. Извлечение его из сточных вод – очень трудоемкий, дорогостоящий и требующий дополнительного оборудования процесс. Однако, если не соблюдать ПДК при сбросе сточных вод, это приведет к разрушающим, мутагенным, аллергическим и канцерогенным действиям на природу и человека [1]. Поэтому актуальным является поиск альтернативных методов очистки сточных вод.

Одним из способов очистки воды является сорбционный метод. Соответственно, основная задача – поиск сорбента и изучение сорбционных характеристик. Были рассмотрены возможные сорбционные свойства такого материала, как гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК). В промышленности он используется в процессах получения глинозема из нефелинов [2], а также в химии цемента [3]. ГКАК показал высокие емкостные значения не только с Cr^{+6} , но и с другими часто встречающимися в сточных водах ионами. Это говорит о его возможном применении в качестве высокоэффективного сорбента в промышленности на предприятиях, сточные воды которых содержат катионы цветных и тяжелых металлов, или на очистных предприятиях.

Исследование проводилось на модельном растворе (за исходный был взят раствор с



концентрацией соли хромата калия 1 моль/л), из которого готовилась серия растворов различной концентрации. Далее с каждым готовилась проба с навеской ГКАК ($\text{Ж/Т}=10$), которая стояла на встряхивателе до достижения равновесной концентрации. По результатам остаточной концентрации построена изотерма, из которой видно, что $\Gamma_{\infty} = 0,4$ моль/кг. Полученные результаты говорят о высокой эффективности ГКАК в качестве пер-

спективного сорбционного материала.

Литература

- [1] Родионов А.И., Клущин В.Н., Торошечников Н.С. Техника защиты окружающей среды / Учебник для вузов – М.: Химия, 1989.
- [2] Сизяков В.М., Корнеев В.И., Анадреев В.В. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов - М.: Металлургия, 1986.
- [3] Сизякова Е.В. Использование гидрокарбоалюминатов кальция в производстве цементов специальных марок // *Современные научные исследования и инновации*. 2015. №6. Ч. 1

Получение модифицированного активного угля и определение его сорбционной активности во влажных условиях газового потока

Яковлева А.В., Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л.

СПБГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: anya.yakovleva_95@list.ru

Применение активных углей для очистки воздуха осложняется при высоком содержании водяного пара. Увлажнение сорбента приводит к заполнению части объема микропор водой, что уменьшает его адсорбционную способность, особенно по отношению к высоколетучим органическим веществам. Для улучшения сорбционных свойств активного угля в условиях высокой влажности газа или для придания ему каталитических свойств, активированный уголь может быть дополнительно импрегнирован соответствующими химическими веществами, например, фуллеренами.

Введение высокогидрофобных фуллеренов способствует увеличению гидрофобности полученных сорбентов, что в свою очередь положительно сказывается на его сорбционной активности в условиях влажных сред, вследствие уменьшения отрицательного действия паров воды на активную углеродную поверхность и увеличения сродства поверхности модифицированных фуллеренами активированных углей к ароматическим соединениям, так как при поглощении вредных веществ из потока влажного воздуха, адсорбция воды при больших относительных концентрациях оказывает существенную конкуренцию адсорбции вредных примесей.

Методика модифицирования заключается в следующем: навеску фуллерена растворяют в краун-эфире и небольшом количестве воды, затем диспергируют при помощи ультразвуковой установки, далее уголь (в данном случае СКТ-6) обрабатывают полученными дисперсиями. При этом также была использована методика модифицирования без добавления стабилизатора (метод диспергирования).

Для определения эффективности защитного действия угля, модифицирование проводилось в различных динамических условиях; варьировалось содержание фуллеренов; также в ходе работы было проанализировано влияние срока хранения фуллеренов на время защитного действия угля.

В результате проведенных исследований показано, что оптимальная концентрация фуллерена в активном угле составляет 40 мкг/г, независимо от методики модифицирования.

Показано, что при оптимальных условиях получения модифицированных материалов, время защитного действия активного угля при влажности свыше 90 % и при исходной концентрации бензола $C_6 = 17 \text{ мг/дм}^3$ превосходит на 66 % исходный уголь, а при $C_6 = 10 \text{ мг/дм}^3$ на 76 %.

При сравнении фуллеренов 8-летнего и 3-летнего срока хранения показано, что время защитного действия модифицированного угля снижается на 30 % при использовании модификатора более длительного срока хранения. Вероятно, это обусловлено процессом старения фуллерена, проявляющимся в виде окисления и полимеризации.

Результаты эксперимента показали, что нанесение высокогидрофобных молекул фуллерена на поверхность активированного угля, увеличивает гидрофобность полученных поглотителей. При этом эффективность работы модифицированных активных углей зависит как от метода обработки модификатора, так и от оптимального содержания фуллеренов, от срока их хранения и от условий эксплуатации адсорбентов.

Литература

[1] Самонин, В.В. Сорбирующие материалы, изделия устройства и процессы управляемой адсорбции / В.В. Самонин, и др. - Санкт-Петербург: Издательство "Наука", 2009. - 271 с.

[2] Samonin, V. V. The influence of the preliminary adsorption of water on the adsorption of organic solvent vapors on fullerene materials / V.V. Samonin, V. Y. Nikonova, E. A. Spiridonova // *Russ. J. Phys. Chem. A.* - 2007. Vol. 81. № 8. P. 1271 – 1275.

**Растворимость галогенидов кадмия и структуры
кристаллизующихся соединений в тройных системах
 $\text{CdX}_2\text{-S-DX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; S =диметилсульфоксид,
 N,N -диметилацетамид; DX =1,4-диоксан) при 298 К**

Толмачев М.В., Богачев Н.А., Пушихина О.С., Скрипкин М.Ю.

СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

эл. почта: makstolm@gmail.com

На данный момент отсутствует общая теоретическая модель, позволяющая предсказывать поведение таких систем как растворы электролитов. Практически все имеющиеся на сегодняшний день работы в этой области посвящены лишь разбавленным водным растворам солей без ацидокомплексобразования в то время как системы с неводными растворителями, а также многокомпонентные системы изучены крайне слабо. Соединения, образующиеся в подобных системах, могут найти свое применение как катализаторы, прекурсоры для синтеза наноструктурных материалов и металлоорганических каркасных структур, лекарственных препаратах.

В работе представлены результаты изучения тройных систем, содержащих галогениды кадмия и смешанные органические растворители диметилсульфоксид - 1,4-диоксан и N,N -диметилацетамид - 1,4-диоксан при 25 С. Изучена растворимость галогенидов кадмия в бинарном растворителе и структуры кристаллизующихся соединений. Также было обнаружено повышение донорной способности диметилсульфоксида и N,N -диметилацетамида в смесях с 1,4-диоксаном. Дано объяснение данному явлению на основании данных о структуре бинарного растворителя. Законмерности изменения состава и структуры образующихся соединений проанализированы и позиций теории ЖМКО [1] и представлений о донорно-акцепторных взаимодействиях в рассматриваемых системах [2,3].

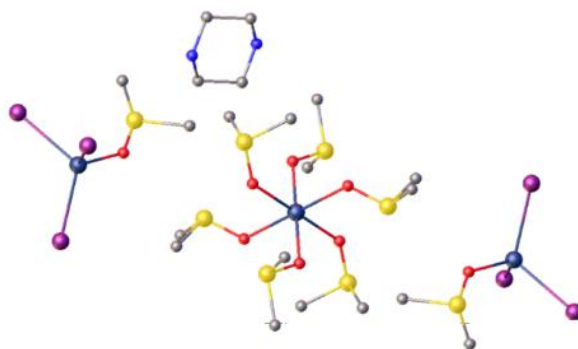


Рисунок 1 – Структура смешанных сольватов галогенидов кадмия с ДМСО и диоксаном

Литература

- [1] Y. Marcus, *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91** (16), 4422-4428.
- [2] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 225.
- [3] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Montashefte für Chemie*, 1975, **106**, 12354.

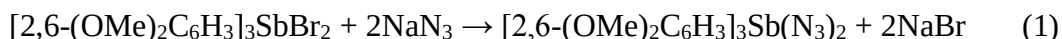
Синтез, квантовомеханическое моделирование ИК-спектра и установление структуры диазида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы

Лизандер В.Р.

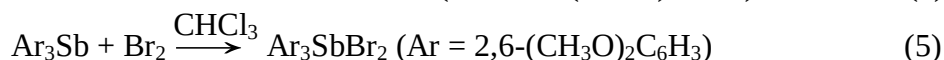
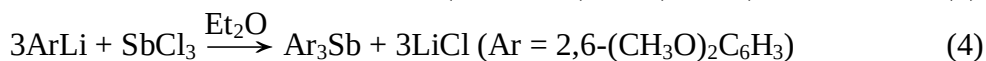
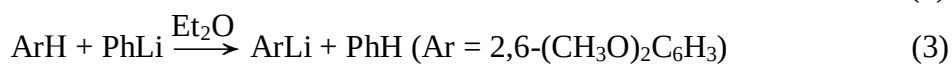
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190075, Московский пр., 26

эл. почта: vlizander95@list.ru

Диазид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы – ранее неизвестное органическое соединение сурьмы(V) типа Ar_3SbX_2 . Соединение было получено из дибромид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы и азид натрия с выходом 81 % по схеме:



Реакцию проводили при комнатной температуре. В качестве растворителя использовался метанол, так как исходные реагенты в нем хорошо растворимы. Диазид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы растворим в полярных органических растворителях. Исходный дибромид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы получен последовательно по схемам [1, 2]:



Идентификация диазида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы осуществлялась методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры дибромид и диазида трис(2,6-диметоксифенил) сурьмы регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202 в диапазоне 500-4000 cm^{-1} . Полосы поглощения в ИК-спектрах были отнесены в соответствии с данными работ [2-5]. Для подтверждения состава продукта был осуществлен квантовохимическое моделирование ИК-спектра. Расчет выполнялся в программе «PRIRODA» методом теории функционала плотности. В качестве исходной модели молекулы была взята модель с ковалентными связями сурьма-азот и с тригонально-бипирамидальной координацией атома сурьмы (апикальные положения занимают азидные группы, в экваториальной плоскости находятся арильные заместители).

Таблица 1 – Волновые числа для экспериментального и теоретически рассчитанного колебательного спектра $[2,6-(OMe)_2C_6H_3]_3Sb(N_3)_2$

Эксперимент	Расчет	Отнесение	Δ , cm^{-1}	ϵ , %
1	2	3	4	5
590	592,1	$\gamma(C_{Ar}-C_{Ar}) + \delta_{ip}(C-O-C)$	2,1	0,4
773	727,8	$\delta_{oop}(C-H)$	45,2	5,8
1025	1037,8	$\nu(O-C_{Me})$	12,8	1,2
1104	1109	$\gamma(C_{Ar}-C_{Ar}) + \delta_{ip}(C_{Ar}-H) + \nu(O-C_{Me})$	5,0	0,5
1252	1241,2	$\gamma(C_{Ar}-C_{Ar}) + \delta_{ip}(C_{Ar}-H) + \nu(O-C_{Ar})$	10,8	0,9
1287	1311,3	$\nu_s(N_3)$	24,3	1,9
1427	1407,7	$\gamma(C_{Ar}-C_{Ar}) + \delta_{ip}(C_{Ar}-H) + \omega(C-H)$	19,3	1,4

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
1470	1458,8	$\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}) + \omega(\text{C}_{\text{Me}}-\text{H})$	11,2	0,8
1580	1597,5	$\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$	17,5	1,1
2063	2107,2	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	44,2	2,1
2836	2948,2	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{H})$	112,2	4,0
2940	3016,5	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{H})$	76,5	2,6
2999	3116,4	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H})$	117,4	3,9

Использованы следующие обозначения: ν – валентное, δ – деформационное (ip – плоскостное, oop – внеплоскостное), ω – веерное (внеплоскостное деформационное), γ – скелетное колебание, соответственно. Среднее значение относительной погрешности по модулю составляет 2 %.

ИК-спектроскопия, являясь распространенным и относительно простым методом идентификации соединений, предоставляет информацию о составе соединения, но не дает точного описания его структуры. Наиболее полно эту задачу выполняет рентгеноструктурный анализ.

По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле диазида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы:

- присутствуют четыре кристаллографически независимые молекулы, имеющие искаженную тригонально-бипирамидальную координацию;

- апикальные положения занимают азидные группы, аксиальные углы NSbN составляют 174,57-178,95°;

- в экваториальной плоскости находятся арильные заместители;

углы CSbC изменяются в интервале 113,18-124,06°;

углы между аксиальными и экваториальными связями близки к теоретическому значению 90°.

Таким образом, предположения о ковалентном характере связи Sb–N и тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в диазиде трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы, высказанные при моделировании ИК-спектра, подтверждаются данным рентгеноструктурного анализа.

Литература

- [1] Wada, M. Reactions of tris(2,6-dimethoxyphenyl) arsine, tris(2,6-dimethoxyphenyl) stibine and tris(2,6-dimethoxyphenyl) bismuthine and their derivatives / M. Wada, S.-i. Miyake, S. Hayashi, H. Ohba, S.-i. Nobuki, S. Hayase, T. Erabi // *J. Organomet. Chem.* – 1996. Vol. 507. P. 53-63.
- [2] Егорова, И.В. Новые сурьмаорганические соединения: $[\text{2,6-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbO}$ и $[\text{2,6-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}(\text{NCO})_2 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Синтез и строение / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак, Н.А. Родионова // *ЖОХ*. – 2016. Т. 86. В. 11. С. 1841-1848.
- [3] Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.
- [4] Haiges, R. The syntheses and structures of Ph_4EN_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), an example for the transition from ionic to covalent azides within the same main group / R. Haiges, T. Schroer, M. You-sufuddin, K.O. Christe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. Vol. 631. P. 2691-2695.
- [5] Goel, R.G. Organoantimony compounds. IV. Preparation, characterization, and vibrational spectra of trimethyl and triphenylantimony diazides and diisocyanates / R.G. Goel, D.R. Ridley // *Inorg. Chem.* – 1974. Vol. 13. N. 5. P. 1252-1255.

Модифицированные каталитические системы для процесса паровой конверсии жидких углеводородов

Терёхина А.А., Подшивалина Д.А.

СПб ГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: anya.palashich@mail.ru

Целью данной научной работы является изучение влияния модифицирующих добавок, внесенных в состав образцов катализаторов на проведение процесса парой конверсии жидких углеводородов.

Водород был признан важным альтернативным, экологически чистым видом топлива. Также водородсодержащее топливо обладает большей теплотворной способностью по сравнению с углеводородным [1, 2].

Главной проблемой в процессе конверсии жидких алканов является дезактивация катализатора вследствие образования продуктов уплотнения.

Ранее было выявлено, что введение в каталитические системы соединений с высокой ионной проводимостью кислорода, например, оксида церия, снижает дезактивацию катализатора [3]. Также было установлено, что углетложение на катализаторе подавляется, если активный компонент наносить на поверхность с высокой основностью по Льюису [4].

Были синтезированы 3 серии образцов кобальтовых и никелевых катализаторов. В первой серии образцов вводилось алюмофосфатное связующее (АФС), во второй – ортофосфорная кислота (H_3PO_4), в третьей – ортофосфат алюминия ($AlPO_4$). Содержание оксида церия в образцах катализаторов варьировалось от 5 до 10 масс %.

В ходе выполнения данного исследования было определено, что пропитывание носителей соединениями-предшественниками активных компонентов приводит к увеличению значений прочности на сопротивление раздавливанию. Наблюдается уменьшение значений суммарного объема пор синтезированных образцов катализаторов по сравнению с исходными носителями.

Установлено, что при введении АФС у образцов сохранилась достаточно большая удельная поверхность и, следовательно, развитая пористая структура. При введении H_3PO_4 образцы приобрели значительную механическую прочность, что является преимуществом для процессов конверсии, проводимых под избыточным давлением. При введении в состав катализатора $AlPO_4$ поверхность образцов приобрела выраженный основной характер, что подтверждает интегральная функция Гаммета.

Дальнейший интерес в этом исследовании представляет определение зависимости степени зауглероживания образцов катализаторов в процессе проведения паровой конверсии жидких алканов от природы и концентрации промотирующих добавок, а так же влияние последних на структурно-прочностные свойства отработанных образцов.

Литература

- [1] M.E.E. Abashar // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. 29 [8] P. 799-808.
- [2] M.E.E. Abashar, F.M. Alhabdan, S.S.E.H. Elnashaie // *Int. Eng. Chem. Res.* 2008. 46. P. 5493-5502.
- [3] С.Т. Гуляниц, И.В. Александрова // *Межд.журн. приклад. и фундам. исслед.* 2014. 11. С. 166-168.
- [4] Z.L. Zhang, X.E. Verykios // *Catal. Today*. 1994. 21. P. 589-595.

Использования вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных материалов

Хрущева С.И., Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: alikinmix@gmail.com

В настоящее время модификация полимеров является одним из приоритетных направлений развития полимерной промышленности. Особенно актуально создание модификаторов из отходов полимерной промышленности, поскольку данный вид сырья находится в широком доступе наряду с его низкой стоимостью.

Кафедра химической технологии пластмасс проводит исследования в области применения продуктов деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТ) в качестве модифицирующих компонентов конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных смол. В последние годы в работах кафедры было показано, что введение модификаторов на основе ПЭТ и гидроксилсодержащих органических соединений позволяет значительно увеличивать механическую прочность жестких пенопластов и повышать теплостойкость материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения и применения продуктов химической деструкции вторичного ПЭТ для создания новых пеноматериалов и регулирования их комплекса свойств.

Продукт исследования представляет собой жидкость, полученную расплавлением вторичного ПЭТ при температуре 250°C, и модифицированную отвердителями эпоксидных смол. Температуру процесса поддерживали в пределах 250-260°C при продолжительности смешения реагентов в течение 1 часа.

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующего в композициях для производства высокопрочных композиционных пластиков, клеев и прессизделий, применяемых в различных отраслях промышленности, начиная от строительства и электроники и заканчивая областями аэрокосмического приборостроения. В свободном виде эпоксидная смола не применяется. Она проявляет свои уникальные свойства только в соединении с отвердителем после реакции полимеризации. В связи с этим было принято решение модифицировать ПЭТ отвердителями, с целью определения влияния вторичного сырья на физико-механические и другие эксплуатационные свойства.

Процесс отверждения проводили при различных температурах, для определения характеристик разработанных продуктов. Количество отвердителя в конечной композиции составило 10 массовых частей на 100 массовых частей эпоксидной смолы.

Таблица 1 – Время отверждения композиций разработанными отвердителями

Содержание ПЭТ в отвержденной композиции, массовых частей	Температура, °C	Время отверждения, мин
0 мас.ч. ПЭТ	25°C	1440 мин
	50°C	25 мин
	100°C	2 мин
0,5 мас.ч. ПЭТ	25°C	1440 мин
	50°C	15 мин
	100°C	2,10 мин
1,5 мас.ч. ПЭТ	25°C	1440 мин
	50°C	12 мин
	100°C	3,45 мин
2,5 мас.ч. ПЭТ	25°C	1440 мин
	50°C	12 мин
	100°C	4,15 мин

Применение FRAP-анализа для характеристики амилоидных отложений дрожжевой модели болезни Паркинсона

Озерова Ю.Э.¹, Михайлова Е.В.²

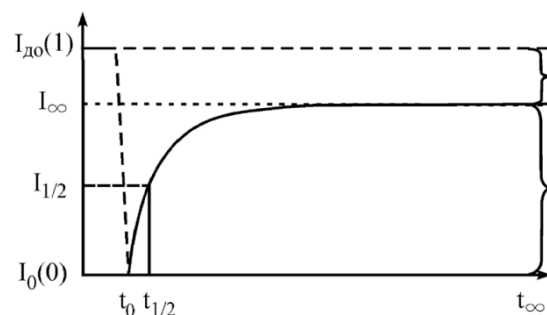
¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, 194064, Тихорецкий проспект, 4

эл. почта: lextan8@gmail.com

Регистрация восстановления флуоресценции после обесцвечивания (FRAP-анализ) – физический метод, который применяется для изучения диффузии белковых молекул в живых клетках. Для получения кинетических характеристик подвижности белков используются системы, включающие флуоресцентно-меченные молекулы, а в качестве аппаратуры для исследований применяются лазерные сканирующие конфокальные микроскопы нового поколения.

В эксперименте FRAP флуоресцентную молекулу необратимо выжигают в пределах интересующей области (ROI) с использованием высокоинтенсивного лазерного излучения. Затем флуоресценция восстанавливается, когда часть выжженных молекул заменяется флуоресцирующими диффузией (рисунок) [1].



По кинетике этого восстановления оценивают степень восстановления (I_{∞}) и период полувосстановления ($t_{1/2}$).

Как правило, с помощью данного метода исследуется латеральная диффузия – это самодиффузия липидов, белков, полисахаридов и других малых гидрофобных молекул в плоскости бислоя, и это движение характеризуется коэффициентом латеральной диффузии.

В данной работе мы описывали дрожжевую модель болезни Паркинсона, используя штамм VSY72. Сверхэкспрессия в нем белка α -синуклеина приводит к образованию видимых амилоидных включений, что является диагностическим признаком болезни [2]. Клетки культивировали 8 и 16 ч соответственно и проводили FRAP-анализ. Полученные данные нормализовали, и для каждой точки ($n=140$) определяли время полувосстановления вычисляли коэффициент диффузии. Кластерный анализ полученных данных позволил выделить 2 класса молекул, характеризующихся разными параметрами восстановления. Анализ таблиц совместимости показал, что с увеличением времени культивирования большая часть включений относится к классу с пониженной степенью восстановления.

Работа поддержана грантом президента РФ МК-8111.2016.4.

Литература

[1] N.W. Goehring, D. Chowdhury, A.A. Hyman, S.W. Grill. FRAP Analysis of Membrane-Associated Proteins: Lateral Diffusion and Membrane-Cytoplasmic Exchange // *Biophys J*. 2010. 99 [8]: P. 2443–2452.

[2] О.В. Невзглядова и др. Действие красного пигмента дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* на проявление клонированного α -синуклеина человека // *Цитология*. 2016. Том 58, № 3: 201–212.

Исследование физико – химических свойств полимерметаллического комплекса на основе меди(II) – поливинилпирролидон

Бакирова Б.С. , Акбаева Д.Н. , Сейлханова Г.А., Кадиркулова Г.А.

КазНУ им. аль-Фараби, Республика Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: botik_botakan_91@mail.ru

В современном мире координационные соединения переходных металлов находят широкое применение. Полимерметаллические комплексы приобретают все большее значение, поскольку имеют улучшенную термическую стабильность, твердость, каталитические свойства. Как известно, комплексы переходных металлов обладают характерной структурой, в которой центральный атом – ион металла – окружен гигантской полимерной цепью. Это привело к созданию высокоэффективных катализаторов, биомедицинских препаратов на основе органических полимеров (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт), которые свою очередь могут играть роль лигандов в координационных соединениях за счет донорных атомов, таких как кислород, азот [1]. Поливинилпирролидон (далее ПВП) является нетоксичным, водорастворимым, физиологически совместимым, стабильным к изменениям pH, неионным, устойчивым к деградации и высокой температуре полимером [2]. Медь является 3d переходным металлом, который демонстрирует переменную степень окисления от 0 до +4. Соединения меди используются в качестве бактериостатических веществ, фунгицидов и пищевых консервантов [3].

В связи этим в настоящей работе представлены результаты по установлению закономерностей и природы взаимодействия в водных растворах хлорида меди(II) с ПВП рядом физико-химических методов (элементный анализ, РФЭС, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кондуктометрия, потенциометрия). Природа модифицирующего эффекта ПВП на ионы Cu(II) и возможная молекулярная структура комплекса ПВП–CuCl₂ была изучена с помощью ИК–спектроскопии. Потенциометрическим и кондуктометрическими методами было изучено взаимодействие ПВП с ионами Cu²⁺, что позволило установить составы, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов. Для системы ПВП–Cu²⁺ оптимальным мольным соотношением компонентов является $k = 0,30–0,35$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава M:L = 1:3, в которых один ион металла–комплексобразователя связывается с тремя монозвеньями полимерного лиганда. Состав комплекса полимер–Me²⁺ подтвержден на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных реагентов. Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса меди использован модифицированный метод Бьеррума. Были рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. Исследование поверхности полимерметаллических комплексов меди было проведено методом сканирующей электронной микроскопии. Сравнение полученных снимков свидетельствует о формировании полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой. На основании результатов, проведённых исследований с учётом литературных данных, предложена схема образования комплекса на основе хлорида меди(II) с ПВП. Полученный комплекс был протестирован в качестве катализатора окисления жёлтого фосфора (P₄) и со–катализатора в реакции окисления октена–1 кислородом в водных и водно–органических средах.

Литература

[1] K.V. Anasuya, M.K. Veeraiah, P. Hemalatha. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)–copper(II) complexes // *Res. J. Chem. Scien.* 2015. 5[2]. P. 64-69.

- [2] E. Diaz, R. Valenciano, I.A. Katime. Study of complexes of poly(vinylpyrrolidone) with copper and cobalt on solid state // *J. Appl. Polym. Scien.* 2004. 93. P. 1512-1518.
- [3] N. Akira, T. Akio, K. Tsuyoshi. Complex formation of poly(4-vinylpyridine) with copper(II) ion in mixed solvent // *Polymer Journal*. 1988. 20[8]. P. 609-614.

II. ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

Эффективный метод получения гидрозолей детонационного наноалмаза с размером частиц <4 нм

Трофимук А.Д.^{1,2}, Швидченко А.В.², Муравьева Д.В.^{2,3}, Дидейкин А.Т.²,
Кириленко Д.А.^{2,3}, Ермаков И.А.^{2,3}

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

²ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., 49

эл.почта: trofimuk.ad@gmail.com

Детонационные наноалмазы (ДНА) все чаще рассматриваются как перспективный материал для биологии, медицины, катализа и электроники. Разработанные ранее методы деагломерации ДНА [1] позволяют получать устойчивые гидрозоли отдельных частиц ДНА со средним размером 4,5 нм. Однако центрифугирование, к которому неизбежно прибегают в процессе деагломерации – плохо воспроизводимая методика с большим процентом потери целевого продукта. Существенное сокращение концентрации частиц (по сравнению с исходной), неравномерность действия гравитационного поля в капсуле центрифуги, перемешивание осадка и надосадочной жидкости при остановке ротора, разные типы центрифуг и роторов к ним – всё это делает центрифугирование неоправданно затратным, малоэффективным и не универсальным методом.

Предлагаемый нами метод заключается в использовании бислойной гетерофазной системы при центрифугировании ДНА. В капсулу для центрифугирования послойно наливались глицерин (нижний слой) и гидрозоль ДНА, требующий сепарации (верхний слой), после чего бислойная система центрифугировалась. Показано, что наличие такого переходного слоя предотвращает перемешивание осадка с надосадочной жидкостью во время остановки ротора, которое, как правило, приводит к появлению в ней крупных частиц из осадка. Этот простой шаг позволяет оптимизировать процесс сепарации центрифугированием, сократить число необходимых циклов центрифугирования (в несколько раз) и повысить конечный выход продукта (как минимум на порядок). Из-за простоты и универсальности разработанный метод может быть применим ко всем видам центрифуг, а также масштабируем для применения в промышленности. Однако использование глицерина приводит к необходимости очистки образца после центрифугирования от остаточного глицерина посредством диализа.

В работе проводился анализ размеров частиц трех образцов: «DND-St» - исходный гидрозоль ДНА; «DND-SC» - гидрозоль ДНА, без слоя глицерина; «DND-MC» - гидрозоль ДНА, центрифугированный по предлагаемой авторами методике с использованием слоя глицерина. Анализ размеров частиц в исследуемых образцах проводили методами динамического рассеяния света (ДРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис.1). Показано, что при использовании данной методики происходит заметное смещение распределения по размерам в сторону меньших размеров. В частности, пик распределения смещается с 4,5 нм на 3 нм.

Авторы благодарят М.В. Байдакову и П.Н. Брункова за помощь в проведении измерений и обработке результатов. А.В. Швидченко выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (грант № 17-03-01217 А).

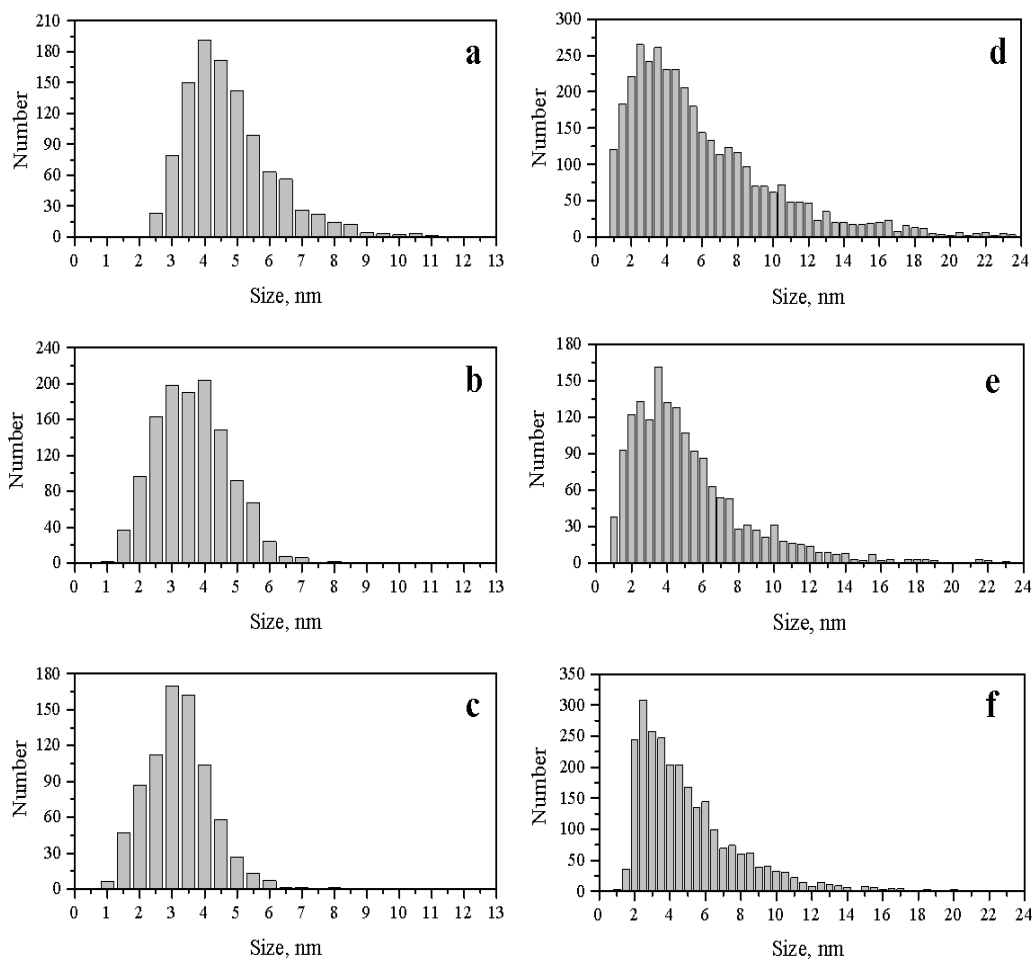


Рисунок 1 – Распределения частиц по размерам, полученные методом ПЭМ (а-с) и АСМ (d-f). Графики «а» и «d» соответствуют образцу «DND-St», «b» и «e» - образцу «DND-SC», «с» и «f» - образцу «DND-MC».

Литература

Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, V. 3, 2011, p. 68-74.

Синтез наночастиц TiO_2 методами горения

Азарцова В.В.

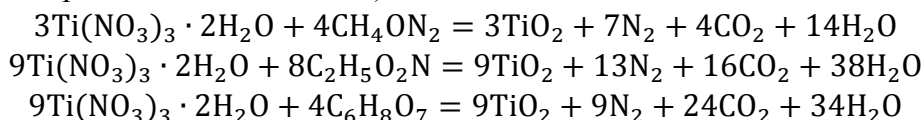
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *i-no-vika@bk.ru*

Большой интерес, проявляемый исследователями к методам синтеза оксида титана обусловлен, прежде всего, высокой фотокаталитической активностью TiO_2 . Одним из методов его получения является синтез TiO_2 методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Это наиболее экономичный и эффективный метод синтеза нанопорошков [1].

Суть метода: в водный раствор нитратов металлов добавляют водорастворимое органическое топливо и нагревают до образования ксерогеля, который при достижении определенной температуры самовозгорается [2]. В качестве окислителя в реакции горения для получения высокодисперсного оксида титана использовали нитрат титана, а для установления влияния вида топлива - глицин (G), мочевины (U) и лимонную кислоту (C).

Расчет необходимых количеств исходных веществ проводили по правилам расчета окислительно-восстановительных процессов для полного окисления органического топлива (стехиометрическое соотношение):



Во всех случаях с помощью РФА была идентифицирована только одна кристаллическая фаза - диоксид титана со структурой анатаза, причем вид топлива не оказывает влияние на фазовый состав образцов. Необходимо отметить, что кристалличность образцов увеличивается в ряду $\text{U} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{G}$, что вероятно, связано с тем, что при использовании мочевины процесс синтеза протекает в режиме объемного горения (более высокая температура в зоне реакции), в то время как в реакции глицин-нитрат титана горение протекает менее интенсивно.

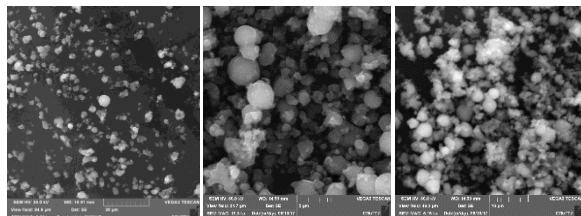


Рисунок 1 - Микрофотографии TiO_2 при использовании разного топлива:

- (а) лимонная кислота; (б) мочевины;
(в) глицин.

Изучение морфологии синтезированных нанопорошков TiO_2 с помощью СЭМ показало, что независимо от вида «топлива» методы горения позволяют получить сферические частицы белого цвета (рис. 1), размер которых составил 5-6 нм, что подтвердило данные, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, установлено, что методы горения эффективны для получения наноразмерного прекурсора оксида титана в форме анатаза. Независимо от вида применяемого

топлива возможно получать оксид титана с размером кристаллитов 5-6 нм (стехиометрическое соотношение окислитель/восстановитель).

Литература

- [1] Евстигнеев, В. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы. // *Ползуновский вестник*. – 2005. – №4-1. – С. 21-35.
[2] Synthesis of Titanium Oxide Nano Powder By a Novel Gel Combustion Method / A. Sedghi [et al]. // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – Vol. 6, № 4. – 2011. – P. 1457-1462.

Формирование нанокристаллов ортоферрита европия из аморфных продуктов глицин-нитратного горения

Кондрашкова И.С.^{1,2}

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: irina20071995@yandex.ru

Нанокристаллический ортоферрит европия, имеющий «искаженную» перовскитоподобную структуру (пространственная группа $Pbnm$), в настоящее время является объектом активного исследования в связи с большой практической значимостью композиций и материалов на его основе. Нанокристаллы ортоферрита европия находят свое применение в качестве основы материалов адгезивных защитных покрытий, оптических устройств, люминофоров, фотокатализаторов, а также запоминающих и считывающих устройств [1]. Однако получение однофазных порошков нанокристаллов EuFeO_3 большинством методов «мокрой химии» осложняется формированием примесных кристаллических фаз, таких как Fe_2O_3 , Eu_2O_3 , $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и других, что негативно сказывается на функциональных свойствах целевого вещества [2]. В последнее время одним из наиболее интересных и перспективных методов получения нанокристаллических оксидных порошков является метод термической обработки композиций различного химического состава, таких как смеси соосажденных гидроксидов, карбонатов, оксалатов и др. Несмотря на высокую гомогенность таких предшественников различие в температурах разложения соответствующих производных европия и железа не позволяют получать однофазный ортоферрит европия этим методом. Поэтому в данной работе был использован подход на основе термической обработкой аморфных продуктов глицин-нитратного горения и была исследована возможность получения нанокристаллического EuFeO_3 в этих условиях. Выбор этого подхода обусловлен высокой фазовой чистотой формирующихся нанокристаллов ортоферрита и возможностью контроля их среднего размера, что ранее было показано на примере нанокристаллического ортоферрита иттрия [3].

В представленной работе рентгеноаморфные композиции, полученные методом глицин-нитратного горения в условиях избытка окислителя (нитрат групп), прокаливались в течение 6 часов при температурах 500,

600 ... 900°C. Морфология и элементный состав полученных композиций исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа, соответственно. Фазовый состав образцов и средний размер кристаллитов EuFeO_3 определялись по результатам рентгеновской дифрактометрии и анализа уширения линий рентгеновской дифракции. Последовательность химических и фазовых превращений, протекающих при термообработке образцов, исследовались методом синхронного термического анализа (режим ДСК-ТГ).

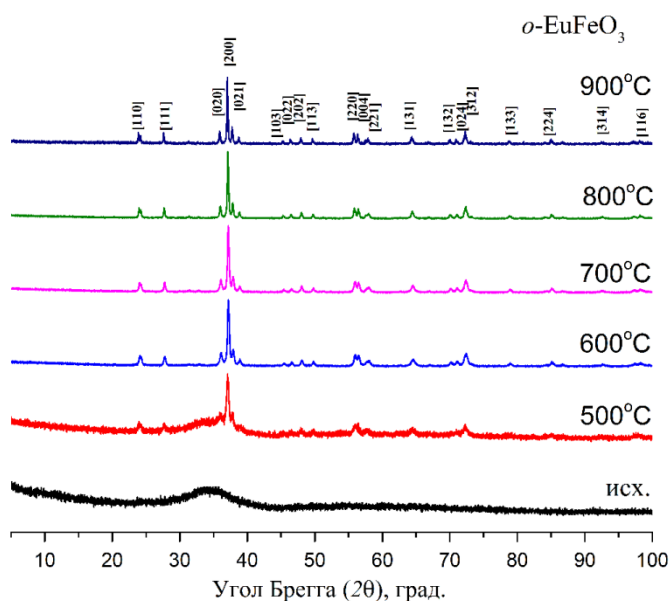


Рисунок 1 – Рентгенограммы продуктов глицин-нитратного горения до и после термической обработки

Результаты рентгеноспектрального микроанализа продуктов глицин-нитратного горения свидетельствует о том, что соотношение Fe и Eu соответствует стехиометрическому в преде-

лах погрешности использованного метода определения. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), продукты глицин-нитратного горения являются рентгеноаморфными, однако при термообработке уже при температуре 500°C на дифрактограммах наблюдается появление рефлексов

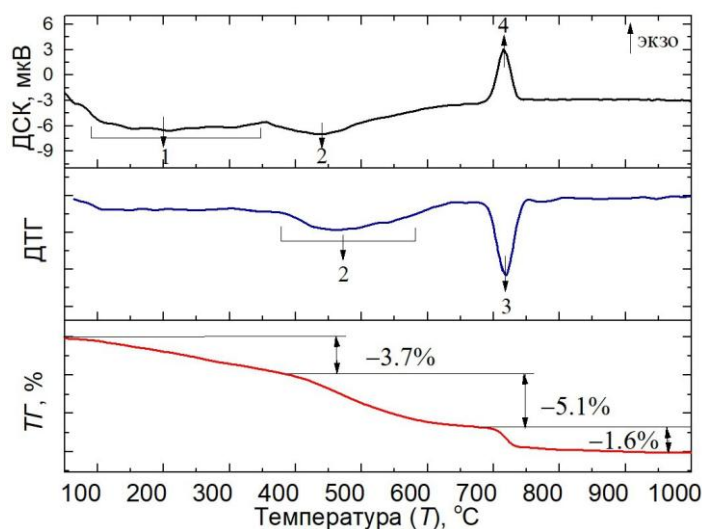


Рисунок 2 – Результаты синхронного термического анализа продуктов глицин-нитратного

горения, что образование ортоферрита европия происходит лишь по достижении температуры около 690°C, о чем свидетельствует тепловой эффект 4 на соответствующем графике. Поскольку по полученным данным образованию EuFeO_3 также предшествует ряд экзотермических процессов, включающих удаление из системы воды (эффект 1) и ряд разложений нитратных производных железа и европия (эффекты 2 и 3), то можно предположить, что малоинтенсивный экзотермический эффект образования ортоферрита европия при температуре около 500°C экранирован. Таким образом, в описанных выше условиях образование нанокристаллического ортоферрита европия протекает по двум направлениям при температурах 500 и 690°C.

В результате проведенной работы была показана принципиальная возможность получения однофазных нанокристаллов ортоферрита европия путем термической обработки продуктов глицин-нитратного горения. Установлено, что степень кристалличности и средний размер кристаллитов полученного EuFeO_3 могут варьироваться от 71% до 100% и от 42 ± 3 нм до 63 ± 4 нм, соответственно, с изменением температуры обработки от 500° до 900°C. На основании полученных данных выдвинуто предположение о формировании указанных нанокристаллов по двум механизмам, реализующимся при температуре 500 и 690°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00345).

Литература

- [1] Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая. Наноконпозиты на основе оксида европия, синтезированные экстракционно-пиролитическим методом // *Журнал неорганической химии*. 2014. 59 [3]. С. 397-401.
- [2] M.A. Pena, L.G. Fierro. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chemical Reviews*. 2001. 101 [7]. P. 1981-2017.
- [3] В.И. Попков, О. В. Альмяшева, В.В. Гусаров. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков // *Журнал прикладной химии*. 2014. 87 [10]. С. 1416-1420.

рефлексов ромбического EuFeO_3 . С ростом температур обработки кристалличность полученных композиций увеличивается с 71% при 500°C до 100% при 900°C. При этом изменение температуры обработки также сказывается и на среднем размере кристаллитов EuFeO_3 от 42 ± 3 нм ($T = 500^\circ\text{C}$) до 63 ± 4 нм ($T = 900^\circ\text{C}$). При этом по данным рентгеновской дифрактометрии формирование нанокристаллов EuFeO_3 наиболее активно происходит в диапазоне температур от 500 до 700°C.

Однако данные, полученные по результатам синхронного термического анализа (рис. 2) указывают на

Особенности формирования нанокристаллов LaFeO_3 в условиях глицин-нитратного горения

Иванов В.А.¹, Попков В.И.², Бачина А.К.³

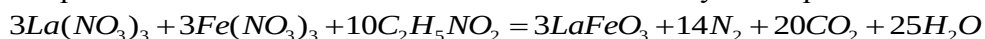
¹НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., 49

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

³СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: Ivanov.VA125@mail.ru

Ортоферрит лантана является одним из редкоземельных ортоферритов, который имеет перовскитоподобную структуру. Ортоферрит лантана из-за широкой распространенности по сравнению с другими редкоземельными элементами и конкретным набором свойств является основой для функциональных материалов, применяемых в катализе, твердооксидных топливных элементах, химических датчиках, магнитных и электродных устройствах. Нанокристаллы ортоферрита лантана и других редкоземельных ортоферритов обычно получают методами мягкой химии: золь-гель-синтез, гидротермальный синтез и т.д. В последние годы метод горения растворов активно развивается для получения нанокристаллических оксидов. Основой метода является окислительно-восстановительная реакция, которая возникает при нагревании раствора, содержащего нитраты соответствующих металлов и органического топлива (глицина, мочевины и т. д.). Реакция сопровождается огромным тепловыделением, и как правило, результатом реакции является образование однофазных оксидных нанопорошков с высокой удельной поверхностью и малым размером кристаллитов. Однако, образование нанокристаллических оксидов в описанных условиях представляет собой довольно сложную комбинацию физико-химических процессов, то особые свойства нанопорошков в целом зависят от различных факторов. Таким образом, задачей настоящей работы является исследование влияния различных факторов на образование LaFeO_3 и синтез нанопорошков ортоферрита лантана с высокой удельной поверхностью. Композиции на основе LaFeO_3 были получены с помощью синтеза горения раствора. В качестве исходных материалов использовали нитраты лантана и железа и глицин. Все исходные вещества были чисто аналитическими. Нитраты лантана и железа были взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии со следующей реакцией:



в то время как количество глицина изменялось по отношению к общему количеству нитратов (G / N) от 0,1 до 1,4. Полученные образцы исследовались физико-химическими методами анализа.

Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность синтеза нанокристаллического лантана ортоферрита с помощью глицин-нитратного синтеза, и что изменение состава исходного раствора позволяет управлять основными характеристиками нанокристаллов. Полученные образцы на основе нанокристаллов LaFeO_3 с различной микроструктурой и средним размером кристаллитов, лежащих в диапазоне от 18 ± 2 до 85 ± 9 нм, и удельной площадью поверхности нанопорошков от 8 до $33 \text{ м}^2 / \text{г}$. Было установлено, что в широком диапазоне соотношения (G / N = 0,4 - 1,0), образцы с высокой пористостью, и в основном формируются наноразмерными монокристаллическими слоями LaFeO_3 , толщина которых сопоставима со средним размером кристаллитов.

Литература

- [1] Parida K.M., Reddy K.H., Martha S., Das D.P., Biswal N. Fabrication of nanocrystalline LaFeO_3 : An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(22), 12161–12168. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.029.
- [2] Popkov V.I., Almjasheva O.V., Schmidt M.P., Izotova S.G., Gusarov V.V. Features of nanosized YFeO_3 formation under heat treatment of glycine-nitrate combustion products // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, 60(10), 1193–1198. doi:10.1134/S0036023615100162.

Формирование $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ в гидротермальных условиях

Ноговицин И.В., Проскурина О.В.

¹СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: ivannogovicin@mail.ru

Фазы Ауривиллиуса $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ обладают перспективными для широкого практического применения свойствами: сегнетоэлектрическими, магнитными, каталитическими, полупроводниковыми. Это определяет актуальность изучения особенностей формирования указанных соединений различными методами [1, 2]. Целью данной работы являлось изучение влияния осадителя и времени изотермической выдержки на формирование нанокристаллического $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ в гидротермальных условиях.

Исходные вещества: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ были растворены в 6М HNO_3 . Полученный раствор нитратов смешивался с раствором $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ в бутаноле-1. В качестве осадителей использовались растворы KOH или NH_4OH . Обратным осаждением при перемешивании с использованием УЗ-диспергатора был получен осадок, который подвергался гидротермальной обработке при температуре 200°C и давлении 100 МПа в течение разных промежутков времени (до 120 часов) в щелочной среде. После промывки дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ проводилась сушка осадков при 50°C .

Рентгенофазовый анализ полученных образцов (рис. 1) показал, что при использовании в качестве осадителя NH_4OH образуется оксикарбонат висмута. При увеличении времени изотермической выдержки до 5 суток увеличивается интенсивность рефлексов (002), (004) и (006) тетрагонального $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. При использовании в качестве осадителя KOH наблюдается образование фазы со слоистой перовскитоподобной структурой типа фазы Ауривиллиуса (дифрактограмма на рис.1б – нижняя, по топологии близкая к дифрактограмме нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [3, 4]).

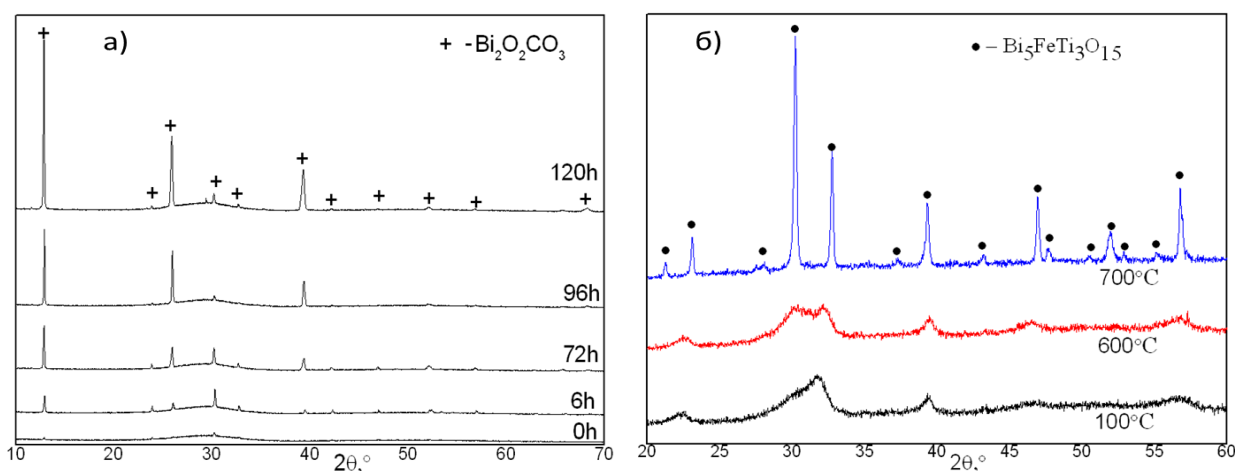


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов: а) после гидротермальной обработки с осадителем NH_4OH ; б) высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия для образца, полученного в гидротермальных условиях с осадителем KOH

Результаты высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 1б) показывают, что при температуре от 600 до 700°C происходит образование кристаллитов $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. До температуры 600°C образец представлен слоистой перовскитоподобной фазой на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с размером кристаллитов около 10 нм. Аморфный оксид железа Fe_2O_3 , вероятно, находится в межзеренном пространстве.

Морфология образцов была изучена на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 (рис.2).

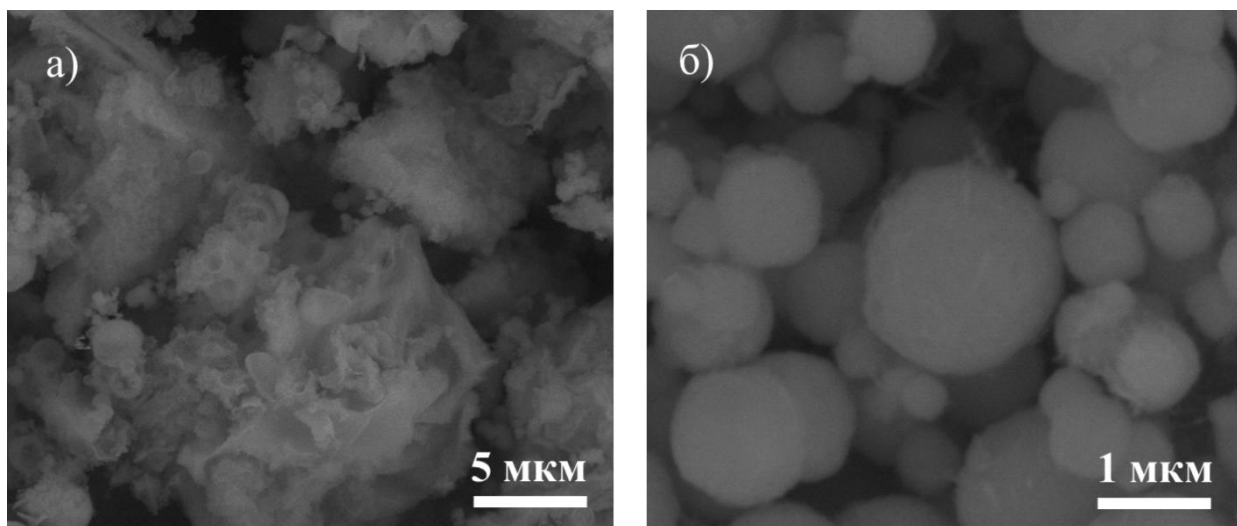


Рисунок 2 – Снимки СЭМ образцов (с осадителем КОН): а) до гидротермальной обработки и б) после гидротермальной обработки при 200 °С в течение 6 часов

Образец до гидротермальной обработки представляет собой хлопьевидные агломераты, в которых присутствуют округлые частицы диаметром до 2 мкм (возможно, полые). В образце, который обрабатывался в гидротермальных условиях в течение 6 часов, наблюдаются только округлые частицы диаметром 0.2-2 мкм. Такая же морфология наблюдается и в образцах с изотермической выдержкой до 3 суток в гидротермальных условиях.

Рентгеноспектральный микроанализ показал состав полученных образцов $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1.06}\text{Ti}_{2.93}\text{O}_{15}$.

Можно сделать вывод о целесообразности использования в качестве осадителя КОН при гидротермальном синтезе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. Увеличение времени изотермической выдержки выше 6 часов никак не сказывается на ни морфологии, ни на виде дифрактограммы полученных образцов при гидротермальном синтезе при 200 °С.

Литература

- [1] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // *Неорганические материалы*. 2006. 42 [2]. С. 225-231.
- [2] Chen T., Li Z., Chen J., Ge W., Liu M., Lu Y. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of Aurivillius $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ nanosheets // *CrystEngComm* 18[39]. 2016. DOI: 10.1039/C6CE00436A.
- [3] Z. Chen, Y.Yu, J.Hu, A.Shui, X.He. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2009. 117 [3] 264–267.
- [4] Бельшева Д.Н., Проскурина О.В. Получение микросфер нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ гидротермальным методом *Тезисы V Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина*. – 23 ноября 2016 г. СПб. – С.16.

Синтез частиц Bi_2WO_6 различных морфологий

Ломакин М.С.¹, Свинолупова А.С.^{1,2}

¹ СПб ГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Проф.Попова, 5

эл. почта: lomakin1243@yandex.ru

В последние годы, фазы Ауривиллиуса, имеющие общую формулу $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ и $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$), получили значительный интерес благодаря своим уникальным свойствам и перспективам в применении. Неослабевающий интерес к ФА обусловлен перспективами их практического использования как элементов устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FeRAM), ионных проводников, каталитических соединений, электролюминесцентных тонких пленок, мультиферроиков [1].

Bi_2WO_6 является простейшим представителем ФА при значении $m=1$. В кристаллической структуре флюоритоподобные слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ чередуются с перовскитоподобными слоями $[\text{WO}_4]^{2-}$, катионы W^{6+} которых расположены в кислородных октаэдрах. Катионы на позиции А в общей формуле ФА, располагающиеся в структуре между кислородными октаэдрами, отсутствуют.

Одним из наиболее перспективных направлений практического использования Bi_2WO_6 является фотокаталитическое окисления вредной органики как в жидком, так и в газообразном состояниях при активации фотокатализа солнечным излучением. Множество современных публикаций по фотокатализу [2,3] посвящено исследованию влияния параметров синтеза, морфологии частиц и модифицирующих агентов на фотокаталитическую активность Bi_2WO_6 .

Данная работа посвящена освоению гидротермального синтеза частиц Bi_2WO_6 трёх различных морфологий – цветково-подобной иерархической структуры, пластинчатой структуры и глобулярной структуры частиц. Комплексом физико-химических методов были определены фазовый и элементный состав, кристаллическая структура и морфология полученных частиц. На основании результатов рентгено-фазового анализа, было показано, что полученные образцы имеют хорошо окристаллизованную структуру. В связи с этим, был произведён расчёт уточнения рентгеновского спектра и параметров элементарной ячейки полученных образцов с использованием программного пакета Jana 2006.

Литература

- [1] Власенко В.Г., Кристаллическая структура и диэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{B}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}$) / Власенко В.Г. и др. // Физика твёрдого тела, 2014, том 56, вып. 8
- [2] Norena I.E., Wang J.-A. (Eds.) Advanced Catalytic Materials: Photocatalysis and Other Current Trends. ITexLi, 2016. 485 с., ISBN: 9535122444
- [3] Ziming Cui, Hua Yang, Bin Wang, Ruishan Li and Xiangxian Wan., Effect of Experimental Parameters on the Hydrothermal Synthesis of Bi_2WO_6 Nanostructure. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:190.

Особенности синтеза титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Лукьянчикова О.Р.

СПбГТИ (ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

эл. почта: *centaure21@mail.ru*

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является важным представителем перовскитоподобных соединений, обладающим пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, каталитическими свойствами [1]. В настоящее время $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ используется в изготовлении датчиков, предназначенных для измерения статического и динамического давления при высоких температурах.

Химическая и фазовая чистота материалов имеет особое значение для высокочувствительных датчиков, поэтому процессы синтеза должны быть строго стехиометричными. Классические твердофазные методы в случае титанатов висмута требуют высоких температур (900–1000 °С) и длительного времени воздействия. При такой температуре возможно испарение оксида висмута, что влечет за собой неконтролируемые изменения свойств продукта.

Для повышения чистоты продукта перед проведением твердофазных процессов осуществляются различные манипуляции, направленные на интенсификацию твердофазных процессов. Среди них выделяют методы соосаждения, золь-гель процессы и их комбинации, методы сжигания, гидротермальный синтез.

Метод соосаждения заключается во взаимодействии щелочных агентов с растворами солей, содержащих катионы металлов и последующей промывкой и термообработкой осадка. Титанат висмута был получен методом соосаждения в работе [2]. В качестве прекурсоров авторы работы использовали нитрат висмута и буюксид титана. К раствору нитрата висмута в азотной кислоте приливали этанольный раствор буюксида титана. Затем к получившемуся раствору по каплям добавляли гидроксид аммония, до изменения $\text{pH} > 8$. В случае использования гидротермальной обработки осадок после соосаждения помещается в герметичные автоклавы, где выдерживаются в водной среде при температурах 160–250 °С. Получившийся осадок в дальнейшем промывают этанолом, сушат, прессуют и спекают при различных температурах в диапазоне 700–1000 °С.

Во множестве источников также описаны методы получения титаната висмута глицин-нитратным методом, в основе которого лежит сжигание органического топлива, не вносящего загрязнений в конечный продукт. В процессе сжигания происходит образование большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты. Также известен синтез на основе целлюлозы. В работе [3] авторы пропитывали спрессованные диски из ваты раствором азотной кислоты, содержащей катионы Bi (III) и Ti (IV), взятые в стехиометрическом отношении. Полученная композиция после высыхания при 150 °С самовоспламеняется. Таким образом, последний этап включал самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Целлюлоза действует не только как матрица, но и как восстановитель в последующем синтезе.

Большое разнообразие различных методов синтеза титаната висмута, их сочетаний, использование разных прекурсоров представляет широкое поле деятельности для изучения формирования нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Литература

- [1] Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Формирование и термические свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *ЖИХ*. 2017. Т. 90 [6]. С. 673–679.
- [2] Ping-Hua Xiang, Yoshiaki Kinemuchi. Sintering behaviors of bismuth titanate synthesized by a coprecipitation method // *J. Materials Letters*. 2005. 59. P. 3590–3594.
- [3] I. L. Trubnikov, S. N. Svirs. Possible Ways to Obtain Materials Based on Bismuth Titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. Vol. 82, No. 11, P. 1911–1914.

Фазообразование в системе CeO_2 - Fe_2O_3

Новичков В.А., Проскурина О.В.

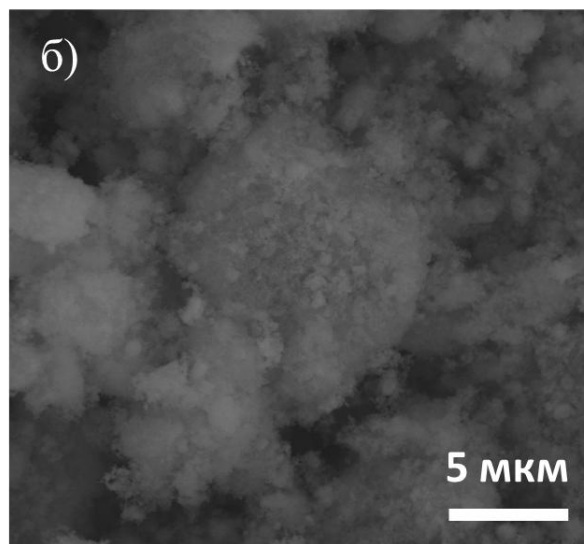
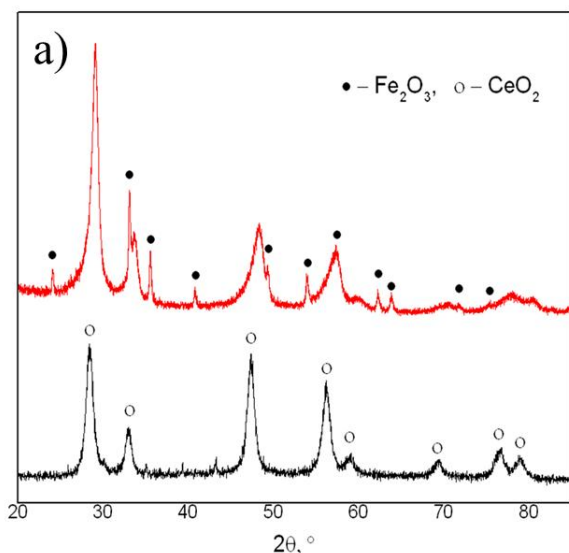
СПБГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: lad7501@gmail.com

Нанокристаллические порошки CeO_2 используются для производства термоэлектрических материалов, керамики, а также в порошковой металлургии [1]. Изучение бинарной системы CeO_2 - Fe_2O_3 представляет интерес и для производства катализаторов [2]. Для синтеза нанопорошков диоксида церия и систем на его основе используются гидротермальный, цитратный, темплатный, золь-гель, ультразвуковой и другие методы. Целью настоящей работы было изучение взаимного влияния компонентов в системе CeO_2 - Fe_2O_3 при обработке в гидротермальных условиях.

В качестве исходных реагентов использовались $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы нитратов смешивались, затем осаждались раствором аммиака. Осадок термообработывался в гидротермальных условиях при температуре 180°C в течение разных промежутков времени. Затем осадок промывался и высушивался при 70°C .

На рис. 1а представлены дифрактограммы гидротермально обработанных в течение 3 часов образцов: CeO_2 (нижняя дифрактограмма) и образца с расчетным молярным соотношением $\text{Ce} : \text{Fe} = 1:1$ (верхняя дифрактограмма). На рис.1б представлена микрофотография образца, содержащего Ce и Fe .



Рентгенофазовый анализ первого образца показывает, что был получен однофазный образец CeO_2 , размер кристаллитов которого около 10 нм. Элементный анализ этого образца подтверждает стехиометрию CeO_2 . Элементный анализ второго образца показал молярное соотношение $\text{Ce}:\text{Fe} = 1.2:1$. На дифрактограмме второго образца присутствуют как фаза хорошо закристаллизованного оксида железа Fe_2O_3 с размером кристаллитов около 35 нм и фаза CeO_2 с размером кристаллитов около 10 нм. Однако все рефлексы фазы CeO_2 сдвинуты в сторону больших углов 2θ , что может свидетельствовать об образовании твердого раствора в данной системе при гидротермальной обработке при 180°C .

Литература

- [1] Yuan Q., Duan H.-H., Li L.-L., Sun L.D., Zhang Ya-W., Yan Ch.-H., Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials // *J. of Col. and Int. Sc.* 2009. 335. P. 151-167.
- [2] Zhu X., Li K., Wei Y., Wang H., Sun L. Chemical-Looping Steam Methane Reforming over a CeO_2 - Fe_2O_3 Oxygen Carrier: Evolution of Its Structure and Reducibility // *Energy Fuels*. 2014. 28. P. 754-760.

Разработка дизайна и получение магнитных нанокомпозитов на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита в гидротермальных условиях

Аликина Ю.А.¹, Бразовская Е.Ю.² Голубева О.Ю.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, д. 2

эл. почта: torozowa_u_a@mail.ru

Получение магнитных нанокомпозитов на основе пористых носителей является одним из возможных способов разработки систем адресной магнитоуправляемой доставки лекарственных препаратов [1, 2]. В связи с этим определенный интерес вызывает получение композитных материалов на основе цеолитов и наночастиц магнетита [3,4]. Цеолиты благодаря особенностям своей структуры являются уникальными сорбентами, позволяющими осуществлять эффективную адсорбцию и высвобождение лекарственных препаратов в физиологической среде организма, при этом они являются не токсичными и биоразлагаемыми материалами. Модификация цеолитов магнитными наночастицами позволяет придать им магнитные свойства.

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

В гидротермальных условиях были получены нанокомпозиты на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита. Наночастицы, синтезированные в разных условиях и обладающие различными свойствами поверхности, добавляли на стадии подготовки геля цеолита Beta, который затем подвергали гидротермальной обработке при 140°C в течение 48 ч.

Установлено, что поверхностная модификация наночастиц катионным полимером полидиаллидиметиламмония хлоридом позволяет значительно увеличить количество магнетита, внедряемого в структуру цеолита (до 40 мас. % по сравнению с 2-10 мас. % для немодифицированных частиц), а также получить цеолиты с магнитным “ядром”, то есть содержащие наночастицы внутри структуры цеолита. Показано, что допирование исходных гелей наночастицами магнетита позволяет получить магнитовосприимчивые цеолиты с размерами частиц 100-200 нм, что на 200 нм меньше размеров частиц цеолитов, полученных в тех же условиях без допирования.

Литература

- [1] Arruebo M. Drug delivery from structured porous inorganic materials // *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* 2012. V. 4. N 1. P. 16-30.
- [2] Ahuja G., Patak K. Porous carriers for controlled/modulated drug delivery // *Indian J. Pharm. Sci.* 2009. V. 71. N 6. P. 599-607.
- [3] Sağır T., Huysal M., Durmus Z., Kurt B.Z., Senel M. Preparation and in vitro evaluation of 5-fluorouracil loaded magnetite-zeolite nanocomposite (5-FU-MZNC) for cancer drug delivery // *Biomedicine and Pharmacotherapy.* 2016. V. 77. P. 182-190.
- [4] Cao J., Liu X.-W., Fu R., Tan X.-Y. Magnetic P zeolites: synthesis, characterization and behavior in potassium extraction from seawater // *Separation and Purification Technology.* 2008. V. 63.N1. P. 92-100.

Разработка новых типов оптических стекол с высоким показателем преломления

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

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

эл. почта: alexeev-roma@mail.ru

Актуальной задачей оптического приборостроения является создание новых типов, так называемых высокопреломляющих «легких» стекол, остро востребованных оборонной и космической промышленностью. Перспективным направлением в этой области является замена уже ставших традиционными для получения высокопреломляющих стекол оксида свинца и оксида бария на менее токсичные компоненты, обеспечивающие высокие значения коэффициента преломления. При этом стекла должны обладать низкой склонностью к кристаллизации и высокой химической устойчивостью. Для этих целей можно использовать алюмоборосиликатную стеклообразующую систему, которая известна в оптическом стекловарении как основа для получения стекол типа сверхтяжелых кронов и магнитооптических стекол с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов. Известно, что высокополяризуемые катионы (La^{3+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} и др.) в стекле способны повышать значение показателя преломления. Особый интерес представляет лантано-алюмоборосиликатная система (LABS), однако все известные промышленные стекла содержат в своем составе не более 20 мол. % оксида лантана, поскольку увеличение его концентрации обуславливает повышение кристаллизационной способности стекла, что затрудняет возможность получения однородного прозрачного материала [1].

В работе исследована система LABS с содержанием La_2O_3 27 мол. % с целью получения оптически однородных стекол с высоким коэффициентом преломления, которые обладали бы потенциалом для большего увеличения коэффициента преломления за счет модифицирования состава компонентами содержащими высокополяризуемые катионы. Определена область стеклообразования в системе LABS, содержание компонентов в которой варьируется в пределах: SiO_2 (15 – 55 мол. %), Al_2O_3 (3 – 25 мол. %), B_2O_3 (7 – 40 мол.%) при фиксированном содержании La_2O_3 (27 мол. %).

В качестве сырьевых материалов использовали реактивы SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 и La_2O_3 категории не ниже ХЧ. Варка стекол проводилась в корундовых тиглях с расчетом шихты на 30 г стекломассы при температуре 1450°C в электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями. Длительность выдержки при максимальной температуре не превышала 2 ч. Выработка стекол осуществлялась литьем в форму на разогретую металлическую подложку. Отжиг стекол проводился в муфельной печи с выдержкой при температуре 650°C в течение 4 ч и инерционным охлаждением.

Полученные составы стекол в четырехкомпонентной системе характеризуются показателем преломления $n_D = 1,70 - 1,75$ и значением плотности от 3,96 до 4,31 г/см³. Разработанные стекла обладают низкой кристаллизационной способностью, а также оптимальными для производства оптического стекла технологическими свойствами. Использование алюмоборосиликатной системы с высоким содержанием La_2O_3 (27 мол. %) дает возможность для разработки новых составов стекол для оптического приборостроения, имеющих улучшенные оптические характеристики.

Литература

- [1] Зарубина, Т.В., Г.Т. Петровский Отечественные магнитооптические стекла // *Оптический журнал*. – 1992. – №11, С. 48-52.
- [2] Алексеев Р.О., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Лантаноалюмоборосиликатная система как основа для получения оптических стекол // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т.30, №7, С. 11-13.

Синтез нанодисперсных керамических материалов для заполнения наноструктур

Головач Р.В.¹, Дятлова Е.М.¹, Хорт А.А.²

¹Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»
Минск, Республика Беларусь, 220006, Свердлова, 13а

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь, 220072, П. Бровки, 15

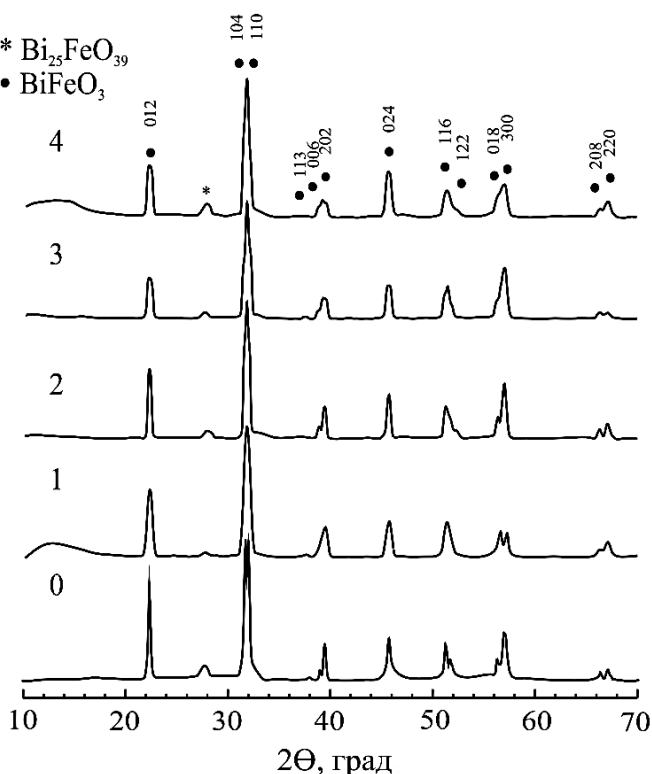
эл. почта: golowach95@gmail.com

Наноккомпозитные материалы – материалы, в которых нанопористая матрица случайно или закономерно заполняется наночастицами другого материала.

В качестве наноразмерного керамического заполнителя, в работе был выбран ортоферрит висмута BiFeO_3 . Образцы BiFeO_3 были синтезированы экзотермическим нитрат-

цитратным методом. В качестве восстановителя использовалась лимонная кислота, а в качестве окислителя – нитрат аммония. Приготовленные растворы обезвоживались до получения геля, который подвергался термообработке в муфельной печи. Полученные порошки подвергались закалке при различных температурах по режимам, включающим быстрый нагрев и охлаждение. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке. РФА синтезированных материалов показал, что основной кристаллической фазой всех образцов является BiFeO_3 . В материале, не подвергшемся закалке, было отмечено присутствие значительной доли аморфизированной фазы, которая кристаллизуется при прокаливании.

По формуле Шеррера были рассчитаны диаметр частиц и размеры кристаллической решетки для составов, прошедших обработку при различных температурно-временных параметрах. Полученные данные приведены в таблице:



Температурно-временные параметры:
0 – не обожженный; 1 – 800 °С (30 мин);
2 – 650 °С (180 мин); 3 – 800 °С (10 мин);
4 – 900 °С (30 мин)

Температура обработки (в скобках время выдержки в мин), °С	a, нм	c, нм	d, нм
Не обожженный	0,5347	1,3599	23,05
800 (30)	0,5353	1,3668	29,69
600 (180)	0,5348	1,3686	43,18
800 (10)	0,5348	1,3625	57,02
900 (30)	0,5348	1,3601	85,94

Установлено, что по мере повышения температуры закалки материалов их кристаллическая структура приобретает признаки фазового полиморфизма с характерным расщеплением дифракционных максимумов.

Роль поверхности твердой фазы в электрохимическом реакторе

Мураховская Н.В., Новгородцева А.В., Понин Д.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., д. 26

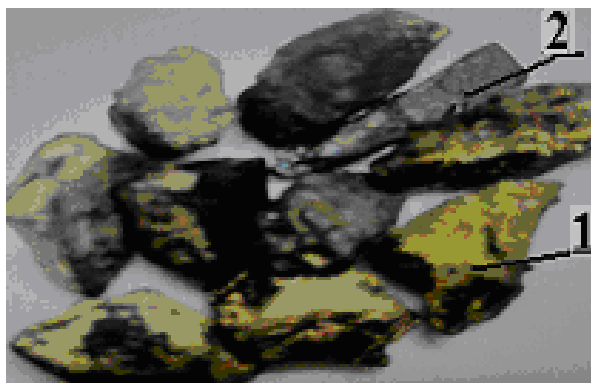
эл. почта: ponin_1994@mail.ru

В данной работе проводились исследования возможности разложения устойчивого комплексного соединения – оксалата железа в электротермохимическом реакторе. Оксалат железа является основным компонентом вод после дезактивации оборудования на АЭС. Основная сложность очистки отработанных дезактивационных растворов связана с тем, что изотопы связаны в устойчивые комплексные соединения – оксалаты и трилонаты. Работа реактора основана на том, что пропускание переменного электрического тока через гетерогенную среду оказывает непосредственное воздействие на интенсивность идущих в ней химических процессов.

Впервые проводятся химические реакции под действием переменного тока в гетерогенной среде представляющей собой последовательные эквипотенциальные слои.

Исследования проводились в гетерогенной системе раствор оксалата железа – антрацит [1], напряжение переменного тока изменялось от 100 до 160 В.

Электрический ток в этом случае идет как по твердой фазе, по частицам и контактам между ними, так и по жидкости. Можно предположить, что частицы, находящиеся в одном горизонтальном слое, имеют один потенциал относительно электродов (мгновенный) и определяющим фактором в химических процессах, протекающих в реакторе, будет мгновенная разность потенциалов между слоями твердых частиц. На поверхности каждой пары частиц из соседних слоев возникает двойной электрический слой (ДЭС), в котором и проходят исследуемые реакции.



Грани: 1 – расположенная в области ДЭС; 2 –вне ДЭС

Рисунок – Поверхность антрацита после эксперимента

Доказательством выдвинутого предположения является то, что глюконат железа сорбируется на поверхности углеродистого материала на плоскостях, ориентированных параллельно соседнему слою, на остальной поверхности частиц отложения глюконата отсутствуют.

Литература

[1] Чижев, С.В. Разложение щавелевой кислоты в гетерогенной среде переменным электрическим током / С.В. Чижев, Б.А. Лавров, А.А. Грибанов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (ТУ) СПбГТИ(ТУ) № 35-2016-с.31-33

Особенности деградации электрохромного покрытия на основе оксида никеля

Беспалова П.Г., Кондратьева А.С., Мишин М.В.

СПб ГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. почта: polinlin0508@mail.ru

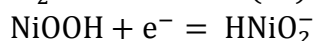
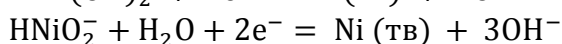
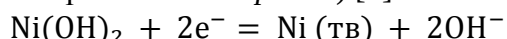
Настоящая работа представляет собой исследование оптического пропускания и тока, для интерпретации особенностей деградации наноконпозиционного покрытия на основе оксида никеля (NiO), допированного наночастицами золота (AuNPs). Интерес к получению и исследованию такого покрытия был вызван предположением о работе AuNPs в качестве инициаторов поверхностного плазмонного резонанса и донора электронов.

Тезисы.

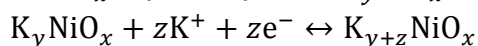
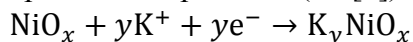
1. Исследуемые наноконпозиционные покрытия получались в несколько стадий, включающих термическое распыление, отжиг и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

2. Одним из этапов проведения исследования была разработка и создание измерительного стенда, позволяющего одновременно фиксировать оптические и электрические характеристики.

3. Было зафиксировано, что через $\sim 10^4$ произошла смена механизма с анодно-окрашиваемого на катодно-окрашиваемый, что предполагает изменение поверхностной реакции (анодно-окрашиваемого p -NiO) [1]:



на катодно-окрашиваемый (n -NiO), соответствующего протеканию реакции (по [2]):



4. Кроме того, получены зависимости параметров электрохромного покрытия от степени освещения образца на интенсивностях 1;0,61;0,28;0,12;0,03 (отн.ед.) для катодно-окрашиваемого образца (рис.1).

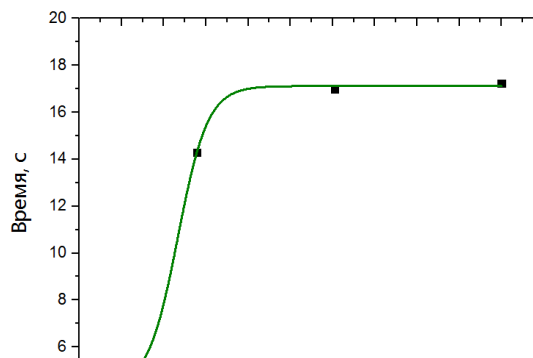


Рисунок 1 – Зависимость времени выхода на равновесную реакцию от интенсивности освещения образца

Литература

[1] Демидов А.И., Волкова Е.Н. Диаграмма потенциал-рН для системы никель-вода, содержащей метгидроксид никеля (III) // *Журнал прикладной химии*. 2009. Т.82 №. 8 С. 1398-1399.

[2] S. Passerini, B. Scrosati. Characterization of nonstoichiometric nickel oxide thin-film electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. 1994. Т. 141. №. 4. С. 889-895.

Матричный синтез труднорастворимых сульфидных соединений методом ионного наплаивания

Галковский Т.В., Комаренко А.Н., Богомазова Н.В.

БГТУ, г. Минск, 220006, ул. Свердлова, 13а

эл. почта: tgalkovskiy@gmail.com

В мировом производстве применяется широкий спектр различных технологий нанесения пленочных покрытий, используемых в качестве активного слоя химических сенсоров, фотоэлементов, термогенераторов и других устройств. Однако зачастую для формирования пленок необходимо либо использование сложного оборудования, в частности вакуумных установок, либо обеспечение жестких физико-химических условий, например, высоких температур обработки (более 500 °С). В связи с этим для процесса нанесения пленочных структур актуально использование простых и дешевых методов, таких как метод ионного наплаивания, по технологии «layer by layer» [1].

В данное время пленки ZnS_x , SmS_x , SnS_x все больше применяются в качестве основных материалов для формирования активных слоев фото-, термо- и хемочувствительных структур.

Как известно, удельное электрическое сопротивление монокристаллов сульфидов данных металлов является значительным и изменяется в интервале от $\rho = 10^{10}$ Ом·см до $\rho = 10^{14}$ Ом·см. При формировании данных пленок методом ионного наплаивания из растворов, значительное влияние оказывает рН системы катионного и анионного прекурсора. Так при формировании пленок SmS_x при рН меньше 3,5 наблюдается преимущественное формирование пленок состава Sm_2S_x что обусловлено более устойчивой формой ионов самария при таком рН.

В ходе наших экспериментов пленки сульфидов толщиной 15 МС(моно слоев) формировались на поверхности матриц Si/Al_2O_3 . В таблице 1 приведены результаты измерения температурной зависимости электросопротивления при нагревании до 250 °С.

Таблица 1 – результаты измерения температурной зависимости электросопротивления при нагревании до 250 °С

Образец	рН катионного прекурсора	R_{20} , МОм	R_{250} , МОм	$\alpha_{\text{нагрев}}$, K^{-1}	$\alpha_{\text{охлаждение}}$, K^{-1}
$Si/Al_2O_3/ ZnS_x$	4,28	5,25	10,50	0,0065	0,0045
$Si/Al_2O_3/ SmS_x$	3,5	18	9,4	-0,0048	-0,0049
$Si/Al_2O_3/ SnS_x$	2,5	20	2,8	-0,0051	-0,0076

Литература

[1] Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наплаивания/ В.П. Толстой *Журнал неорганической химии* //, – 2013. – Т.40. – С. 240-245.

Влияние термохимического модифицирования гамма-оксида алюминия на кислотно-основные свойства поверхности

Белорукова Т.С.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр, д. 26

эл. почта: beltanays@mail.ru

Оксиды алюминия представляют собой большой класс неорганических соединений, хорошо распространенных в природе и используемых в различных приложениях. Ценные свойства гамма-модификации оксида алюминия обеспечили его устойчивый спрос в самых разных отраслях промышленности. Исследования в данной области имеют большое значение, так как окись алюминия представляет собой многотоннажный продукт химического рынка. Различные модификации и разновидности оксида алюминия широко применяются для приготовления катализаторов [1]. Использование оксида фосфора в качестве каталитически активного компонента наиболее эффективно при нанесении его на высокопористые твердофазные матрицы [2].

Целью настоящей работы является изучение влияния химического модифицирования методом молекулярного наслаивания (МН) на кислотно-основные свойства поверхности пористого алюмооксида.

Предварительно на матрице (γ - Al_2O_3) путем многократной последовательной обработки парами POCl_3 и H_2O осуществлен синтез фосфороксидных наноструктур. Далее были проведены физико-химические исследования поверхности модифицированных образцов.

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения обнаружено уменьшение доли исходной матрицы, интенсивность пиков уменьшается при увеличении фосфороксидных слоев на поверхности, что свидетельствует об уменьшении доли подложки исходного γ - Al_2O_3 с ростом количества циклов молекулярного наслаивания.

Индикаторным методом доказано, что после проведения синтеза и с увеличением количества циклов обработки происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности (q_{pKa}) и увеличение значения функции кислотности H_0 от 3,1 до 6,7.

Литература

- [1] Михайлов, В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа: автореф. дис... канд.хим.наук / В.И. Михайлов; ИХК РАН. –Сыктывкар., 2016. – 46 с.
- [2] Нечипоренко, А.П. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ.// *Журн. общей химии.* - 1985.- Т. 55, № 9. - С. 1907-1912.

Подбор пористой углеродной основы для получения химического поглотителя аммиака

Парамохина Т.А., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт – Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: spiridonova_elena@live.ru

Эффективность химического поглотителя во многом зависит от способа получения импрегнируемого сорбента, структуры пористого материала, и свойств пропиточного раствора (модифицирующих добавок), которым импрегнируют данный пористый материал. Химические поглотители изготавливают на основе различных пористых материалов, таких как древесная щепа, гидроксид кальция, уголь, но наиболее эффективная основа химических поглотителей - активный уголь.

Химическими поглотителями на практике пользуются для поглощения разнообразных газов или паров из газовых смесей (например, из воздуха), а также различных веществ из растворов. Широко известно применение химических поглотителей в противогазах. Типичным пористым хемосорбентом является купрамит, предназначенный для поглощения аммиака.

В настоящее время на рынке представлено значительное количество отечественных и зарубежных химических поглотителей на основе активного угля, отличающихся по стоимости и функциональным возможностям. Для выбора рецептуры химического поглотителя на основе активного угля для хемосорбции микропримесей, необходимо провести анализ существующих поглотителей. В зависимости от назначения химического поглотителя его состав варьируется. Анализ технической и патентной литературы показал, что в состав хемосорбента могут вводиться различные модифицирующие добавки, например гидроксиды натрия или калия, хлориды щелочных или щелочноземельных металлов.

Целью данного исследования является получение химического поглотителя на основе пористого углеродного материала, эффективно работающего в условиях влажного потока по вредным веществам, поглощаемым по механизму физической адсорбции и хемосорбции. На первом этапе работы осуществляли подбор марки активного угля, отвечающего ряду требований: развитая пористая структура, достаточный объем микропор, развитые транспортные поры при сохранении высоких прочностных характеристик. На основании справочных данных для исследования выбраны активные угли марок СКТ-6 (ХМЗ, г. Великий Новгород), АГ-5 (Сорбент, г. Пермь), Lider Carbon E (ХМЗ, г. Великий Новгород). Данные угли различаются как по исходному углеродсодержащему сырью, так и по способу проведения процесса активации. Для оценки свойств углей проводили импрегнирование активного угля соединениями меди в различной концентрации с последующим определением степени закрепления меди на поверхности угля.

Определены характеристики пористой структуры полученных активных углей. Полученные химические поглотители исследованы в динамических условиях по парам бензола и аммиака. Показано, что наиболее высокой динамической активностью по аммиаку обладают химические поглотители на основе угля из плодовых растений (Lider Carbon E) при снижении на 15-20 % динамической емкости по парам бензола. При использовании в качестве пористой основы активного угля марки АГ-5 снижение динамической емкости по парам бензола составило всего 10-15 % при том же содержании меди в химическом поглотителе, что обусловлено характером распределения микропор в данном адсорбенте. Поглотительная емкость по аммиаку для сорбента на основе АГ-5 на 5 % ниже, чем аналогичная характеристика для материала на основе угля из косточек плодовых растений.

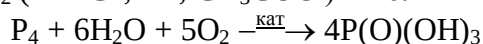
Исследование каталитических свойств комплексов Cu(II)-поливинилпирролидон в реакции окислительного гидроксилирования жёлтого фосфора

Кадиркулова Г.А., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бакирова Б.С.

КазНУ им. аль-Фараби, Республика Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71
эл. почта: dnakbayeva@inbox.ru, kadirgulnaz@mail.ru

Традиционные технологии фосфорсодержащих соединений основаны на использовании хлоридов и оксихлоридов фосфора, которые получают хлорированием жёлтого фосфора [1]. Проблема разработки “бесхлорных” методов синтеза производных фосфора напрямую из P_4 особенно актуальна для Республики Казахстан как крупнейшего производителя жёлтого фосфора в СНГ и является одной из приоритетных задач химии фосфорсодержащих соединений и химической технологии [2]. Исходным материалом для промышленного производства ценных кислот фосфора и эфиров на их основе может служить относительно дешёвый и доступный жёлтый фосфор (P_4) [3].

Нами разработаны способы получения катализаторов окислительного гидроксилирования жёлтого фосфора (P_4) в мягких условиях ($50-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 1\text{ атм}$) на основе комплексов меди(II) CuX_2 ($X = Cl^-, Br^-, CH_3COO^-$) и поливинилпирролидона (ПВП).



Выход конечных продуктов определяли фотоколориметрическим методом. Конверсия жёлтого фосфора составила около 100%. В водных средах конечным продуктом реакции служила фосфорная кислота, выход которой составил 30-60 %. Соотношение $[Kt]:[P_4]$ лежало в пределе (0,1-1):1. В качестве промежуточных соединений образуются комплексы меди(I) с фосфористой кислотой, которые легко разрушаются хлором до фосфорной кислоты. Методами кондуктометрии и потенциометрии установлено образование полимерных ацидокомплексов медь(II)-ПВП, их составы, устойчивость, термодинамические характеристики исследуемых реакций, которые позволили выявить оптимальные условия синтеза ПМК. Координация полимерного лиганда ПВП в комплексах и морфология синтезированных комплексов изучены методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции в кислородной атмосфере изучены методами кинетики, волюмометрии и редокс-потенциометрии. Изучено влияние концентраций реагентов (катализатора, жёлтого фосфора) и температуры на скорость реакций. Обнаружена каталитическая активность катализаторов и промо-тирующее действие ПВП на скорость окисления жёлтого фосфора кислородом в водных растворах до кислот фосфора. По каталитической активности медь-полимерные комплексы располагаются в следующий ряд: $[Cu(ПВП)_3(OAc)_2] > [Cu(ПВП)_3Cl_2] > [Cu(ПВП)_3Br_2]$. Рассчитаны кинетические и активационные параметры процесса. Установлено, что реакция окисления P_4 в водных растворах протекает по окислительно-восстановительному механизму через ключевые стадии восстановления комплексов Cu(II)-полимер жёлтым фосфором до комплексов Cu(0)-полимер с образованием фосфорсодержащих продуктов, окисления комплексов Cu(0)-полимер комплексами Cu(II)-полимер до комплексов Cu(I)-полимер и реокисления комплексов Cu(I)-полимер кислородом до комплексов Cu(II)-полимер. Работа выполнена по проекту МОН РК 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья».

Литература

- [1] D.E.C. Corbridge Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. – Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000. 1258 p.
- [2] Е.С. Бугенов, У.Ж. Джусипбеков Физико-химические основы и технология производства неорганических соединений фосфора. Алматы: Print-S, 2006. 348 с.
- [3] Д. Пурдела, Р. Вылчану Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.

Реакционная способность N-2-этилгексил-N-фенил-пара-фенилдиамина в качестве ингибитора радикально-цепного окисления этилбензола

Калимуллина Э.М.¹, Сафарова И.В.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский просп.26

² БашГУ, Уфа, 450076, ул. Заки Валиди, 32

эл. почта: kalim2017@bk.ru

В 1911 году впервые вторичные ароматические амины были рекомендованы в качестве антиоксидантов. Изучение антиокислительного действия органических соединений, в частности этилбензола, ингибиторами данного типа является актуальной задачей. Они образуют один из классов средств защиты изопренового, дивинилового и бутадиенстирольного каучуков от атмосферного старения. В практическом отношении наиболее важны производные п-фенилендиамина, а в частности, N-2-этилгексил-N-фенил-пара-фенилендиамин (8-ПФДА) [1].

В данной работе в качестве модельной реакции при изучении антиокислительной эффективности 8-ПФДА выбран процесс радикально-цепного окисления этилбензола (скорость инициирования $V_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ М/с), $T = 348$ К, инициатор – азодиизобутиронитрил. Эффективность ингибирующего действия оценена по степени снижения скорости поглощения кислорода при окислении модельного субстрата в их присутствии [2].

Данные, полученные при измерении скорости поглощения кислорода в присутствии различных концентраций ингибитора, позволили определить периоды индукции процесса окисления τ . На основании обработки экспериментальных результатов в координатах уравнения $\tau = f \cdot [\text{InH}] / V_i$ было определено значение стехиометрического коэффициента ингибирования для 8-ПФДА $f = 2$. В случае протекания окислительного процесса в цепном режиме в присутствии ингибирующих добавок между скоростью окисления и концентрацией ингибитора выполнялось соотношение:

$$F = (V_0/V) - (V/V_0) = f k_{in} [\text{InH}] / (2k_6 \cdot V_i)^{1/2}$$

где V_0 и V – скорость поглощения кислорода в отсутствии и в присутствии добавок 8-ПФДА, f – емкость ингибитора. $2k_6$ – константа скорости рекомбинации двух $\text{RO}_2^\bullet$ радикалов. Нами определена эффективная константа скорости ингибирования, равная $f k_7 = 4,77 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

С целью изучения влияния температуры на антиокислительную активность ингибитора использован манометрический метод. Для исследуемого соединения в интервале температур 343–363 К изучена зависимость константы скорости ингибирования от обратной температуры, из которой определены активационные параметры реакции: энергия активации $E = 52 \pm 4$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 9 \pm 2$ л/моль·с [3].

Полученные в данной работе результаты позволили охарактеризовать 8-ПФДА как достаточно сильный ингибитор жидкофазного окисления органических соединений, антиокислительная эффективность которого равна антиокислительной эффективности ингибитора ионола.

Литература

- [1] Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л.: "Химия", 1972. – С. 224–228.
- [2] Эммануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. – М.: "Наука", 1984. – С. 376.
- [3] А. Денисов Е. Т., Эммануэль Н. М. Механизм действия ингибиторов в цепных реакциях жидкофазного окисления. // *Успехи химии*. – 1958. – Т. 27. – № 4 – С. 365–402.

Синтез и мембранно-транспортные свойства фосфорилированных производных саркозина

Зарифова А.Р.

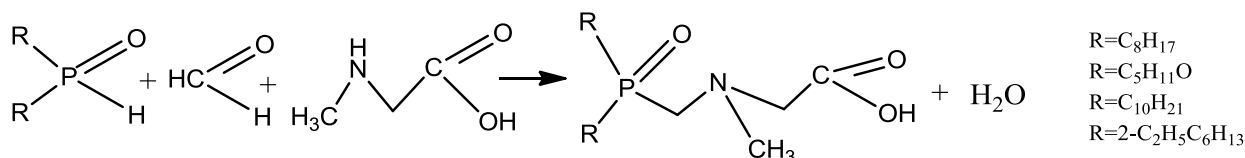
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: Zarifova.ar@gmail.ru

Фосфорилированные производные метиламиноуксусной кислоты (саркозина) представляют несомненный интерес для экстракции некоторых ионов металлов. С целью подробного изучения экстракционных свойств такого рода соединений проведен ряд синтезов с использованием аминокислоты – саркозина. Для сравнения свойств, полученных соединений, в данной работе рассмотрены различные алкильные заместители у атома фосфора.

Синтез α-аминофосфонатов проводили по реакции Кабачника-Филдса, представляющей собой трехкомпонентное взаимодействие карбонильного соединения, NH-соединения и соединения, содержащего связь Р-Н и являющейся наиболее важным методом синтеза подобных соединений [1]. В качестве карбонильной компоненты использовали формальдегид, выбор которого обусловлен более высокой химической и термодинамической устойчивостью.

Необходимое количество исходных веществ реакции рассчитывали, исходя из стехиометрии реакции синтеза:



В реакции синтеза использованы длинноцепочечные заместители к атому фосфора, поскольку для достижения гидрофильно-липофильного баланса молекула переносчика должна содержать не менее 20 атомов углерода[2]. Продукты реакции представляют собой кристаллические вещества, которые выделяли путем перекристаллизации из ацетона.

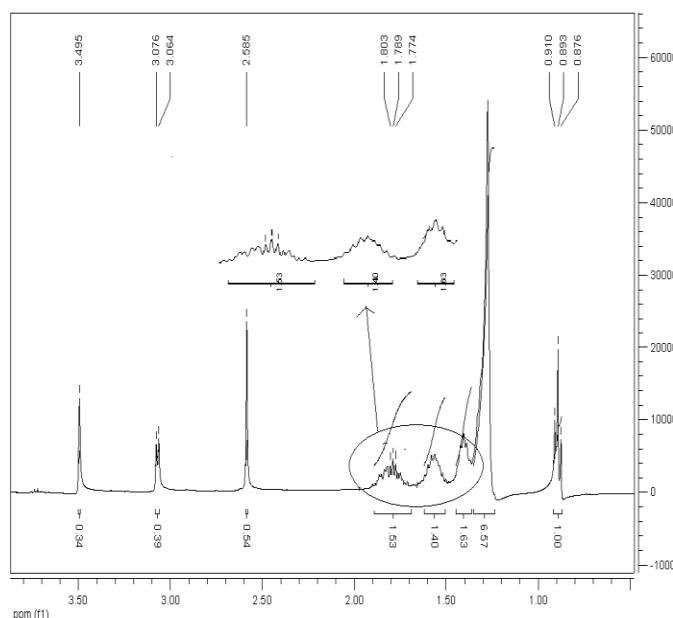


Рисунок 1 - Спектр ЯМР ¹H N-метил –N–(дидецилфосфорилметил) аминоксусной кислоты.

большие величины потоков наблюдается при мембранном транспорте ионов неодима и щавелевой кислоты. Результаты представлены в табл.1.

Структуру полученных соединений устанавливали физико-химическими методами: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, элементный анализ.

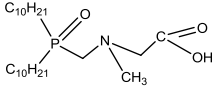
На рисунке 1 представлен спектр ЯМР ¹H N-метил–N–(дидецилфосфорилметил)аминоуксусной кислоты.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ, м.д.: 3.07 д. (2H, PCH₂N, ²J_{P-H}=4.08 Гц), 3.49 с. (2H, NCH₂C(O)OH), 0.89 т. (6H, CH₃, ³J_{H-H}=6.8 Гц), 7.27 с. (1H, C(O)OH), 2.59 с. (3H, CH₃NCH₂), 1.25 – 1.90 уш. м. (36H, (CH₂)₉). R_f=0,22, T_{пл}=71°C. Белое кристаллическое вещество. Выход 88%

В ходе работы рассмотрены мембранно-транспортные свойства фосфорилированных производных саркозина.

Проведен ряд экспериментов, в которых в качестве переносимых субстратов выступали ионы металлов и органические кислоты. Установлено, что самые

Таблица 1- Величины потоков при мембранном транспорте нитратов металлов и кислот. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0.1 М, концентрация субстрата 0.2М (нитрат неодима 0,05 М)

Переносчик	Величины потоков $\Pi \cdot 10^5$ моль/м ² мин					
	Ba(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Nd(NO ₃) ₃	Щавелевая кислота	Винная кислота
	2.78	0.71	4.47	20.15	8.10	0.43

Анализ результатов показал, что полученные соединения выступают в качестве мембранных переносчиков и экстрагентов ионов металлов за счет наличия структурных фрагментов аминокислоты и фосфорильной группы. Наиболее эффективным переносчиком как металлов, так и кислот является N – метил – N – (дидецилфосфорилметил)амино уксусная кислота.

Литература

- [1] Cherkasov, R. The Kabachnik – Fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism / R. Cherkasov, V. Galkin // *Russian Chemical Reviews* – 1998. P. 948-951.
 [2] Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. - М: Мир, 1999. С. 343.

Синтез, идентификация и физико-химические свойства водорастворимого бис-аддукта легкого фуллерена C₆₀ и незаменимой аминокислоты гистидина

Петренко В.В.¹, Чарыков Н.А.^{1,2}, Семенов К.Н.^{1,3}, Семенюк И.В.¹

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр, д. 26

²СПбГЭТУ (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, д. 5

³СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., д.7/9

эл. почта: vladlena.petrenko@gmail.com

В тезисе описан гетерогенный некаталитический метод синтеза и очистки (путем перекристаллизации из смеси воды - метанол) бис-аддукта фуллерена C₆₀ с незаменимой аминокислотой гистидином. Идентификация бис-аддукта была выполнена следующими методами физико-химического анализа: С-Н-N-O - элементный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия. С помощью кварцевых пикнометров были определены объемные свойства бис-аддукта фуллерена в водных растворах незаменимой аминокислоты гистидина - C₆₀(C₆N₃H₈O₂)₂(H)₂ – H₂O при температуре 298 К (концентрационные зависимости плотности, средний и парциальные молярные объемы обоих компонентов). Концентрационные зависимости рефракционных свойств (показатели преломления, удельные и молярные преломления растворов и бис-аддукта) при 298 К определялись с помощью рефрактометров. Используя метод изотермического насыщения в ампулах, была определена политермическая растворимость C₆₀(C₆N₃H₈O₂)₂(H)₂ в водных растворах в интервале температур 293-353 К. Методом динамического рассеяния света определялись концентрационные зависимости линейных размеров нанокластерных ассоциатов и их электрокинетических ζ-потенциалов при температуре 298 К. Методом криометрии с помощью термометра Бекмана была определена концентрационная зависимость снижения температуры ликвидуса при температурах, близких к 273 К. На основе последних данных были рассчитаны избыточные функции обоих компонентов - C₆₀(C₆N₃H₈O₂)₂(H)₂ и H₂O (активности и коэффициенты активностей) с использованием новой полуэмпирической асимметричной модели вириального разложения свободной энергии Гиббса раствора (Virial Decomposition Asymmetric Model или VD-AS). Также с помощью модели VD-AS рассчитывалась концентрационная область диффузионной неустойчивости растворов.

Литература

- [1] K.N. Semenov, N.A. Charykov, I.V. Murin, Y.V. Pukharenko // *J. Mol. Liq.* 201 (2015). 50–58.
- [2] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Keskinov // *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 230–239.
- [3] K.N. Semenov, N.A. Charykov, I.V. Murin, Y.V. Pukharenko // *J. Mol. Liq.* 201 (2015). 1–8.

Синтез, идентификация и физико-химические свойства трис-аддукта фуллерена C₇₀ и лизина

Семенюк И.В.¹, Чарыков Н.А.¹, Семенов К.Н.²

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский проспект, 26.

эл. почта: irasemenyuk207@mail.ru

В сообщении описан гетерогенный некаталитический метод синтеза и очистки (перекристаллизацией из смеси вода- метанол) трис-аддукта фуллерена C₇₀ и незаменимой аминокислоты лизина. Идентификация трис-аддукта обеспечивалась следующими методами физико-химического анализа: С-Н-N-O - элементный анализ, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия, комплексный термический анализ. С помощью кварцевых пикнометров были определены объемные свойства трис-аддукта фуллерена C₇₀ в водных растворах лизина - C₇₀(C₆H₁₃N₂O₂)₃(H₃) при 298 К (концентрационные зависимости плотности, средний и парциальные молярные объемы обоих компонентов). Концентрационные зависимости рефракционных свойств (показатели преломления, удельные и молярные преломления растворов и трис-аддукта) при 298 К определялись с помощью рефрактометров. По методу динамического рассеяния света были определены концентрационные зависимости линейных размеров нанокластерных ассоциатов и их электрокинетические ζ-потенциалы при 298 К. Методом криометрии с помощью термометров Бекмана была определена концентрационная зависимость уменьшения температуры ликвидуса при температурах, близких к 273 К. На основе последних данных были рассчитаны избыточные функции обоих компонентов - C₇₀(C₆H₁₃N₂O₂)₃(H₃) и H₂O (активности и коэффициенты активностей) с использованием новой полуэмпирической асимметричной модели вириального разложения свободной энергии Гиббса раствора (Virial Decomposition Asymmetric Model или VD-AS). Также с помощью модели VD-AS рассчитывалась концентрационная область диффузионной неустойчивости растворов. Концентрационные зависимости плотности, динамической и кинематической вязкости при 293, 313 и 333 К были определены Стоксовским методом «падающего золотого шара» в водных растворах трис-аддукта при 298 К. Концентрационные зависимости водородного показателя (рН) (с помощью стеклянного электрода) и удельная электропроводность (с помощью измерителя иммитанса) была определена в водных растворах трис-аддукта при 298 К. На основе последних данных были рассчитаны кажущиеся степени диссоциации и концентрационные константы диссоциации трис-аддукта в водных растворах. Было проведено потенциометрическое титрование водных растворов амофотерного трис-аддукта C₇₀(C₆H₁₃N₂O₂)₃(H₃) соляной кислотой (HCl) и основанием – гидроксидом натрия (NaOH).

Литература

- [1] K.N. Semenov, N.A. Charykov, I.V. Murin, Y.V. Pukharenko // *J. Mol. Liq.* 201 (2015). 50–58.
- [2] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Keskinov // *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 230–239.
- [3] K.N. Semenov, N.A. Charykov, I.V. Murin, Y.V. Pukharenko // *J. Mol. Liq.* 201 (2015). 1–8.

Биологические активности аминокислотных производных фуллерена-С₆₀

Кам Тхань Шон

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, д. 26

эл. почта: hamtieman@gmail.com

Фуллерит. В 1990 году среди физиков и химиков возник бум исследовательских работ, вызванный сообщением о получении нового кристаллического вещества – фуллерита, состоящего из молекул углерода – фуллеренов (фуллерит является аллотропной модификацией углерода). Новая форма углерода является новой по существу. В противоположность первым двум, графит и алмаз, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма чистого углерода является молекулярной. Это означает, что минимальным элементом ее структуры является не атом, а молекула углерода. Оказывается, молекулы чистого углерода представляют собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы, как показано на рис. 1.

Структура фуллерита. Установлено, что фуллерит имеет высокую степень кристаллического порядка. Молекулы С₆₀ при комнатной температуре конденсируются в структуру с плотной упаковкой, где каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Методом ядерного магнитного резонанса доказано, что молекулы С₆₀, занимая определенные места в гранецентрированной решетке (рис. 2). Интересно отметить, что при понижении температуры до 249 К фуллерит испытывает фазовое превращение первого рода, при котором ГЦК-решетка перестраивается в простую кубическую. При этом объем фуллерита увеличивается на 1 % [1].

Свойства фуллерита. Логично предположить, что вещество, состоящее из столь удивительных молекул, будет обладать необычными свойствами. Кристалл фуллерита имеет плотность 1,7 г/см³, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см³) и тем более алмаза (3,5 г/см³). Так что – ведь молекулы фуллеренов полые. В присутствии кислорода при 500 К наблюдается значительное окисление с образованием СО и СО₂. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к разрушению ГЦК-решетки фуллерита и образованию неупорядоченной структуры. При комнатной температуре окисление происходит при облучении фотонами с энергией 0,5 – 5,0 эВ. Вспомнив, что энергия фотонов видимого света находится в диапазоне 1,5 – 4 эВ, приходим к выводу: чистый фуллерит необходимо хранить в темноте [1].

Для фуллеренов можно выделить два основных типа реакций: с переносом электрона и присоединения. С₆₀ обычно ведет себя как электронодефицитный полиолефин, принимая от одного до шести электронов, фуллерен С₆₀ превращается в анион. Простейшие реакции данного класса сопровождаются разрывом двойных связей и присоединением двух функциональных групп, подобно алкенам, фуллерены легко образуют продукты циклоприсоединения [2].

Биологические активности. Фуллерен С₆₀ обладает потенциалом применения во многих областях науки и технологии, особый интерес представляет приложение фуллеренов в области биологии и медицины. В основе биологической активности фуллеренов лежат три

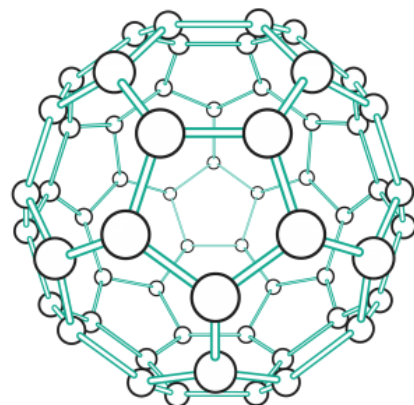


Рисунок 1 –
Структура фуллерена-С₆₀

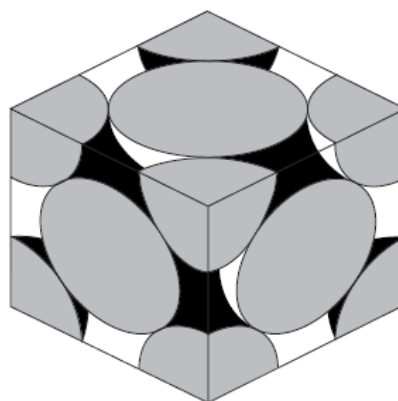


Рисунок 2 – Элементарная
ячейка ГЦК-решетки фуллерита

свойства: *липофильность* (определяющая мембранотропные свойства), что определяет способность соединений проникать через клеточные мембраны и достигать внутриклеточных мишеней; *электронодефицитность* (приводящая к способности поглощать свободные радикалы), что важно для предотвращения свободнорадикальных процессов окисления биомакромолекул и развития нейродегенерации; *фотосенсибилизация* (способность под воздействием света генерировать активные формы кислорода), что могут способствовать приводить к разрушению клеток раковой опухоли [3]. К настоящему времени обнаружен ряд биологических эффектов у водорастворимых производных C_{60} . Изучение фармакокинетики показало, что они обладают очень низкой токсичностью и способны выводиться из организма с приемлемой скоростью [4].

В работе [5] были синтезированы и охарактеризованы, что C_{60} присоединены с семью остатками аланина, пятью остатками цистина и восемью остатками аргинина (рис. 3). Распределение частиц по размерам водного раствора производных C_{60} с аминокислотами измеряли методом ДРС (динамическое рассеяние света) – средние гидродинамические диаметры 1 мг/мл C_{60} -аланина, C_{60} -цистина и C_{60} -аргинина составляли 9,5 нм, 135,8 нм и 376,9 нм соответственно.

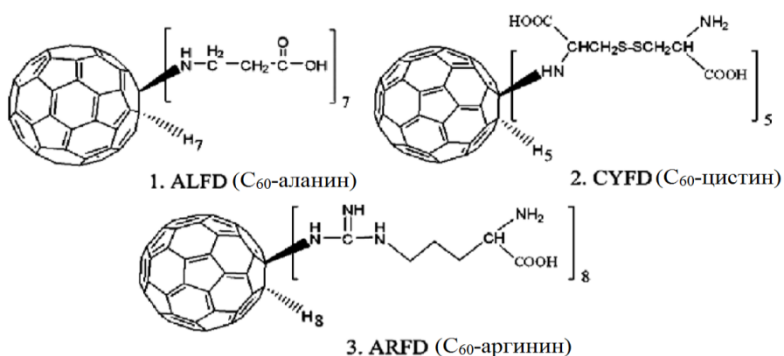


Рисунок 3 – Некоторые производные C_{60} с аминокислотами

Эксперименты показывают, что агрегатная морфология может влиять на защитный эффект производных аминокислот C_{60} на апоптоз. Эти соединения способны проникать в клеточную мембрану и уменьшать накопление активных форм кислорода и клеточный ущерб, вызванный перекисью водорода в клетках PC12. Результаты показывают, что аминокислотные производные C_{60} обладают потенциалом для предотвращения гибели клеток, вызванной окислительным стрессом, без проявления токсичности [5].

В работе [6] изучено влияние C_{60} -аланином на структуру и проницаемость липидного бислоя липосом на основе фосфатидилхолина. Было установлено, что C_{60} -аланин локализован внутри искусственной мембраны, а также способно проникать в липосомы через липидный бислой и выполнять активированный трансмембранный транспорт ионов двухвалентных металлов.

Методом проточной цитометрии было установлено, что производное C_{60} -глицин способно индуцировать гибель опухолевых клеток под воздействием света, причем смертность и апоптоз опухолевых клеток увеличиваются с ростом концентрации производного [7].

В работе [8] было сказано, что после инкубации с 500 мкМ (микромольной) ацетата свинца в течение 72 часов, клетки подверглись ряду биологических изменений, включая потерю жизнеспособности, апоптозную смерть, истощение глутатиона, пероксидацию мембранного липида и повреждение ДНК. Предварительная обработка с C_{60} -метионином перед воздействием свинца может улучшить выживаемость клеток, увеличить уровень глутатиона, уменьшить содержание малондиальдегида и уменьшить повреждение ДНК при очевидно низкой токсичности.

Таким образом, аминокислотные производные фуллерена- C_{60} имеют весьма ценные свойства. Они приобретают большую практическую направленность к синтезу новых высокоэффективных лекарственных препаратов.

Литература

- [1] Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // *Соросовский Образовательный Журнал*. 1996. № 2. С. 51-56.
- [2] Сиродов Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // *Соросовский Образовательный Журнал*. Том 7. 2001. № 8. С 21-25.
- [3] <https://create.piktochart.com/output/12868368-untitled-infographic-conflict-copy>
- [4] Андреев И.М., Романова В.С. Аминокислотные производные фуллерена C₆₀ ведут себя как липофильные ионы, ... // *Физика твердого тела*. 2002, том 44, вып. 4. С. 658-660.
- [5] Hu Z., Guan W. Synthesis of amphiphilic amino acid C₆₀ derivatives and their protective effect on hydrogen peroxide-induced apoptosis in ... // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 99–109.
- [6] Kotelnikova R.A., Kotelnikov A.I. Membranotropic properties of the water soluble amino acid and peptide derivatives of fullerene C₆₀ // *FEBS Letters*. 1996. V. 389. P. 111-114.
- [7] Jiang G., Yin F. Synthesis and properties of novel water-soluble fullerene–glycine derivatives as new materials for cancer therapy // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2015. V. 26. P. 1-7.
- [8] Tian Chen. Protective effect of C₆₀-methionine derivate on lead-exposed human SH-SY5Y neuroblastoma cells // *J. Appl. Toxicol.* 2011. V. 31. P. 255–261.

Необычные структуры ДНК

Козлова А.П.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский просп., 26

эл. почта: alexsandrak95@mail.ru

На данный момент структура ДНК достаточно хорошо изучена, но различные исследования показали, что все не ограничивается простой двухцепочечной молекулой. Например, в процессах рекомбинации и репарации образуются четырехцепочечные структуры Холлидея.

Однако подобные структуры существуют не только в виде промежуточных соединений. Так называемые G-квадруплексы являются последовательностью нуклеиновых кислот, которые обогащены гуанином и способны образовывать структуры из двух, трёх или четырех цепей. Каждое гуаниновое основание в G-квартете образует водородные связи с двумя соседними основаниями. Такие структуры отличаются высокой стабильностью в растворе. Каждый G-квартет скреплен в сумме восемью водородными связями, образованными взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого.[1] Организация такой структуры приведена на рисунке 1.

Существует еще одна структура – триплекс. В этом случае к двойной спирали присоединяется еще одна цепочка, которая тоже образует Хугстиновские пары.

Так же группа ученых из университета Макгилла синтезировала новый тип тройной спирали ДНК, используя циануровую кислоту. На рисунке 2 приведено строение полученной спирали. Строение молекулы циануриновой кислоты позволяет ей образовывать водородные связи, наподобие тех, что комплементарно связывают аденин и тимин.[2] Отличие циануриновой кислоты от тимина в том, что она способна связывать несколько молекул аденина, образуя из нуклеотидов сложные структуры. Простота синтеза спирали с помощью циануриновой кислоты поможет разработать методы дешевого производства наноматериалов на основе ДНК и других нуклеиновых кислот.

Литература

- [1] Р.В. Решетников, А.М. Копылов, А.В. Головин. Классификация G-квадруплексных ДНК по углу вращения квадруплекса и планарности G-квартетов. Журнал «Acta Naturae» (русскаяязычная версия). 2010
- [2] N. Avakyan, A. A. Greschner, F. Aldaye, C. J. Serpell, V. Toader, A. Petitjean, H. F. Sleiman. Reprogramming the assembly of unmodified DNA with a small molecule // *Nature Chemistry* [8]. 2016. С. 368–376.

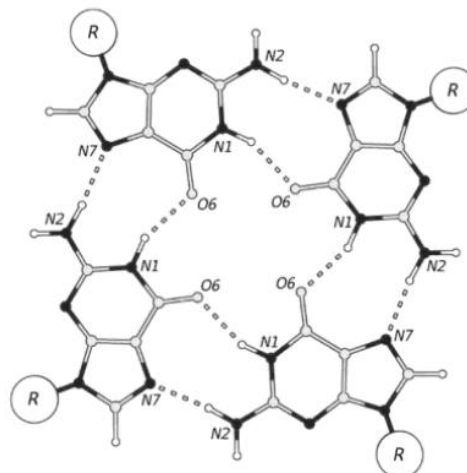
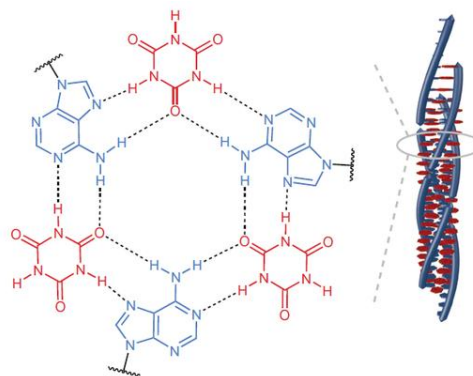


Рисунок 1 – Организация G-квартета. Четыре остатка гуанина образуют квадратную компланарную структуру, каждое гетероциклическое основание является донором и акцептором водородной связи: N1 и N2 с одной стороны, O6 и N7 с другой стороны приводят к образованию 8 водородных связей. Сахаро-фосфатный остов оснований ДНК обозначен R.



Прионы

Болотникова Т.А., Виноходов Д.О.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: bolotnikova@ro.ru

1. Механизмы молекулярной биологии зачастую основаны на простейших физико-химических взаимодействиях отдельных молекул. Так, прионы – эволюционная форма патогенов человека и животных – являются исключительно низкомолекулярными безнуклеиновыми белками с аномальной третичной структурой[1].

2. Нормальный мембранный белок PrP^C встречается в нейронах и поддерживающих клетках нейроглии и выполняет целый ряд функций – защищает нервные волокна от демиелинизации, участвует в передаче сигналов, формировании нейронов из стволовых клеток, поддержании костного мозга и долговременной памяти[2]. На сегодняшний день практически установлено, что белок в прионной конформации представляет собой агрегат в виде высокоупорядоченных фибрилл, к концам которых может присоединяться нормальный клеточный растворимый белок. Инфекционная изоформа-агрегат белка – PrP^{Sc} – преобразует гомологичную нормальную форму PrP^C; α-спиральные домены нормального белка необратимо трансформируются в β-вытянутые тяжи, соответствующие строению инфекционного агента, приводя к потере функционирования[3]. Появившиеся прионы перестраивают новые молекулы белка, запускается цепная реакция образования амилоидных бляшек – скопления неправильно свернутых белковых молекул, вызывающих астроглиоз и разрушающих нормальную структуру нервной ткани. Из-за формирования вакуолей в нейронах, ткань приобретает губчатую форму[2].

3. Удивителен факт отсутствия иммунного ответа организма. Клиническая картина включает в себя быстро прогрессирующее слабоумие и заметно прогрессирующие двигательные нарушения, что, как правило, в течение нескольких месяцев приводит к смертельному исходу. Инфекционная изоформа устойчива к ультрафиолету, протеазам, свободно преодолевает гематоэнцефалический барьер[3].

4. Обломки PrP^{Sc} сохраняются в почве, попадают в организм воздушно-капельным путем, с пищей, через биологические жидкости и ткани больных животных, нестерильные хирургические инструменты[2].

5. Прионы вызывают такие дегенеративные заболевания ЦНС, как болезнь Крейтцфельдта-Якоба и болезнь Герстмана-Штресслера, участвуют в передаче человеку губчатой энцефалопатии крупного рогатого скота. Уникальная особенность этих заболеваний заключается в том, что они могут возникать не только в результате инфекции, но и спорадически[3].

Литература

[2] З.И. Абрамова Исследование белков и нуклеиновых кислот. - Казань: Казанский государственный университет, 2006. — 157 с.

[2] G. Suzuki, N. Shimazu, M. Tanaka. A yeast prion, Mod5, promotes acquired drug resistance and cell survival under environmental stress // *Science* 336 (6079). 2012. P.355–359.

[3] S.Yusa, J. B. Oliveira-Martins, Y. Sugita-Konishi, Y. Kikuchi. Cellular prion protein: from physiology to pathology // *Viruses*. Т. 4., no.11. 2012. P. 3109—3131

Молекулярное типирование бактерий рода *Streptococcus*, выделенных в различных провинциях Вьетнама

Колмогоров Ф.С.¹, Киреева А.Г.²

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² ФГБНУ «ИЭМ», Санкт-Петербург, 197376, Академика Павлова, 12

эл. почта: kol2756@yandex.ru

Инфекции, вызываемые инвазивными бактериями, являются большой проблемой для здравоохранения стран с тропическим климатом, поскольку сопровождающие их заболевания, как правило, тяжело переносятся больными, и, в особенности, детьми [1]. В работе было проведено комплексное типирование бактерий рода *Streptococcus* различных серогрупп, выделенных в провинциях Вьетнама у детей школьного возраста.

Выделенные микроорганизмы были охарактеризованы по фенотипическим, экологическим, филогенетическим и медицинским признакам. Представлена классификация стрептококковых болезней по эколого-эпидемиологическому критерию и территориальной распространенности. Кратко охарактеризована микробиология, молекулярная биология, генетика одного из основных возбудителей заболеваний человека – *Streptococcus pyogenes*.

В собранных образцах был обнаружен 41 штамм *Streptococcus pyogenes*, среди которых были выявлены 10 групп близкородственных штаммов стрептококков с идентичными паттернами PFGE (pulsed field gel electrophoresis).

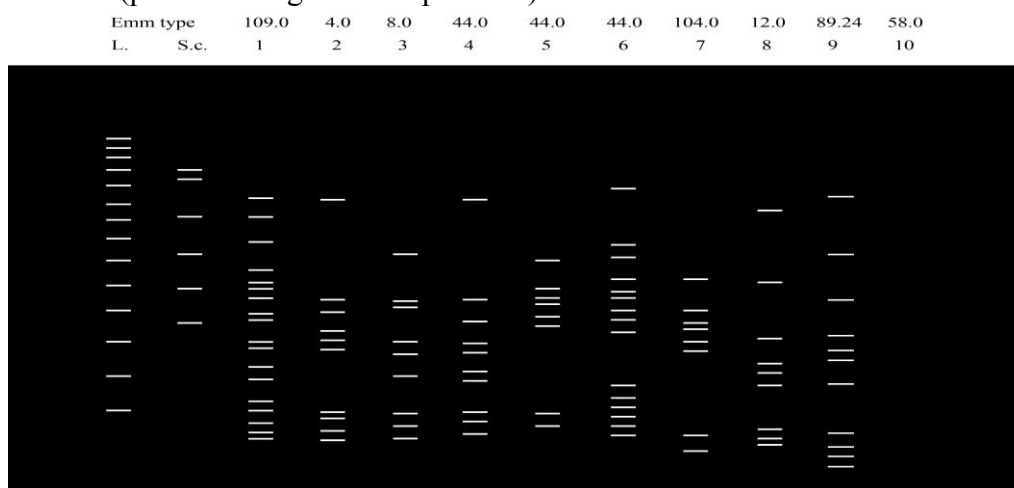


Рисунок – *Sma*I рестрикционные паттерны PFGE хромосомной ДНК штаммов *S. ruogenes* различных *emt* типов, выделенных во Вьетнаме

PFGE, метод электрофореза в пульсирующем электрическом поле, позволяет визуализировать паттерны, состоящие из небольшого числа рестрикционных фрагментов ДНК [2]. Полученные для разных штаммов паттерны удобно сравнивать между собой, оценивая схожесть картин распределения рестрикционных фрагментов. Применение для анализа штаммов PFGE наряду с базовыми методами дифференцировки микроорганизмов, позволило не только охарактеризовать штаммы, но и дифференцировать их на отдельные генетические подвиды, что сделало возможным внутривидовую дифференцировку штаммов стрептококков различных видов.

Литература

- [1] Carapetis J. The global burden of group A streptococcal infections. / J. Carapetis, A. Steer, E. Mulholland, M. Weber. The Lancet Infectious Diseases, 2005. – p. 685–694.
- [2] Ряпис Л.А. Пульс-электрофорез стрептококков серогруппы А, изолированных в Москве / Л.А. Ряпис, Н.И. Брико, Н.Ф. Дмитриева, А.С. Ещина, А.В. Пронский, В.И. Соболев, Н.Н.Филатов, Н.Я. Салова, Е.В. Сизых // *Журн.микробиол.*, 2006. – №7. – с.33-37.

Структурные особенности и спектральные свойства оксидов и твердых растворов на их основе в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных методом растворного горения

Никитина Е.А.¹, Изотова С.Г.²

¹ Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина. Дизайн. Технология. Искусство (МГУДТ), Москва, 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1; 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская д. 1

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: foxlizan@yandex.ru

Метод растворного горения успешно используется в синтезе наноструктурированных неорганических материалов, в том числе, оксидов металлов[1,2]. Интенсивное газовыделение, сопровождающее процесс горения водных растворов органического топлива и солей металлов, способствует быстрому получению нанокристаллических порошков материалов, обладающих высокой чистотой, однородностью, сравнительно узким распределением частиц по размерам и высокой площадью поверхности за счет высокой пористости. Использование этого метода для синтеза наноматериалов в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляется перспективным в связи с возможным применением материалов в качестве красящего пигмента, а также катализаторов дегидрирования и дегидратации.

До сих пор малоизученным остается влияние природы топлива и состава исходной реакционной смеси на спектральные характеристики твердых растворов, формирующихся в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В связи с этим целью данной работы было изучение влияния предыстории (исходных условий синтеза, состава реагентов, природы топлива и соотношения топливо/нитрат (Т/Н)) на ИК спектры оксидов хрома и железа и твердых растворов на их основе, получаемых методом растворного горения.

Синтез наноматериалов проводили из растворов нитратов хрома(III) и железа (III) и их эквимольной смеси в зависимости от природы топлива. В качестве топлива (Т) использовали мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Соотношение Т/Н варьировали от 0,1 до 1,4. ИК спектры синтезированных образцов снимали в таблетках KBr на спектрофотометре Shimadzu IR-Tracer 100, позволяющем увеличить спектральный диапазон волновых чисел от 350-4000 cm^{-1}). Для всех образцов выполнен элементный анализ (EDX-8000), измерены рентгеновские дифрактограммы (Rigaku SmartLab 3), некоторые образцы дополнительно подвергнуты термическому анализу: ДТА, ТГА, ДТГА (DTG-60A).

В качестве примера на рисунке представлены спектры оксида хрома, синтезированного методом растворного горения с различными видами топлива в зависимости от соотношения Т/Н.

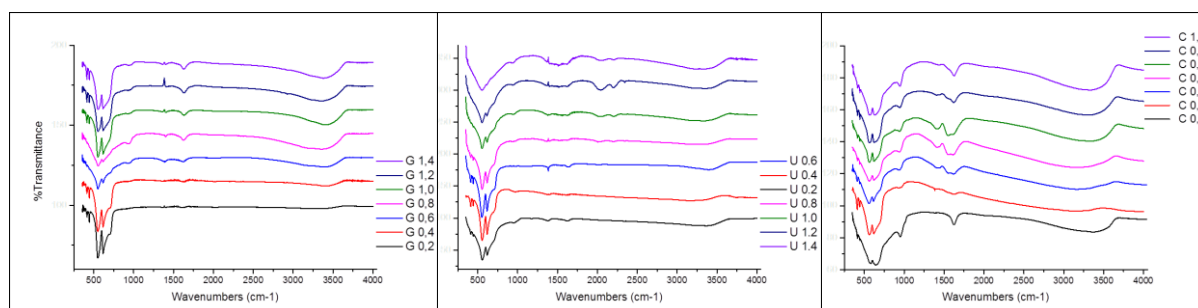


Рисунок – ИК спектры Cr_2O_3 , синтезированного методом растворного горения с глицином (G), мочевиной (U), лимонной кислотой (C). Цифры на кривых - соотношение Т/Н.

В ИК спектрах образцов обнаружены полосы 411-415, 444-445, 552-579, 616-622 cm^{-1} , характерные для гексагонально-ромбоэдрических структур, кристаллизующихся в про-

пространственной группе $D_{3d}^6 = R3c$, что подтверждает формирование структуры эсколаита, появление полос 393, 425, 447-453, 546-567, 688-694 см^{-1} отнесено к гематиту и маггемиту, кристаллизующихся в той же пространственной группе. Формированию структуры хромита могут быть приписаны полосы при 491-493, 600-604 см^{-1} .

Отнесение пиков не противоречит данным рентгенофазового анализа, согласно которым модификация синтезированного Cr_2O_3 соответствует эсколаиту, Fe_2O_3 – гематиту и маггемиту (в зависимости от условий получения). Размеры кристаллитов лежат в диапазоне от 13 до 41 нм в незначительной зависимости от вида топлива и соотношения Т/Н.

Уширение и размывание полос в низкочастотной области спектра, по всей видимости, является следствием различающегося характера межчастичных взаимодействий в зависимости от природы топлива, возможно, вследствие формирования аморфной фазы наряду с кристаллической.

При недостатке топлива в соотношении Т/Н в ИК спектрах продуктов появляются пики непрореагировавших нитратов, при избытке топлива – полосы вследствие возможной адсорбции на поверхности образцов газообразных продуктов горения. Природа адсорбируемых веществ существенным образом зависит от вида топлива. Следует отметить перераспределение интенсивности пиков, отвечающих адсорбированным фрагментам, для продуктов реакции горения с избытком лимонной кислоты в зависимости от соотношения С/Н (лимонная кислота/нитрат), свидетельствующее об изменении соотношения и природы газообразных продуктов реакции. Кроме того, наличие в спектрах расщепления валентного ассиметричного колебания COO -фрагмента позволяет предположить возможность частичного комплексообразования через COO -связи.

Термический анализ синтезированных образцов свидетельствует о наличии экзотермических пиков в диапазоне 200-500°C, интенсивность которых также зависит как от природы топлива, так и от увеличения его в соотношении Т/Н. Часть пиков сопровождается потерей массы ≈ 4 -10%. По всей видимости, в данном интервале температур протекают процессы десорбции с поверхности оксидных порошков адсорбированных продуктов горения, что не противоречит предположениям, сделанные при расшифровке ИК спектров.

Таким образом, анализ ИК спектров свидетельствует об определяющей роли природы топлива на поверхностные характеристики формируемых оксидных наноматериалов в системе Cr_2O_3 - Fe_2O_3 .

Литература

- [1] Шуваева М.А., Литвак Г.С., Варнек В.А., Бухтиярова Г.А. // *Кинетика и катализ*, 2009, т. 50, № 6, с. 910-913
- [2] Лю Х., Сю Ч., Чжэн Л., Хэ К., Ли М.// *Новые огнеупоры*, 2015, т. 7, с. 10-16.

Особенности формирования наноразмерных частиц феррита кобальта в условиях мягкой химии

Барашок К. И.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Профессора Попова, 5

эл. почта: kseniia_barashok@mail.ru

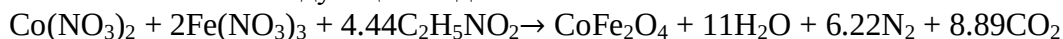
Ферромагнитные частицы имеют широкие области применения. В медицине они могут использоваться для направленной доставки лекарств [1]. Биосовместимые магнитные частицы используются в качестве контрастного вещества для МРТ [2], также они применяются для магнитной сепарации клеток [3].

Ферромагнетики также получили широкое распространение в технике, в частности, в электронике. Они используются при создании постоянных магнитов, индуктивных элементов, в магнитных запоминающих устройствах.

Среди ферритов, CoFe_2O_4 привлекает внимание большой температурой Кюри, высокой эффективной анизотропией и умеренной намагниченностью насыщения.

В связи с тем, что мелкокристаллическая структура является одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства ферритов, в том числе и магнитные, представляет интерес исследование процессов формирования такого рода соединений в условиях «мягкой химии».

В качестве одного из основных методов получения наноразмерных частиц феррита кобальта в работе использовался метод глицин-нитратного горения, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция между глицином, который в данном случае выступает в роли органического топлива, и нитрат-группами солей металлов, являющимися окислителем. Окислительно-восстановительная реакция получения феррита кобальта может быть записана в следующем виде:



Проведено исследование влияние соотношения (Gly/NO_3^-) на процесс формирования наночастиц феррита кобальта.

Также в работе проведено исследование влияние на процесс формирования наночастиц CoFe_2O_4 параметров гидро- и термообработки.

Литература

- [1] Nowicka A.M., Kowalczyk A., Jarzebinska A., Doonten M., Kryszinski P., Stojek Z. (2013, March 11) Progress in Targeting Tumor Cells by Using Drug-Magnetic Nanoparticles Conjugate // *Biomacromolecules*. 2013. 14. 828-833.
- [2] Hilger I., Kaiser W.A. Iron oxide-based nanostructures for MRI and magnetic hyperthermia // *Nanomedicine*, 2012. 7[9]. 1443-1459.
- [3] Nam. J., Huang. H., Lim. H., Lim. C., Shin S. Magnetic Separation of Malaria-Infected Red Blood Cells in Various Developmental Stages // *Analytical Chemistry*. 2013. 85. 7316-7323.

Авторский указатель

А

Адушева И.А., 14
Азарцова В.В., 43
Акбаева Д.Н., 38, 60
Алексеев Р.О., 53
Аликин М.Б., 36
Аликина Ю.А., 52
Алферова Д.А., 26

Б

Бакирова Б.С., 38, 60
Барашок К. И, 74
Бачина А.К., 46
Белорукова Т.С., 58
Березовский А.В., 20
Беспалова П.Г., 56
Богачев Н.А., 32
Боголюбов А.В., 18
Богомазова Н.В., 57
Болотникова Т.А., 70
Бразовская Е.Ю., 52

В

Виноходов Д.О., 70

Г

Галковский Т.В., 57
Головач Р.В., 54
Голубева О.Ю., 52

Д

Дворко И.М., 36
Дидейкин А.Т., 41
Дятлова Е.М., 54

Е

Ежов И.С., 21
Ермаков И.А., 41

Ж

Жадовский И. Т., 29

З

Зарифова А.Р., 62

И

Иванов В.А., 46
Изотова С.Г., 72
Ильина А.П., 24

К

Кадиркулова Г.А., 38, 60
Калимуллина Э.М., 61
Кам Тхань Шон, 66
Киреева А.Г., 71
Кириленко Д.А., 41
Козлова А.П., 69
Колмогоров Ф.С., 71
Комаренко А.Н., 57
Кондратьева А.С., 56
Кондрашкова И.С., 44
Костромитина Е.С., 27
Курина А.И., 17

Л

Лизандер В.Р., 33
Литосов Г.Э., 36
Ложкина Д. А., 22
Ломакин М.С., 49
Лотарев С.В., 17
Лукьянчикова О.Р., 50

М

Мазин Е.В., 21
Михайленко Н.Ю., 16
Михайлова Е.В., 37
Мишин М.В., 56
Муравьева Д.В., 41
Мураховская Н.В., 55

Н

Навоян А.С., 29
Никитина Е.А., 72
Новгородцева А.В., 55
Новичков В.А., 51
Ноговицин И.В., 47

О

Озерова Ю.Э., 37

П

Панфилов Д.А., 36
Парамохина Т.А., 59
Петренко В.В., 64
Подвязников М.Л., 30, 59
Подшивалина Д.А., 35
Понин Д.А., 55
Попков В.И., 46
Проскурина О.В., 7, 47, 51
Пушихина О.С., 32

Р

Румянцев А.М., 21

С

Савинков В.И., 53
Сагдиев В.Н., 27
Самонин В.В., 30, 59
Сафарова И.В., 61
Свинолупова А.С., 49
Сейлханова Г.А., 20, 38, 60
Семенов К.Н., 64, 65
Семенюк И.В., 64, 65
Сергеев В.В., 26
Сигаев В.Н., 17, 53
Скворцов М.В., 16
Скрипкин М.Ю., 32
Спирidonova Е.А., 30, 59
Стефановский С.В., 16

Т

Терёхина А.А., 35
Толмачев М.В., 32
Трофимук А.Д., 14
Тугова Е.А., 14

У

Усипбекова Е.Ж., 20

Ф

Федотов С.С., 17

Х

Хорт А.А., 54
Хрущева С.И., 36

Ц

Целиков В.В., 29

Ч

Чарыков Н.А., 64, 65
Черемисина О.В., 26, 27
Черепкова И.А., 21

Ш

Шавкунов С.П., 22
Швидченко А.В., 41

Я

Яковлева А.В., 30



Научное издание

**Сборник тезисов
VI Межвузовского конкурса-конференции
научных работ студентов (с международным участием)
имени А.А. Яковкина
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»,
21 ноября 2017 года,
г. Санкт-Петербург**

Научный редактор

заведующий кафедрой, к.х.н., доцент Изотова Светлана Георгиевна

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60/90 1/16
Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26